

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ**

**Часть 4. Получение полимеров методом
поликонденсации**

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 678.55(075.8)

ББК 24.54

P58

Ровкина Н.М.

P58

Лабораторный практикум по химии и технологии полимеров. Часть IV. Получение полимеров методом поликонденсации: учебное пособие / Н.М. Ровкина, А.А. Ляпков; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 3 с.

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ проводимых в рамках читаемых курсов «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». В четвертой части пособия приведены основные методики получения полимерных материалов методом поликонденсации.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» направления 240100 «Химическая технология и биотехнология», может быть полезно магистрантам и аспирантам вузов, студентам техникумов, специализирующимся в области получения и переработки полимеров.

УДК 678.55(075.8)

ББК 24.54

Рецензенты

Кандидат химических наук
заместитель директора ИХН СО РАН

А.В. Борило

Кандидат технических наук
ведущий инженер отдела гл. технолога ЗАО «Сибкабель»

Л.Н. Бочкарева

© ГОУ ВПО НИ ТПУ, 2011

© Ровкина Н.М., Ляпков А.А., 2011

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2011

Оглавление

Оглавление	2
Введение	4
Часть 1. Получение сложных полиэфиров	6
1.1. Выбор условий для синтеза сложных полиэфиров	12
1.2. Методы получения сложных полиэфиров	20
Часть 2. Получение полиамидов	47
2.1. Получение полиамидов методом равновесной поликонденсации	48
2.2. Получение полиамидов методом неравновесной поликонденсации	53
Часть 3. Получение полиуретанов.....	57
3.1. Полиуретаны из алкиленгликолей и диизоцианатов.....	59
3.2. Получение пенополиуретанов.....	60
3.3. Получение полиуретанов карбазольного ряда.....	66
Часть 4. Получение эпоксидных смол.....	69
4.1. Получение эпоксидных смол поликонденсацией эпихлоргидрина с бифункциональными фенолами	73
4.2. Получение эпоксидных смол на основе гликолей.....	78
4.3. Получение эпоксидной смолы из анилина	81
4.4. Полиэпоксидные смолы.....	81
4.5. Количественное определение эпоксидных групп	86
4.6. Отверждение эпоксидных смол	93
Часть 5. Фенолоальдегидные смолы и полимерные композиционные материалы на их основе	128
5.1. Состояние и перспективы развития производства фенолоальдегидных смол и материалов	128
5.2. Основные представления о полимерных композиционных материалах	135
5.3. Теоретические основы образования и отверждения фенолоальдегидных смол.....	144
5.4. Получение фенолоальдегидных смол в лабораторных условиях.....	161
5.5. Полимерные материалы на основе фенолоальдегидных смол.....	176
Глава 6. Аминоальдегидные смолы и композиционные материалы на их основе .	226
6.1. Теоретические особенности образования и отверждения аминоальдегидных смол.....	227
6.2. Получение аминоальдегидных смол и полимерных материалов на их основе в лабораторных условиях	253
Заключение	295
Литература	296

Введение

Достижения современной полимерной химии во многом определяются интенсивным развитием области поликонденсации — важнейшего метода синтеза высокомолекулярных соединений. Поликонденсация получила всестороннее развитие как с позиций познания общих закономерностей образования полимеров, так и для синтеза огромного числа полимеров различных типов и оформилась в самостоятельный большой и важный раздел химии высокомолекулярных соединений.

Поликонденсация открывает широчайшие синтетические возможности направленного конструирования полимерной цепи, получения полимеров разнообразного химического строения и, следовательно, с большим разнообразием свойств, в том числе с высокой тепло- и термостойкостью, электропроводностью, хорошими электроизоляционными свойствами, физико-механическими показателями и др.

Многие из этих полимеров производятся в промышленном или опытном масштабе и находят себе широкое применение. Без них не был бы возможен прогресс во многих областях современного быта и техники.

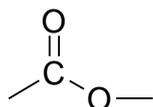
Поликонденсационные полимеры получают реакцией поликонденсации двух или нескольких мономеров. При этой реакции наряду с основным продуктом — полимером — образуются побочные низкомолекулярные соединения (вода, спирты, хлористый водород и др.). Масса получаемого полимера меньше массы исходных веществ, а его химический состав отличается от химического состава исходных продуктов поликонденсации. В отличие от полимеризации поликонденсация происходит только между веществами, содержащими функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные и др.). Поликонденсацией получают полиэфирные, полиамидные, фенолоальдегидные, эпоксидные, кремнийорганические и другие полимеры.

В зависимости от особенностей проведения реакции поликонденсации могут быть получены полимеры как с линейной, так и с простран-

ственной или сетчатой структурой молекул. При поликонденсации происходит выделение низкомолекулярных побочных продуктов, которые не всегда могут быть полностью удалены из полимера. Поэтому диэлектрические характеристики поликонденсационных полимеров несколько ниже, чем у получаемых с помощью полимеризации. Однако поликонденсационные полимеры могут быть получены с рядом ценных свойств, обуславливающих их широкое применение для материалов, применяемых в электротехнических целях. Так, линейные поликонденсационные полимеры имеют высокую прочность и большое удлинение при разрыве. Многие из них способны вытягиваться в тонкие нити, из которых можно получать электроизоляционные ткани, пряжу. Некоторые полимеры применяются для изготовления пленочных материалов. В отличие от линейных поликонденсационных материалов, которым присущи свойства термопластичных материалов, продукты, являющиеся в своей конечной стадии терморезактивными, широко применяются как связующее в пластмассах, в качестве лаковой основы и в производстве слоистых пластиков.

Часть 1. Получение сложных полиэфиров

Образование сложных полиэфиров представляет собой типичный процесс равновесной (обратимой) поликонденсации, сопровождающийся образованием в основной полимерной цепи характерной сложноэфирной группировки



Сложные полиэфиры могут быть получены в результате поликонденсации ди- или полифункциональных карбоновых кислот с ди- или полифункциональными спиртами. Как карбоновые кислоты (карбоксилсодержащее сырьё), так и спирты (гидроксилсодержащее сырьё) могут иметь различное строение: они могут иметь разную длину углеводородной цепи, быть линейными и разветвленными, быть алифатическими, ароматическими или алициклическими, быть предельными и непредельными. Вместо карбоновых кислот в качестве карбоксилсодержащего сырья могут применяться ангидриды карбоновых кислот, хлорангидриды кислот, низкомолекулярные сложные эфиры карбоновых кислот.

В ближайшие 10 лет ожидается прирост мощностей и производства всех видов полиэфирных материалов, причем наиболее высокие темпы прогнозируются для полиэфирных (ПЭФ) волокон – около 2 млн т/год (рис. 1).

Перспективный анализ спроса и предложения на основные виды сырья и ПЭФ материалы предполагает до 2014 г. заметные колебания в уровне загрузки мощностей, особенно в период 2004–2007 гг. После 2008 г. эти уровни относительно стабилизируются. Для сырьевых продуктов загрузка мировых мощностей составит 85...95 %. Причем максимальной она прогнозируется для терефталевой кислоты (ТФК) и минимальной – для демиталтерафталата (ДМТ).

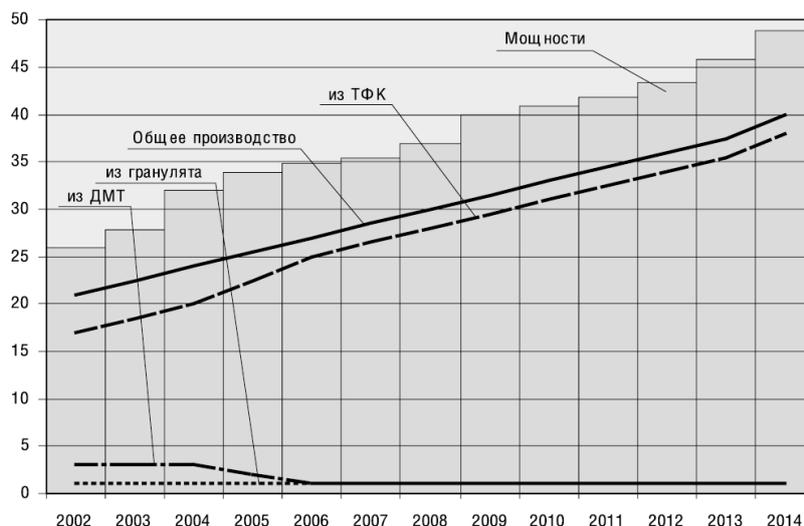


Рис. 1. Мировое производство полиэфиров для волокон и нитей, млн т

В то же время для продуктов переработки полиэтилентерефталата (ПЭТФ) этот диапазон немного шире (рис. 2) – до 87 % для штапельного волокна (ШВ) (на графике КН – комплексные нити). Наблюдаемое снижение уровня загрузки мощностей в период 2004...2007 гг., вероятно, связано с ростом цен на нефть и нефтехимическое сырье, с дефицитом параксилола, ТФК и моноэтиленгликоля (МЭГ), а также планируемым строительством новых предприятий. Сравнительно устойчивая загрузка мощностей до 2014 г. сохранится для ПЭФ волокон и нитей, в отличие других сегментов рынка, где намечается спад.

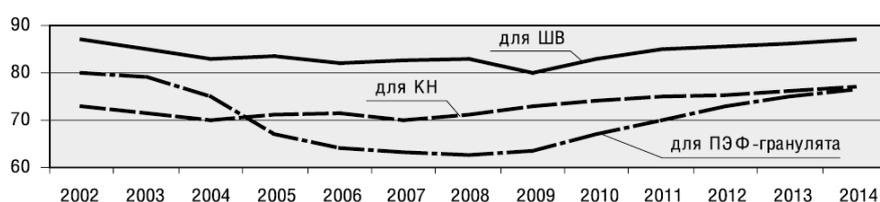


Рис. 2. Загрузка мощностей производства исходного сырья для производства волокон, %

КНР в настоящее время безусловно лидирует на рынке полиэфиров (табл. 1). К 2007 г. производство всех видов ПЭФ составит здесь около 17 млн т/год. Только на установках с единичной производитель-

ностью менее 300 тыс. т/год планируется увеличить рост мощностей в 2 раза!

Таблица 1

Структура мирового производства ПЭФ в 2003 г.

Регионы	Объем, млн т	Доля, %
Америка	6,25	15
Европа	4	9,5
Африка/Средний Восток	1,02	2,5
Азия/Дальний Восток	24,54	73
В том числе		
Китай	10,02	41
Индонезия/Пакистан	2,19	9
Япония	1,4	6
Корея/Тайвань	7,23	29
Остальные	3,7	15
Всего	35,81	100

В мировой структуре фабричного потребления преобладают ПЭФ волокна и хлопок (табл. 2). Кстати, ни того, ни другого в России практически нет. С ними отечественная текстильная промышленность на коротке знакома лишь благодаря импортным поставкам. Как видим, ПЭФ волокно, сохраняя твердые позиции лидера, является единственным волокном с растущей долей потребления, чем оказывает наибольшее влияние на развитие и потенциал смежных отраслей.

Таблица 2

Динамика потребления текстильного сырья в мире, %

Виды волокон	Годы			
	2000	2003	2004	2005
Шерсть	2,7	2,1	2,1	2,1
Хлопок	36,7	36,1	35,5	34,7
Химические волокна, в т. ч.	60,6	61,7	66,9	67,4
Целлюлозные	5,2	4,8	4,6	4,3
Синтетические, в т. ч.	55,4	56,9	62,3	63,1
Полиакрилонитрильные (ПАН)	4,9	4,6	4,5	4,4
Полиамидные (ПА)	7,6	6,6	6,5	6,2
Полиэфирные (ПЭФ)	35,5	38,7	39,7	41,2
Полипропиленовые (ПП)	7,4	7	7	7

Темпы увеличения спроса на химические волокна в КНР впечатляют: в 2003 г. – на 7,8 %; в 2004 г. – на 9,4 %; в 2005г. – ожидается рост на 7 %. По сравнению с 2004 г. потребление полиэфирных волокон к 2010 г. в Китае планируется увеличить на 58 % (для сравнения, хлопковых – на 12 %). Растущий спрос на ПЭФ волокна в Китае сопровождается интенсивным вводом новых мощностей, которые к 2010 г. должны увеличиться по сравнению с 2000 г. в 3,7 раза. В Европе за этот же период объем потребления перечисленных здесь видов волокон практически не изменится.

Как уже неоднократно отмечалось, рост производства, потребления и новых мощностей ПЭФ волокон и нитей идет в мире темпами, опережающими прогнозы; эта тенденция сохранится и в ближайшие 5...6 лет (Рис. 3).

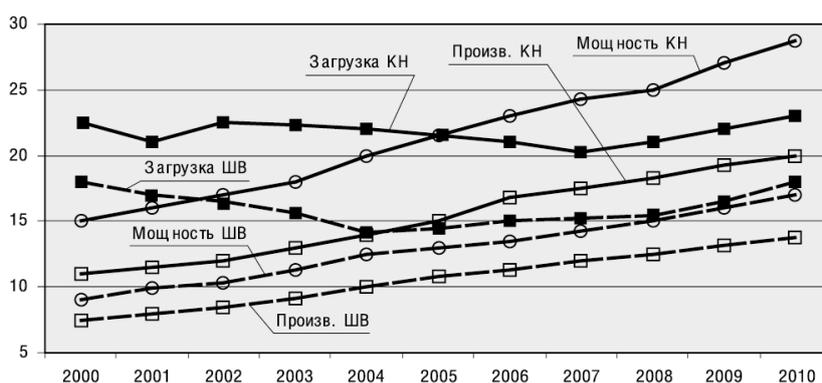


Рис. 3. Динамика мирового рынка ПЭФ комплексных нитей (КН) и штапельных волокон (ШВ), млн т

Наибольшим спросом будут пользоваться ПЭФ комплексные нити: их ежегодный прирост в 2004...2010 гг. составит 6 %. Немного меньшим ожидается прирост спроса на штапельное волокно – 5 % в год. В Китае эти показатели составят соответственно 8,1 и 7 %, а в Европе – 1,5 и 0,8 %.

Отдельную группу составляют сложные полиэфиры содержащие активные гидроксильные группы, называемые обычно «полиолами» и применяемые в качестве базового сырья в производстве пенополиуретанов, полиуретанов, эпоксидных смол, смол для производства лаков

и красок. Крупнейший потребитель полиолов на основе сложных полиэфиров – это производство пенополиуретанов, полиуретанов и изделий на их основе.

Мировое производство полиуретанов в 2002 г. составило 9,47 млн тонн при этом на долю Восточной Европы, включая страны СНГ, пришлось только 275 тыс. тонн, что примерно соответствует потреблению полиуретанов, такой страной, как Великобритания (305 тыс. тонн в год).

В настоящее время в мировом полиуретановом производстве используется 4 млн т полиолов из которых около 600 тыс. т приходится на полиолы на основе сложных полиэфиров, как алифатических так и ароматических. Несмотря на то что сложные полиэфиры составляют в мировом потреблении полиолов для полиуретанового сектора только 15...18 %, они широко используются для получения целого ряда полиуретановых продуктов с повышенными физическими свойствами, такими как прочность на растяжение, сопротивление износу, термическая стойкость. Они нашли применение там, где такие характеристики очень важны – это производство эластомеров, эластичных пен, покрытий, искусственной кожи, клеев и герметиков (табл. 3). При чем получение целого ряда полиуретановых продуктов было бы невозможным без соответствующих сложных полиэфиров.

Таблица 3

Мировое потребление сложных полиэфиров различными секторами полиуретанового производства

Сектор полиуретанового производства	Доля в общем потреблении сложных полиэфиров, %
1. Эластомеры	43,0
2. Пенополиуретаны (жесткие, эластичные в т. ч. и формованные)	18,2
3. Покрытия	17,5
4. Искусственная кожа	12,6
5. Клеи и герметики	8,7

Ежегодный рост потребления сложных полиэфиров для производства полиуретанов за последние пять лет – 3...5 %. Источник – IAL Consultants.

Табл. 3 отражает глобальное распределение потребления сложных полиэфиров в производстве полиуретанов. Если рассматривать потребление по отдельным странам или регионам – это соотношение может существенно отличаться. Производство и использование тех или иных полиуретанов зависит от таких факторов, как уровень и направление развития экономики, требования национальных стандартов и т. д. Так в ЕС основным потребителем сложных полиэфиров является автомобилестроение и машиностроение, в Китае производство искусственных кож, в Юго-Восточной Азии производство обуви. В США 81 % потребляемых сложных полиэфиров используется для производства жестких пенополиуретанов, применяемых в качестве теплоизоляции трубопроводов, жилых зданий, промышленных объектов, танкеров и т. п. Причем для этих целей преимущественно используются ароматические полиэферы, а сэндвич-панели изготавливаются только на основе таких полиэфиров. Ароматические полиэферы позволяют получать более термо- и огнестойкие пенополиуретаны, получившие название «полиизоциануратов», и не применять при этом, не всегда безопасные антипирены. На сегодняшний день США являются несомненным лидером в производстве и применении ароматических полиэфиров и полиизоциануратов.

В странах ЕС в связи с ужесточением пожарных норм, решением о постепенном запрете целого ряда антипиренов, вспенивателей на базе негорючих фреонов, которые попали в разряд озоноразрушающих, применение пожароопасных вспенивателей (циклопентан, пропан-бутан) увеличился интерес и спрос на ароматические полиэферы. Только в Англии спрос на них возрос за прошлый год почти на 40 %. Исходя из этой тенденции американские фирмы увеличивают свое влияние на европейском континенте, так компания KoSa удвоила свои производственные мощности в Европе по выпуску ароматических полиэфиров, а компания Stepan Co построила и запускает в этом году новый завод мощностью около 40 тыс. т в год, с провозглашенной целью занять доминирующее положение на рынках ЕС и Восточной Европы. Особый интерес компания Stepan Co проявляет к рынку однокомпонентных мон-

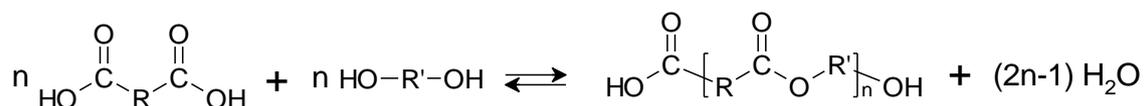
тажных пен, потребление которых в Европе достигло 100 млн баллонов в год.

Основным препятствием более широкого применения сложных полиэфиров является их относительно более высокая стоимость, которая полностью зависит от ситуации на рынке нефти. Поэтому во всем мире ведутся активные поиски альтернативных технологий

1.1. Выбор условий для синтеза сложных полиэфиров

Широкое распространение в промышленности получили гетероцепные сложные полиэфиры с алифатическим насыщенным или ненасыщенным звеном и полиэфиры с ароматическим звеном.

Схема образования сложного полиэфира в общем виде:



где R и R' – углеводородные радикалы карбоновой кислоты и спирта соответственно.

Как видим, в основе процесса лежит взаимодействие карбоксильных групп в карбоновой кислоте со спиртовыми группами спирта. Очевидно, в каждом конкретном случае процесс образования сложного полиэфира имеет свои особенности, а полученный полиэфир обладает вполне определенным комплексом свойств. В то же время существует ряд общих факторов, присущих данному процессу, и которые необходимо учитывать при синтезе полиэфиров.

1. Для получения полимера непременным условием является наличие не менее 2-х функциональных групп в молекулах исходных мономеров. Если оба мономера бифункциональны, то в результате поликонденсации образуется полиэфир линейного строения, например, из адипиновой кислоты и диэтиленгликоля:

$$f = \frac{6+6}{5} = \frac{12}{5} = 2,4;$$

тогда

$$P = \frac{2}{2,4} = 0,83.$$

Это значит, что процесс поликонденсации глицерина с адипиновой кислотой нельзя довести до полной завершенности, т. к. прежде начинается структурирование.

2. Вода или другой побочный продукт не остается инертным по отношению к полиэфиру. Они способны вызывать обратный процесс, например, гидролиз полиэфира. Это становится причиной обратимости процесса. Для того, чтобы сдвинуть равновесие процесса в сторону образования полиэфира (термодинамические соображения), ускорить процесс (кинетические соображения) и увеличить молекулярную массу полиэфира (соображения повышения качества полимера), необходимо удаление побочного продукта из реакционной смеси.

3. Известно, что образование сложных полиэфиров носит характер ступенчатой поликонденсации. Поэтому для достижения приемлемых завершенности процесса и молекулярной массы полиэфира необходимы значительные выдержки.

Средняя степень поликонденсации линейных полимеров, полученных из эквимолекулярных количеств компонентов, может быть выражена через степень завершенности реакции поликонденсации:

$$n = \frac{1}{1-P},$$

где n – степень поликонденсации; P – степень завершенности.

Тогда:

P	0	0,5	0,8	0,9	0,95	0,99	0,999
n	1	2	5	10	20	100	1000

Этим обусловлена большая продолжительность процессов получения сложных полиэфиров. Однако, исходя из ступенчатого же харак-

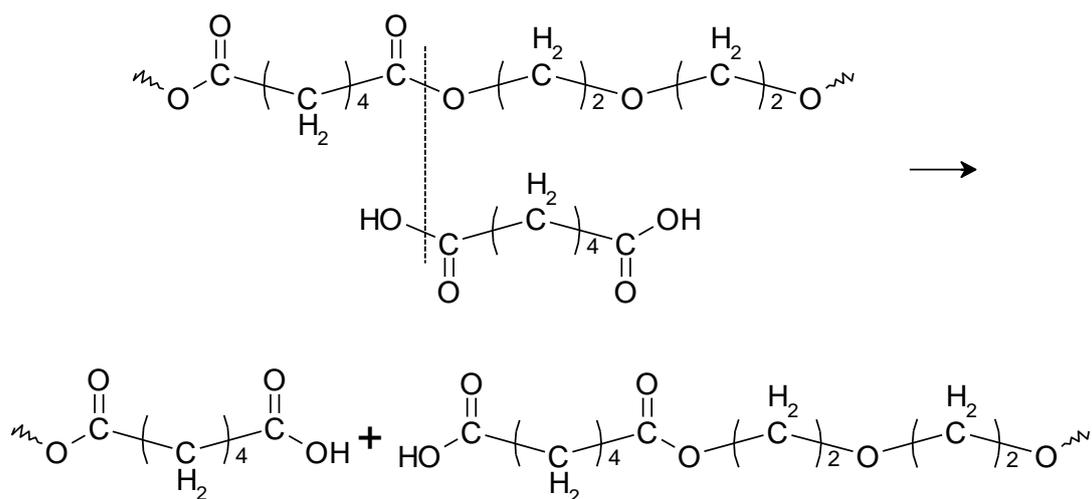
тера процесса, появляется возможность прерывать его на любой стадии, а затем продолжить, создав подходящие условия.

4. При синтезе сложных полиэфиров необходимо стремиться к эквимольному состоянию реагентов. Избыток любого из мономеров приведет к более быстрому расходованию мономера, взятого в недостатке, что повлечет за собой остановку роста полимерной цепи и, как следствие, снижение молекулярной массы полимера. Коршак В.В. и Рафиков С.Р. вывели формулу для теоретического подсчета молекулярной массы полимера в зависимости от мольного процента избытка одного из реагирующих мономеров:

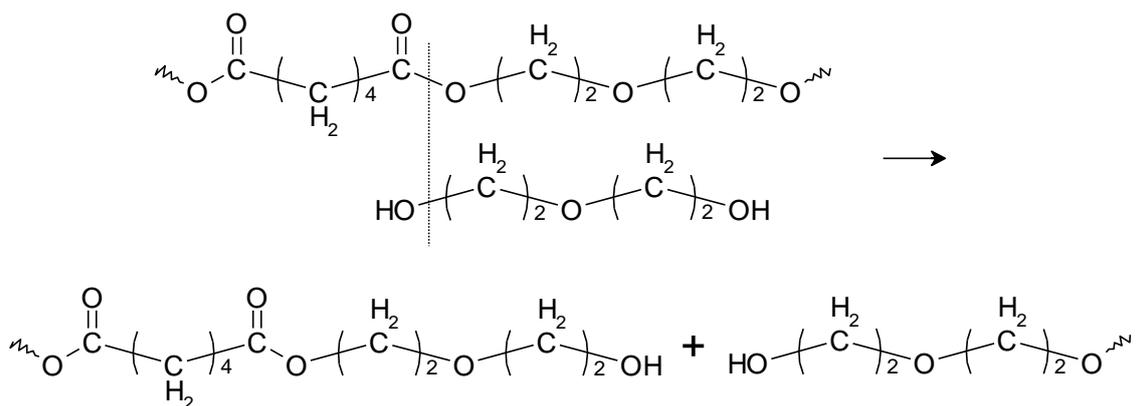
$$M = \frac{100}{q}(Ma + Mb + 2z) + Ma,$$

где M – молекулярная масса полимера, полученного при избытке одного из мономеров; q – мольный процент избытка мономера; Ma – молекулярная масса мономера, взятого в избытке; Mb – молекулярная масса другого мономера; z – молекулярная масса выделяющегося низкомолекулярного продукта.

Избыток одного из мономеров нежелателен также потому, что наряду с процессом поликонденсации, этот мономер способен участвовать в побочном процессе – химической деструкции полученного полимера. Например, при избытке карбоновой кислоты будет иметь место деструкция полиэфира посредством ацидолиза:



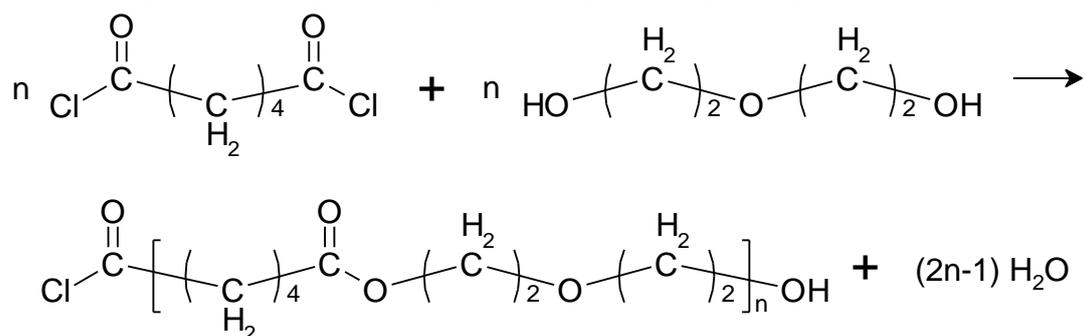
а при избытке спирта – деструкция посредством алкоголиза:



5. Для начала процесса поликонденсации необходим подвод значительных энергий извне. Поэтому процесс получения сложных полиэфиров, особенно когда процесс проводят в расплаве, требует нагрева реакционной массы до высоких температур. При таких температурах возрастает вероятность процессов окисления, способствующих потемнению полиэфиров. Для предотвращения этого нежелательного явления синтез сложных полиэфиров целесообразно проводить в инертной среде (азот, аргон).

6. Ускорению процесса способствует также высокая чистота исходных мономеров и катализ.

7. Возможно получение сложных полиэфиров в неравновесном процессе поликонденсации ди(поли)хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами на границе раздела фаз, например, по схеме:



Выделяющийся хлористый водород в этом процессе химически связывается введенными в реакционную систему основаниями и выводится из зоны реакции.

По мере протекания процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и гликолей кислотное число реакционной смеси падает, а коли-

чество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и изменение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Кислотное число определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной смеси (0,3...0,4 г), растворенной в 15 мл спирто-бензольной смеси (1:1), 0,1 Н спиртовым раствором гидроксида калия.

Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярного веса:

$$KЧ_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}},$$

где M_{Σ} – суммарный молекулярный вес исходной смеси.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь прибором для поликонденсации, снабженным ловушкой Дина-Старка. Такой прибор для поликонденсации представлен на рис. 4.

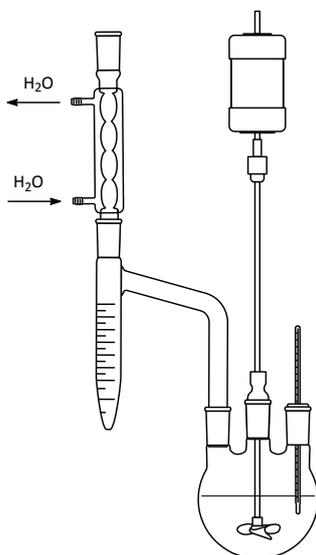


Рис. 4. Прибор для поликонденсации

Если вода не улавливается, то количество ее можно рассчитать, зная теоретическое кислотное число – $KЧ_{теор}$ и кислотное число полученного полиэфира – $KЧ_{ПЭ}$.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль ангидрида дикарбоновой кислоты, вступившего в реакцию поликонденсации, выделяется 1 моль воды, а на 1 моль дикарбоновой кислоты выделяется 2 моль воды. Тогда количество воды x , выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($KЧ_{ПЭ}$), будет равно:

$$x = \left(1 - \frac{KЧ_{ПЭ}}{KЧ_{теор}}\right) \cdot 18 \cdot n;$$
$$x = \left(1 - \frac{KЧ_{ПЭ}}{KЧ_{теор}}\right) \cdot 18 \cdot 2 \cdot m,$$

где n – число молей ангидрида дикарбоновой кислоты; m – число молей дикарбоновой кислоты.

Выход полиэфира (N) можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды измеряют или рассчитывают).

Пример 1

Для реакционной смеси, состоящей из 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль фталевого ангидрида и 0,6 моль малеинового ангидрида, определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($KЧ_{ПЭ} = 140$).

Решение:

$$M_{\Sigma} = 62 + 148 \cdot 0,4 + 98 \cdot 0,6 = 180 \text{ г};$$

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{180} = 625;$$

$$x = \left(1 - \frac{140}{625}\right) \cdot 18 \cdot 1 = 14 \text{ г};$$

$$N = 180 - 14 = 166 \text{ г}.$$

Пример 2

Для реакционной смеси, состоящей из 1 моль этиленгликоля, 0,4 моль малеинового ангидрида, 0,3 моль фталевого ангидрида и 0,3 моль адипиновой кислоты, определить суммарный молекулярный вес и теоретическое кислотное число этой смеси. Рассчитать количество выделившейся воды и выход полиэфира ($KЧ_{пэф} = 140$).

Решение:

$$M_{\Sigma} = 62 + 98 \cdot 0,4 + 148 \cdot 0,3 + 146 \cdot 0,3 = 189,4 \text{ г}$$

$$KЧ_{теор} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{189,4} = 596$$

При полном завершении реакции поликонденсации должно выделяться воды:

$$0,4 \cdot 1 + 0,3 \cdot 1 + 0,3 \cdot 2 = 1,3 \text{ моль воды};$$

$$x = \left(1 - \frac{140}{596}\right) \cdot 18 \cdot 1,3 = 17,9 \text{ г};$$

$$N = 189,4 - 17,9 = 171,5 \text{ г}.$$

При расчете $KЧ_{теор}$ в знаменатель следует ставить суммарный молекулярный вес реакционной смеси, соответствующий рецептуре, в которую входит 1 моль кислотных реагентов. Если в знаменатель ставится суммарный молекулярный вес загружаемой реакционной смеси, в который содержание кислотных реагентов больше или меньше, чем 1 моль, то в числитель следует ввести соответствующий коэффициент. Так, если загружается в сумме 1,5 моль кислотных реагентов, то в числитель следует ввести коэффициент 1,5; если загружается 0,35 моль – 0,35.

Так как поликонденсация проводится при высокой температуре, возможны потери гликоля (особенно в случае синтеза с подачей инертного газа). Поэтому в реакционную смесь гликоль следует вводить с некоторым избытком.

Поликонденсацию лучше проводить в атмосфере азота или углекислого газа в приборе, представленном на рис. 5. Поликонденсацию в расплаве можно проводить в приборе, представленном на рис. 6.

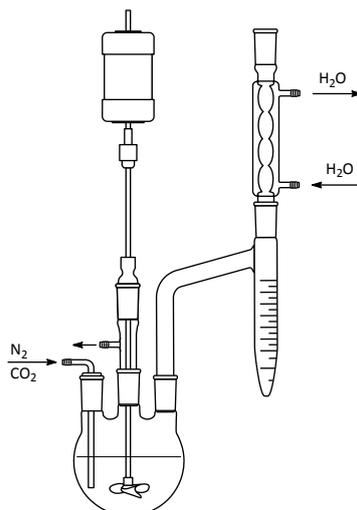


Рис. 5. Прибор для поликонденсации в токе инертного газа

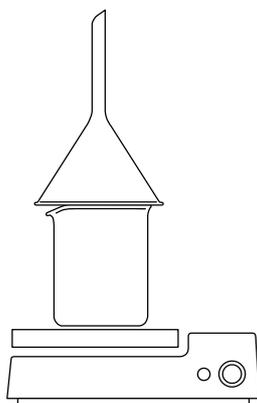


Рис. 6. Прибор для поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином

1.2. Методы получения сложных полиэфиров

Исходные реагенты

А	дипиновая кислота	($\rho = 1136 \text{ кг/м}^3$; $M = 146$; $T_{\text{пл.}} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Себациновая кислота	($\rho = 1207 \text{ кг/м}^3$; $M = 203$; $T_{\text{пл.}} = 134,6 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Этиленгликоль	($\rho = 1115,5 \text{ кг/м}^3$; $M = 62$; $T_{\text{кип.}} = 197,85 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Фталевый ангидрид	($\rho = 1527 \text{ кг/м}^3$; $M = 148$; $T_{\text{пл.}} = 131,6 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Малеиновый ангидрид	($\rho = 1480 \text{ кг/м}^3$; $M = 98$; $T_{\text{пл.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Глицерин	($\rho = 1260,4 \text{ кг/м}^3$; $M = 92$; $T_{\text{кип.}} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Диэтиленгликоль	($\rho = 1117,7 \text{ кг/м}^3$; $M = 106$; $T_{\text{кип.}} = 244,88 \text{ }^\circ\text{C}$)
Пентаэритрит	($\rho = 1397 \text{ кг/м}^3$; $M = 136$; $T_{\text{пл.}} = 263 \text{ }^\circ\text{C}$)	

Лимонная кислота ($\rho = 1360 \text{ кг/м}^3$; $M = 146$; $T_{\text{пл.}} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$)
0,1 н спиртовой раствор едкого кали
Фенолфталеин – 1 %-й спиртовой раствор
Подсолнечное масло (52 % глицеридов линолевой кислоты и 29 %
– олеиновой)
Свинцовый глет PbO (красные кристаллы, $\rho = 953 \text{ кг/м}^3$;
 $M = 223$; $T_{\text{разл.}} = 890 \text{ }^\circ\text{C}$)
Дифенилопропан ($M = 228$; $T_{\text{пл.}} = 156 - 157 \text{ }^\circ\text{C}$)
Касторовое масло (на 80-85 % состоит из глицеридов рициноле-
вой кислоты)
Карбонат натрия ($\rho = 2533 \text{ м}^3$; $M = 105$; $T_{\text{пл.}} = 852 \text{ }^\circ\text{C}$)

Приборы и оборудование

Колба трехгорлая, емкостью 350 мл
Холодильник обратный
Мешалка механическая
Термометр до 250 $^\circ\text{C}$
Электроплитка
Баня песчаная, воздушная
Стакан фарфоровый, емкостью 500 мл
Воронка стеклянная
Трубочки стеклянные
Стекла предметные
Тигельки фарфоровые
Фарфоровые чашки
Бюретка на 25 мл
Колбы конические на 250 мл

1.2.1. Получение сложных полиэфиров линейного строения

Перед синтезом необходимо рассчитать количество исходных реагентов в граммах в соответствии с заданным рецептом и в расчете на 0,1...0,2 моль гидроксилсодержащего сырья. Рецепты для получения линейных полиэфиров приведены в табл. 4.

Таблица 4

Рецепты полиэфирных смол линейного строения

Номер рецепта	Компоненты, моль				
	Адипиновая кислота	Себациновая кислота	Фталевый ангидрид	Этиленгликоль	Диэтиленгликоль
1	1,0	–	–	1,0	–
2	1,0	–	–	–	1,0
3	–	1,0	–	1,0	–
4	–	1,0	–	–	1,0
5	–	–	1,1	1,0	–
6	–	–	1,1	–	1,0
7	0,05	0,95	–	1,0	–
8	0,10	0,90	–	1,0	–
9	–	0,95	0,15	1,0	–
10	–	0,90	0,20	1,0	–
11	–	0,85	0,25	1,0	–
12	–	0,80	0,20	1,1	–
13	0,9	–	0,20	1,0	–
14	1,0	–	–	1,1	–
15	1,0	–	–	–	1,1

Методика проведения поликонденсации в расплаве (пригодна для всех рецептов)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром (должен быть погружен хотя бы на 0,5 см в реакционную среду), обратным холодильником и ловушкой Дина и Старка (для улавливания образовавшейся воды), загружают карбоксилсодержащий мономер (дикарбоновую кислоту или ангидрид) и гидроксилсодержащий мономер (диол, глицерин или пентаэритрит). Реакционную массу нагревают на песчаной или воздушной бане до температуры 175...185 °С.

Стеклянной трубочкой на предварительно взвешенные предметные стекла отбирают пробы реакционной смеси через следующие интервалы после достижения заданной температуры: 0 мин. (немедленно после установления заданной температуры), 10 мин, 20 мин, 30 мин, 60 мин, 90 мин, 120 мин, 180 мин, 240 мин, 300 мин. По истечении 5 ч реакционную массу выливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают чашку с продуктом. Определяют выход полимера в граммах (с учетом веса проб). Изучают свойства полиэфира по заданию преподавателя.

Возможно также проведение поликонденсации для всех рецептов в фарфоровом стакане, но эта методика особенно целесообразна для рецептов 5 и 6.

В фарфоровый стакан загружают фталевый ангидрид и этиленгликоль. Стакан плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой и нагревают на песчаной бане до 180...185 °С. Через отверстие в воронке в расплав реакционной массы опускают термометр (подвесить на проволочке). Реакционную массу периодически перемешивают, возогнавшийся фталевый ангидрид стряхивают с воронки в стакан. Для изучения кинетики реакции в процессе синтеза полиэфира стеклянной трубочкой отбирают пробы по 0,3...0,4 с точностью до 0,001 г через интервалы времени: 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 мин. После 5 ч реакционную массу охлаждают, взвешивают, определяют выход полиэфиров (в граммах и весовых %) с учетом веса проб. Затем проводят анализ продукта по заданию преподавателя.

Задание

1. Провести поликонденсацию по одному из рецептов.
2. Определить выход полиэфира (в г и %).
3. Определить качественную растворимость полученного полиэфира.
4. Определить кислотное число для отобранных проб полимера в подходящем растворителе.
5. Построить кинетическую кривую в координатах «кислотное число – продолжительность процесса».
6. Рассчитать скорость процесса.
7. Рассчитать молекулярную массу полученного полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
8. Определить температуру размягчения полимера по методу «кольцо и шар» или на латунном блоке.



1.2.2. Получение сложных полиэфиров разветвленного строения

Рецепты для получения сложных полиэфиров разветвленного строения приведены в табл. 5.

Таблица 5

Рецепты для получения полиэфиров разветвленного строения

Компоненты (г, моль)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6	Рецепт 7
Адипиновая кислота	1	-	-	-	-	-	-
Глицерин	-	2	-	179 г	28 г	-	-
Пентаэритрит	1	-	-	-	-	1	14,4 г
Фталевый ангидрид	-	3	-	33,8 г	44 г	1	25 г
Лимонная кислота	-	-	1	-	-	-	-
Свинцовый глёт	-	-	-	0,17 % от глицерина	-	-	-
Этиленгликоль	-	-	1,3	-	-	-	-
Карбонат натрия	-	-	-	-	0,3 г	-	-
Касторовое масло	-	-	-	-	30 г	-	60,5 г
Масло подсолнечное	-	-	-	48,3 г	-	-	-
Растворители	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Ксилол: Этанол 1:1	Толуол: Бутил- ацетат 1:1	Бензол: Этанол 1:1	Бензол: Этанол 1:1

Методика получения сложных полиэфиров разветвленного строения

Рассчитывают загрузку реагентов в соответствии с рецептурой, исходя из 0,1...0,2 моль гидроксилсодержащего реагента.

Согласно рецептов 1 и 6 в реакционную колбу прибора, изображенного на рис. 1, загружают расчетное количество адипиновой кислоты или (фталевого ангидрида) и пентаэритрита, нагревают содержимое колбы на песчаной или воздушной бане до 170...175 °С. Сразу после сплавления отбирают первую пробу и включают мешалку. При перемешивании и установившейся температуре проводят поликонденсацию, отбирая пробы из реакционной массы стеклянной трубкой на предварительно взвешенные стекла через 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 и 180 мин после сплавления мономеров. В отобранных пробах определяют кислотные числа, одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина-Старка. Поликонденсацию проводят до начала гелеобразования. По окончании процесса полимер переносят в фарфоровую чашку, охлаждают, после чего анализируют по заданию преподавателя.

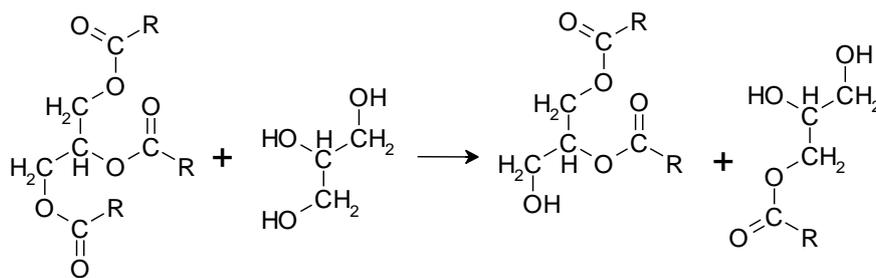
Согласно рецепта 2 расчетные количества глицерина и фталевых ангидрида нагревают в течение 20...30 мин при перемешивании на воздушной

или песчаной бане до 150-160 °С. Сразу после сплавления и далее через 10, 20, 30, 60, 90, 120 и 180 минут после сплавления из реакционной массы отбирают пробы (0,1...0,2 г), в которых определяют кислотное число. Одновременно отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина-Старка. Поликонденсацию проводят до кислотного числа 90...120. По окончании поликонденсации смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают и взвешивают. Часть смолы помещают в фарфоровый тигель и нагревают при температуре 200...220 °С до полного отверждения. Затем проводят анализ отвержденного и неотвержденного полиэфира по заданию преподавателя. Согласно рецепта 3 поликонденсацию этиленгликоля и лимонной кислоты проводят по описанной для рецепта 1 методике при температуре 150...155 °С до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу (≈90 мин).

Для определения кинетики процесса через 10, 20, 30, 60 и 90 мин после получения однородной смеси из колбы отбирают пробы. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в приборе Дина-Старка.

Полимер охлаждают и взвешивают, определяют его конечное кислотное число и температуру плавления. Часть полиэфира отверждают в тигле при 180 °С в течение 2 ч. Затем проводят анализ отвержденного и неотвержденного полиэфира по заданию преподавателя.

При получении модифицированных сложных полиэфира, например, глифталевых по рецептам 4 и 5, вначале проводят переэтерификацию глицерина растительным маслом по схеме:



Растительное
масло

Глицерин

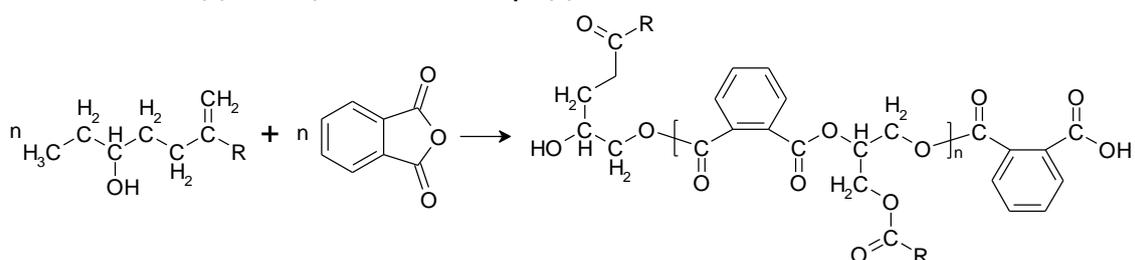
Смесь ди- и моноглицеридов

где R – радикал жирной кислоты

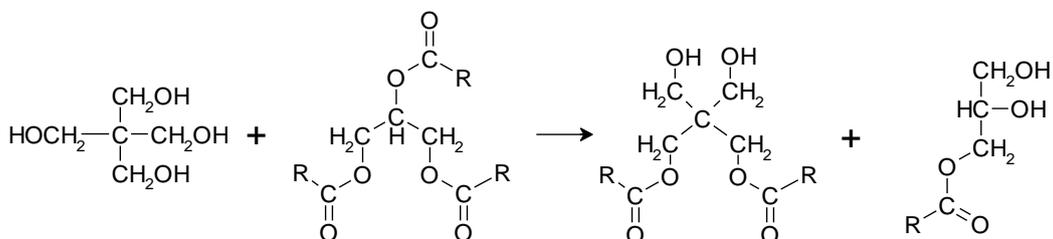
В трехгорлую колбу вносят 15 г растительного масла, глицерин и катализатор, нагревают смесь до 170...180 °С до полного совмещения компонентов. Через 30 мин добавляют оставшееся масло и фталевый

ангидрид. При перемешивании нагревают реакционную массу до 200 °С и выдерживают при этой температуре 20 мин до полного совмещения (при совмещении капля реакционной смеси прозрачна). Затем реакционную смесь нагревают до 240 °С и ведут поликонденсацию в течение 50...60 мин. Продукт реакции охлаждают до 130 °С, смешивают со 100 мл растворителя. Затем анализируют полученный лак заданию преподавателя.

Поликонденсацию можно представить схемой:



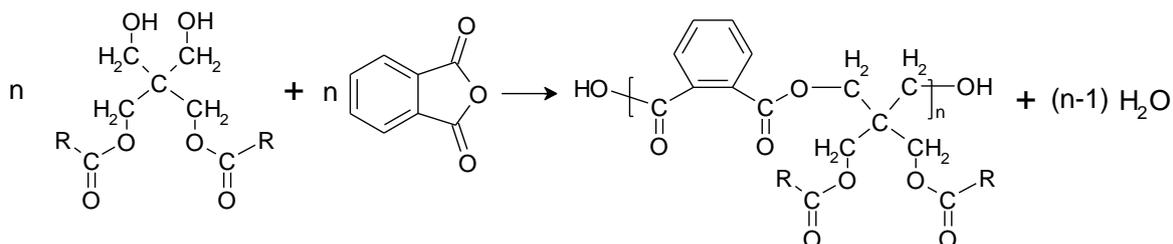
При синтезе смолы по рецепту 7 процесс ведут аналогично описанному выше, нагревая смесь растительного масла с пентаэритритом. Вначале до 190 °С до полного совмещения компонентов, после чего нагревают смесь до 220...230 °С, выдерживая смесь в течение двух часов. При этом протекает переэтерификация растительного масла пентаэритритом по схеме:



где R – радикал жирной кислоты в растительном масле.

Повысив температуру реакционной смеси до 270 °С, ведут поликонденсацию в течение 2,5 ч до кислотного числа 20. Процесс можно представить схемой:

Завершенность процесса контролируют по вязкости или по кислот-



ному числу. После завершения поликонденсации полимер сливают в фарфоровую чашку, охлаждают и взвешивают. Затем изучают свойства полученного продукта по заданию преподавателя.

Лаки на основе пентафталевой смолы готовят в лигроине, ксилоле, скипидаре, уайт-спирите и других растворителях.

1.2.3. Получение ненасыщенных сложных полиэфиров

Рецепты для получения ненасыщенных сложных полиэфиров приведены в табл. 6.

Таблица 6
Рецепты для получения ненасыщенных сложных полиэфиров

Компоненты, моль (г)	Номер рецепта											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Диэтиленгликоль	1,1	–	–	20,3	–	–	1,1	–	1,1	–	1,1	1,1
Малеиновый альдегид	0,67	0,5	0,67	23,5	0,67	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	1
Фталевый ангидрид	0,33	–	0,33	35,4	0,33	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	–
Этиленгликоль	–	0,55	1,09	20,8	–	1,1	–	1,1	–	1,1	–	–
Дифенилолпропан	–	–	–	–	1,1	–	–	–	–	–	–	–
Адипиновая кислота	–	–	–	–	–	0,2	0,2	–	–	–	–	–
Себациновая кислота	–	–	–	–	–	–	–	0,2	0,2	–	–	–

Примечание: растворитель для определения кислотного числа – этилацетат

Методика получения ненасыщенных сложных полиэфиров

В реакционную колбу прибора, изображенного на рис. 2, загружают рассчитанные количества реагентов в соответствии с заданным рецептом. Реакционную массу нагревают на масляной или воздушной бане 50...90 мин до 160 °С. При достижении в колбе температуры 100 °С, через трубку, почти доходящую до поверхности реакционной массы, начинают подачу инертного газа (азота или углекислого газа). При перемешивании реакционную массу нагревают до 195...200 °С и продолжают поликонденсацию до кислотного числа 30...40 (в течение 1,5...2 ч).

Для определения кинетики поликонденсации через 30, 60, 120 и 180 мин после получения в реакционной колбе однородной смеси отбирают

пробы, в которых определяют кислотное число, молекулярный вес и количество выделившейся воды.

По окончании поликонденсации смолу охлаждают до 90...100 °С, вводят в нее 0,02 % гидрохинона и перемешивают до растворения ингибитора. Смолу далее исследуют по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить ненасыщенный полиэфир по одному из рецептов.
2. Написать схемы реакций поликонденсации и отверждения.
3. Определить выход полиэфира (в г и вес %).
4. Определить кислотное число для отобранных проб полимера в подходящем растворителе.
5. Построить кривые зависимости кислотного числа, молекулярной массы и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
6. Провести отверждение полученной смолы с наполнителем или без него.
7. Объяснить роль компонентов, участвующих на всех стадиях процесса.



Методика отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы

Для отверждения применяют 35 % мономера, 1 % пероксида бензола и 0,01 % диметиланилина (от смолы). В качестве отвердителей ненасыщенных смол можно применять стирол, метилметакрилат, винилацетат или смесь стирола с метилметакрилатом (1:1). В качестве наполнителей можно применять приведенные ниже вещества (в вес % от полиэфира): кварцевая мука – 100...150; каолин – 60; мел – 60...100; тальк – 60...80.

После растворения гидрохинона в реакционную массу, содержащую ненасыщенный полиэфир, загружают 70 % от рассчитанного для отверждения количества мономера, и содержимое колбы перемешивают до полного растворения полиэфира в мономере. В оставшемся мономере отдельно готовят растворы пероксида бензоила и диметиланилина.

В фарфоровую чашку выливают раствор полиэфира в мономере и раствор перекиси бензоила в оставшемся мономере. К хорошо перемешанной смеси добавляют растворенный в мономере диметиланилин и после тщательного перемешивания смесь заливают в пробирки. Пробирки предварительно необходимо обработать 10 %-м раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушить в термостате при 100 °С. Фарфоровую чашку необходимо сразу после этого вымыть.

Отверждение проводят при комнатной температуре до тех пор, пока образец не начнет отлипать от пробирки. Если через сутки образцы не отвердились, можно поместить пробирки на 2...3 ч в термостат при 45...50 °С.

В случае получения изделий с наполнителем последний вводят в раствор смолы после добавления раствора пероксида бензоила. Смесь хорошо перемешивают, добавляют раствор диметиланилина и тщательно перемешанную композицию помещают в подготовленные заранее пробирки.

1.2.4. Изучение свойств сложных полиэфиров

Определение кислотного числа полиэфира

В две конические колбы помещают точно взвешенные навески полимера по 0,1...0,2 г, добавляя по 15...30 мл растворителя. После растворения навески титруют 0,1 н спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя, но без навески полимера. Из полученных результатов вычисляют среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством едкого кали в миллиграммах, которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{q},$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; V_2 – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; F – поправочный коэффициент

ент 0,1 н раствора щелочи; q – навеска вещества, г; 0,00561 – титр 0,1 н раствора КОН, г/мл.

Определение температуры размягчения по методу «кольцо и шар»

Прибор состоит из двух стаканов, входящих один в другой. Наружный стакан, заполненный глицерином, служит термостатом. Во внутренний стакан помещен штатив с двумя пластинками. Верхняя пластинка имеет 3 отверстия, 2 из которых предназначены для колец, а среднее – для термостата. Нижняя пластинка служит для смягчения удара при падении шарика на дно стакана. На полимер, залитый в кольца, помещают шарики весом 3,45...3,55 г и диаметром 9,53 мм. Кольца из латуни имеют $d_{\text{нар}} = 10,85$ мм, $d_{\text{вн}} = 6,35$ мм и толщину стенки 2,25 мм. Штатив с пластинками укреплен в крышке. Кольца нагревают до 50°С, помещают на чистую стеклянную пластинку и заливают до краев расплавленным полимером. После охлаждения избыток полимера срезают горячим ножом. Кольца устанавливают на верхней пластинке прибора, поместив на поверхности полимера в кольцах шарики. Прибор нагревают со скоростью 1 °С в минуту. Отмечают температуру, при которой шарик, провисая в слое полимера, коснется поверхности нижней пластины.

Определение температуры размягчения полимера на латунном блоке

Латунный блок представляет собой цилиндр $d = 35$ мм и $h = 50$ мм, имеющий в центре отверстие для термометра. Блок устанавливают на плитке, вставляют в отверстие термометр. На верхнее основание блока наносят небольшое количество измельченного полимера тонким слоем. Латунный блок нагревают со скоростью 1 °С в минуту и отмечают температуру, при которой полимер начинает плавиться, и, наконец совсем размягчается (интервал размягчения); температуру, при которой полимер меняет цвет, подвергается пиролизу.

Определение качественной растворимости полимеров

В пробирки помещают примерно по 0,05 г измельченного полимера, в каждую приливают по 1 мл растворителей, принадлежащих разным классам органических соединений (нормальный углеводород, ароматический углеводород, хлорированный углеводород, низший спирт, кетон, сложный эфир и т. д.).

Пробирки выдерживают при комнатной температуре в штативе, изредка встряхивая содержимое пробирок. По истечении двух часов записывают результаты растворимости в табл. 7. В случае частичного растворения или набухания полимера следует проверить растворимость его при нагревании. Для этого содержимое пробирок нагревают на водяной бане 15...30 мин при температуре кипения раствора и вновь отмечают растворимость.

Таблица 7

Качественная растворимость полимеров

Условия растворимости	Гептан или гексан	Толуол или бензол	Хлороформ или CCl_4	Изопропанол или этанол	Ацетон или метил-тил-кетон	Уксусная кислота	Этилацетат или бутилацетат
Комнатная температура							
Температура кипения раствора							

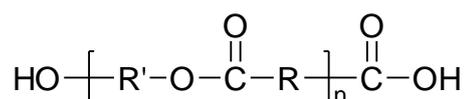
Определение температуры каплепадения по Уббеллоде

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашку с отверстием в дне. Чашечка прикреплена к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр с чашечкой укрепляют в пробирке, которая помещена в колбу с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением чашечку вынимают из гильзы, ставят на стеклянную пластинку, вливают в нее расплавленный поли-

мер. В расплавленный полимер помещают термометр и чашечку закрепляют в обойме гильзы. После застывания полимера, прибор собирают и нагревают со скоростью 1 °С в минуту. Температура, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне чашечки и падает на дно пробирки, считается температурой каплепадения.

Определение молекулярной массы полимеров по концевым группам

Линейные полиэфиры, имеющие строение



можно рассматривать, как оксикислоты и определить их молекулярную массу по числу карбоксильных групп. Зная кислотное число такого полимера, определяемое титрованием полимера едким кали, можно вычислить молекулярную массу полимера по формуле:

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{\text{КЧ}},$$

где 56 – молекулярный вес едкого калия; КЧ – кислотное число полимера, выраженное в миллиграммах едкого калия на 1 г полимера.

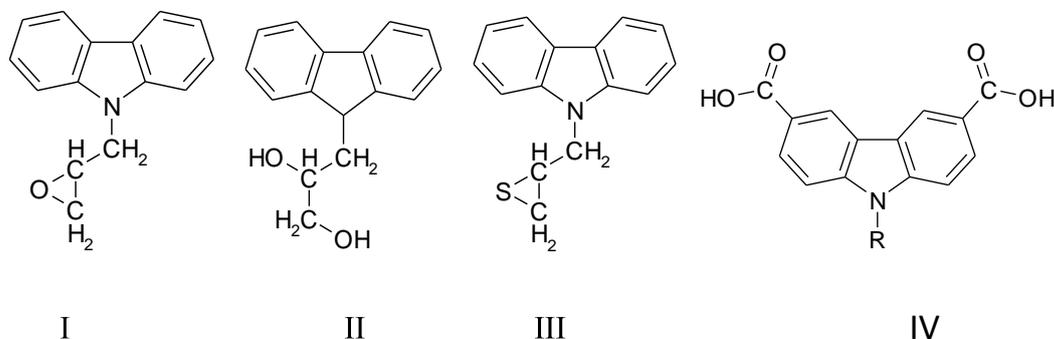
При синтезе полиэфиров не исключена возможность образования некоторого числа макромолекул, имеющих на концах либо две гидроксильные группы, либо две карбоксильные. С учетом этого более корректно определить содержание обеих концевых групп: гидроксильных (гидроксильное число, ГЧ) и карбоксильных (кислотное число, КЧ). Тогда формула для расчета:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}.$$

1.2.5. Сложные полиэфиры карбазольного ряда

Наличие в структуре полиэфиров карбазольных заместителей придает этим полимерам комплекс ценных технических свойств, позволяющих использовать их в составе фоточувствительных композиционных материалов. В качестве карбазольных исходных реагентов в про-

цессах полиэтерификации пригодны эпоксикарбазолилпропан (ЭКП, I), дигидроксикарбазолилпропан (ДГКП, II), карбазолилтиран (КТ, III), а также 9-алкилкарбазол-3,6-дикарбоновые кислоты (9-АКДКК, IV):



где R = $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{nC}_4\text{H}_9$ или $-\text{iC}_5\text{H}_{11}$.

Сложные полиэфиры эпоксикарбазолил- и дигидроксикарбазолилпропанов

В табл. 8 приведены условия для получения полиэфиров из ЭКП или ДГКП с дикарбоновыми кислотами.

Таблица 8

Условия для получения сложных полиэфиров из ЭКП и ДГКП

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Температура, °С	Продолжительность процесса, мин
	Карбазолильный реагент	Дикарбоновая кислота		
1	2	3	4	5
1	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	170	500
2	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	180	370
3	ЭКП; 11,15 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	190	300
4	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	170	500
5	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	180	370
6	ЭКП; 11,15 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	190	300
7	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	170	380
8	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	180	380
9	ЭКП; 11,15 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	190	360
10	ДГКП; 12,05 (0,05)	Себациновая; 10,1 (0,05)	180	360
11	ДГКП; 12,05 (0,05)	Адипиновая; 7,3 (0,05)	180	380
12	ДГКП; 12,05 (0,05)	Фталевая; 8,3 (0,05)	180	380

Методика проведения процесса

Поликонденсацию ЭКП и ДГКП с дикарбоновыми кислотами проводят в расплаве в приборе, изображенном на рис. 1.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, ловушкой Дина–Старка и термометром смешивают исходные реагенты в соотношении 1:1 (моли), нагревают колбу до 150 °С, расплавляют реагенты, после чего включают перемешивающее устройство и нагревают реакционную массу до заданной температуры, выдерживая ее с точностью $\pm 0,5$ °С вплоть до завершения процесса. Завершенность поликонденсации контролируют по кислотному числу.

Для определения кислотного числа отбирают пробы из реакционной массы, начиная от установления постоянной температуры через 15, 30, 45 и 60 мин и далее через 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360 мин вплоть до практически не изменяющегося кислотного числа. Полученный полиэфир в расплавленном состоянии сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры и изучают свойства полимера по заданию.

Задание

1. Получить полиэфир по одному из рецептов, написать схему реакции его образования.
2. Определить выход полиэфира в г и % от суммы загруженных мономеров (с учетом навесок, отобранных для определения кислотного числа).
3. Определить кислотное число в отобранных пробах и для конечного продукта построить график в координатах «Кислотное число – Продолжительность процесса».
4. Рассчитать молекулярную массу полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
5. Определить температуру размягчения полученного полиэфира по методу «Кольцо и шар».
6. Определить адгезию пленок полученных полиэфиров методом решетчатого надреза.
7. Определить эластичность пленок по шкале гибкости.



Сложные полиэфиры карбазолилтииарана

В табл. 9 приведены условия для получения полиэфиров из КТ и карбоновых кислот поликонденсацией в растворе органического растворителя.

Таблица 9

Условия для получения полиэфиров из КТ

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч
	КТ	Дикарбоновая кислота			
1	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Себациновая – 10,1 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	15
2	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Фталевая – 8,3 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	12
3	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Адипиновая;	Декалин, 25	140	12
4	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Адипиновая – 7,3 (0,05 моль)	о-Ксилол, 10	140	14
5	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Себациновая – 10,1 (0,05 моль)	о-Ксилол, 10	140	14
6	КТ – 11,95 (0,05 моль)	Фталевая – 8,3 (0,05 моль)	о-Ксилол, 10	140	14
7	КТ – 11,95 (0,05 моль)+5 % масс. <i>п</i> -толуолсульфокислоты	Адипиновая – 7,3 (0,05 моль)	Декалин, 25	140	6

Методика проведения поликонденсации

Поликонденсацию КТ с дикарбоновыми кислотами в приборе, изображенном на рис. 1.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, ловушкой Дина–Старка и термометром, заливают отмеренное количество растворителя, загружают отвешенное количество дикарбоновой кислоты. Подогревают реакционную массу до 100...120 °С, включают мешалку и добиваются полного растворения кислоты. После этого в раствор загружают КТ в соотношении КТ:дикарбоновая кислота 1:1 (моли). Доводят температуру реакционной массы до 140 °С и выдерживают эту температуру ($\pm 0,5$ °С) до полного завершения процесса. Завершенность поликонденсации контролируют по кислотному числу. Для определения кислотного числа из реакцион-

ной массы отбирают пробы через 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 400, 540 и 600 мин от момента установления рабочей температуры ($140 \pm 0,5$ °С).

Добавление катализатора поликонденсации – *p*-толуолсульфокислоты из расчета 5 % масс от загруженного КТ существенно сокращает продолжительность процесса.

Полученный полиэфир в растворенном состоянии сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры и изучают свойства по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить полиэфир по одному из рецептов табл. 6 и написать схему его образования.
2. Определить выход полиэфира в г и % от суммы мономеров (с учетом навесок, отобранных для определения кислотного числа).
3. Определить кислотное число в отобранных пробах и для конечного продукта.
4. Построить графическую зависимость кислотного числа от продолжительности процесса и рассчитать константу скорости процесса взаимодействия КТ с дикарбоновой кислотой в начальной стадии и на завершающей стадии.
5. Рассчитать молекулярную массу полиэфира по кислотному числу в последней пробе.
6. Определить температуру размягчения полиэфира.



Полиарилаты карбазольного ряда

Заменяв традиционно использующиеся при синтезе сложных полиэфиров адипиновую, себациновую и фталевую кислоты на 9-алкилкарбазол-3,6-дикарбоновые кислоты (9-АКДКК), можно получить термостойкие сложные полиэфиры, способные длительно работать практически без потери массы до 220...235 °С.

В табл. 10 приведены условия для получения термостойких сложных полиэфиров карбазольного ряда.

Таблица 10

Условия для получения полиарилатов карбазольного ряда

Номер рецепта	Загрузка реагентов, г (моль)		Растворитель, мл/г КТ	Температура, °С	Продолжительность процесса, ч
	Карбазолилпропан	9-АКДКК			
1	2	3	4	5	6
1	ЭКП – 2,07 (0,0093)	9-метилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 2,5 (0,0093)	Диметилформамид, 100	140	20
2	ЭКП – 1,95 (0,0087)	9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 2,46 (0,0087)	Диметилформамид, 100	140	20
3	ЭКП – 1,8 (0,0080)	9-бутилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 2,48 (0,0080)	Диметилформамид, 100	140	20
4	ЭКП – 1,7 (0,0076)	9-н-амилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 0,46 (0,0076)	Диметилформамид, 100	140	20
5	ЭКП – 0,34 (0,0015)	9-н-амилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 0,49 (0,0015)	Диметилформамид, 25	140	20
6	ЭКП – 3,9 (0,0175)	9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 5,0 (0,0146)	Диметилсульфоксид, 25	170	14
7	ДГКП – 2,1 (0,0088)	9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 2,5 (0,0088)	Диметилформамид, 100	140	24
8	ДГКП – 2,0 (0,0085)	9-этилкарбазол-3,6-дикарбоновая – 2,5 (0,0088)	Диметилсульфоксид, 25	170	20,5

Методика получения полиарилатов карбазольного ряда

Синтез полиарилатов проводили поликонденсацией мономеров, взятых в соотношении 1:1 (моль) в среде органического растворителя на установке, приведенной на рис. 1. В трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой, ловушкой Дина–Старка и термометром растворяют смесь мономеров в органическом растворителе при нагревании и перемешивании. При непрерывном перемешивании и постоянной температуре поликонденсацию ведут до практически не изменяющегося кислотного числа. Для контроля завершенности процесса из реакционной массы отбирают пробы через 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 и далее 1 раз в час, начиная от установившегося

температурного режима на заданном уровне ($\pm 0,5$ °С). После завершения поликонденсации продукты выделяют высадением из раствора в воду с последующим переосаждением из раствора в диоксане водой. Контролируют чистоту продуктов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол; элюент – бензол:ацетон 9:1). Далее изучают свойства полиэфиров по заданию.

Задание

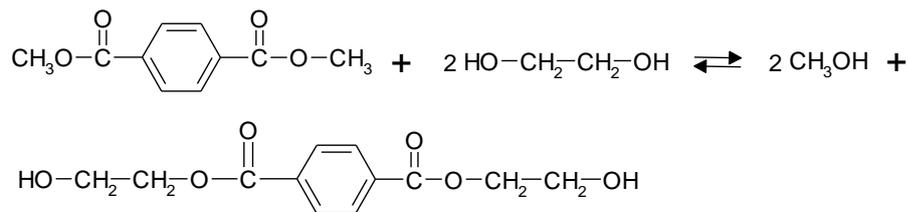
1. Получить полиарилат карбазольного ряда по одному из рецептов и написать схему образования полиарилата.
2. Определить качественную растворимость полученного полиэфира.
3. Определить кислотное число отобранных проб и конечного очищенного полиэфира.
4. Построить графическую зависимость кислотного числа от продолжительности поликонденсации, а также зависимость $\frac{1}{1-p}$ от продолжительности процесса (p – степень завершенности процесса).
5. Рассчитать молекулярную массу полиарилата по кислотному числу в продукте реакции.
6. Провести термогравиметрический анализ полученного после очистки полиарилата.



1.2.6. Получение полиэтилентерефталата

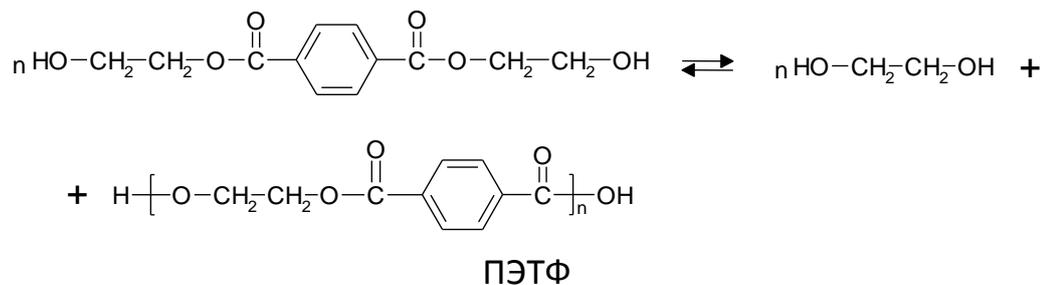
Сложный полиэфир терефталевой кислоты и этиленгликоля – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) получают взаимодействием диметилтерефталата с этиленгликолем в расплаве. Процесс протекает в две стадии:

1. Переэтерификация диметилтерефталата этиленгликолем с образованием дигликольтерефталата:



ди-(в-оксиэтил)-терефталат (дигликольтерефталат)

2. Гомополиконденсацию дигликольтерефталата:



Исходные реагенты

Диметилтерефталат – 7,76 г (0,04 моль).

Этиленгликоль – 5,89 г (0,09 моль).

Ацетат цинка – 0,03 г.

Прибор для проведения процесса представлен на рис. 7.

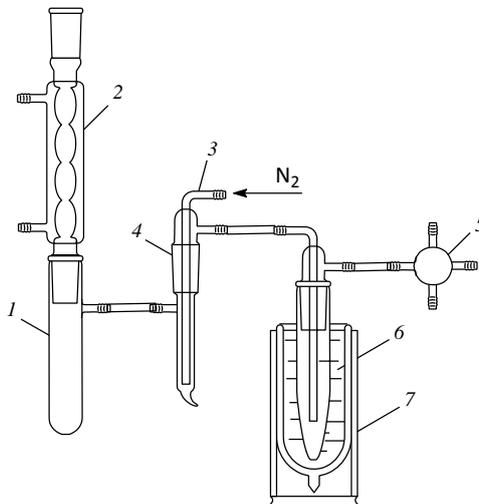


Рис. 7. Схема установки для получения полиэтилентерефталата:

1, 6 – ловушка; 2 – холодильник; 3 – трубка для подачи азота; 4 – реакционная пробирка; 5 – трехходовый кран; 7 – сосуд Дьюара

Методика проведения процесса

Переэтерификация диметилтерефталата

В реакционную пробирку из тугоплавкого стекла прибора, изображенного на рис. 4, загружают диметилтерефталат и этиленгликоль с растворенным в нем ацетатом цинка. Пробирку погружают в баню со сплавом Вуда и нагревают до 190...195 °С в токе инертного газа. Метиловый спирт, выделяющийся из реакционной смеси в процессе переэтерификации, который длится 3...4 ч, конденсируется в ловушке. Затем температуру поднимают до 197...198 °С в течение 2...3 ч и отгоняют избыток этиленгликоля, постепенно повышая температуру до 260...270 °С.

После отгонки этиленгликоля реакционную пробирку с полученной реакционной массой охлаждают в токе азота, постепенно извлекая из бани со сплавом Вуда. (Пробирку необходимо в процессе охлаждения обернуть стеклотканью или асбестовой тканью для предохранения рук от осколков стекла в случае растрескивания пробирки).

Гомполиконденсация дигликольтерефталата

Реакцию поликонденсации проводят в той же реакционной пробирке, в которой получен и находится дигликольтерефталат, удалив из нее воздух попеременным эвакуированием и заполнением азотом. Затем пробирку нагревают до температуры плавления массы, опускают капилляр, осторожно переключают трехходовой кран на вакуум и продолжают нагревание смеси до 250...260 °С при остаточном давлении 1...2 мм рт.ст.

В процессе поликонденсации происходит выделение этиленгликоля, который собирают в ловушке, погруженный в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (от –20 до –30 °С). При этом наблюдается увеличение вязкости расплава, что оценивают визуально по увеличению скорости прохождения через расплав пузырьков азота. Смесь нагревают до прекращения выделения этиленгликоля и получения наибольшей вязкости расплава. После этого кран переключают на подачу азота, капиллярную трубку поднимают выше поверхности расплава и удаляют баню.

Пробирку охлаждают в токе азота, обернув ее стеклотканью (или асбестовой тканью). После этого пробирку осторожно разбивают и извлекают полимер. Далее изучают свойства полимера по заданию преподавателя.

Задание

1. Определить выход полимера (в г).
2. Определить температуру плавления полимера.
3. Определить растворимость полимера.
4. Результаты работы целесообразно оформить в виде табл. 11.



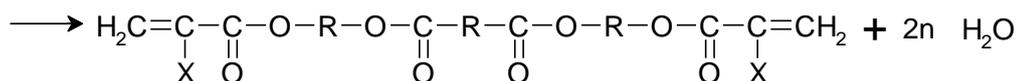
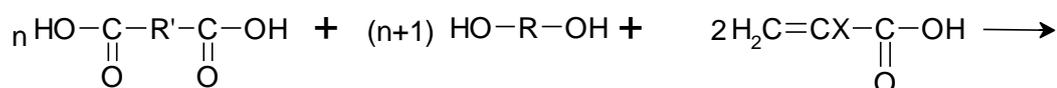
Таблица 11

Условия и результаты эксперимента синтеза полиэтилентерефталата

Загрузка				Условия перезэтерификации		Условия поликонденсации		Выход полиэфира, г	Температура плавления, °С
Диметил- терефталат		Этилен- гликоль		Ацетат цинка, г	Температура, °С	Продолжительность, ч	Температура, °С		
г	моль	г	моль						

1.2.7. Получение полиэфиракрилатов

Полиэфиракрилаты – ненасыщенные полиэфиры, синтезируемые поликонденсацией гликолей и глицерином с предельными алифатическими или ароматическими кислотами (или их ангидридами) в присутствии одноосновных ненасыщенных кислот акрилового ряда:



где X = H, CH₃, галоген, C≡N.

Реакция проводится в среде инертных растворителей (бензол, толуол) в присутствии катализаторов кислотного типа, ингибиторов полимеризации

(гидрохинон, бензохинон, CuCl и др.). Вода в ходе процесса выводится из сферы реакции азеотропной отгонкой. Молекулярная масса полиэфиракрилатов определяется соотношением двухосновной и одноосновной кислот. По внешнему виду они представляют жидкие или низкоплавные вещества, что свидетельствует о невысокой молекулярной массе (300...5000).

Отверждение полиэфиракрилатов проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Для отверждения при комнатной температуре применяют бинарные иницирующие системы (перекись бензоила – диметиланилин; гидропероксид кумола – нафтенат кобальта и др.). Они способны к сополимеризации с различными мономерами (стирол, метилметакрилат и др.), а также с полиэфирмалеинатами.

Полимеризуясь в присутствии инициаторов радикальной полимеризации, олигомерные полиэфиракрилаты превращаются в неплавкие и нерастворимые трехмерные полимеры. В зависимости от химического строения исходного олигомера полиэфиракрилаты после отверждения представляют собой твердые стеклообразные или эластичные материалы.

В табл. 12 приведены рецепты для получения полиэфиракрилатов в лабораторных условиях.

Таблица 12

Рецепты для получения полиэфиракрилатов

Компоненты, г (моль)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Этиленгликоль	12,4 (0,2)	–	–
Диэтиленгликоль	–	15,9 (0,15)	–
Триоксиэтиленгликоль	–	–	15,1 (0,1)
Метакриловая кислота	18,9 (0,22)	8,6 (0,1)	–
Хлорангидрид метакриловой кислоты	–	–	23,0 (0,22)
Фталевый ангидрид	14,8 (0,1)	14,8 (0,1)	–
Гидрохинон	0,2	0,09	–
Толуол	50 мл	60 мл	–
H ₂ SO ₄ (ρ = 1,84 г/см ³)	1,25	–	–
n – Толуолсульфоокислота	–	1,58	–
NaOH	–	–	16,8 (0,42)
Na ₂ CO ₃ (50 % раствор)	14 (сухого)	5 (сухого)	–
Na ₂ SO ₃ (безводный)	50	50	50
Cu ₂ Cl ₂	–	–	0,1
HCl (1 % раствор)	–	–	200 мл
NaCl	–	25	–

Приборы и оборудование

Трехгорлая колба емкостью 250 мл.

Механическая мешалка.

Ловушка Дина – Старка.

Обратный холодильник.

Капельная воронка емкостью 150...200 мл или 50...100 мл.

Термометр 0...150° С.

Делительная воронка емкостью 250 мл.

Весы аналитические.

Цилиндр мерный на 50 мл.

Колонка, заполненная активированным оксидом алюминия.

Гидрозатвор.

Механическое перемешивающее устройство.

Электроплитка.

Баня глицериновая или масляная.

Методика проведения синтеза

Согласно рецептов 1 и 2 в чистую сухую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с гидрозатвором и термометром, загружают необходимое количество толуола, включают мешалку и через боковой тубус вводят этиленгликоль (в рецепте 1) или диэтиленгликоль (в рецепте 2), фталевый ангидрид, гидрохинон, метакриловую кислоту, серную кислоту (в рецепте 1) или п-толуолсульфо кислоту (в рецепте 2). Смесь тщательно перемешивают, присоединяют ловушку Дина – Старка с холодильником (прибор для поликонденсации представлен на рис. 1) и нагревают реакционную смесь до 110...115 °С на глицериновой или масляной бане. Реакцию проводят в этих условиях в течение 8...9 ч, периодически отмечая в ловушке количество выделившейся воды. По окончании выделения воды реакцию поликонденсации заканчивают, охлаждая реакционную массу до комнатной температуры. Затем, согласно рецепта 1, реакционную массу при перемешивании нейтрализуют подачей через боковой тубус из капельной воронки 50 %-го раствора соды и промывают дистиллированной водой. Раствор олигоэфира в толуоле отделяют в делительной воронке от водного слоя, подсушивают олигоэфир добавлением безводного сульфата натрия, после чего отгоняют растворитель при 50...60 °С и остаточном давлении 5...10 мм рт. ст.

Полученный олигоэфиракрилат можно также очистить, пропуская 30 %-й раствор в толуоле через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия. После этого растворитель отгоняют.

Согласно рецепта 2 по окончании синтеза реакцию массу, охлажденную до комнатной температуры, промывают 10 %-м водным раствором NaCl, нейтрализуют, приливая из делительной воронки 10 %-й водный раствор NaCl, содержащий 5 % Na₂CO₃, и окончательно промывают 5 %-м раствором NaCl. Нейтрализованный толуольный раствор олигоэфира сушат безводным сульфатом натрия, после чего отгоняют растворитель при 50...60 °С и остаточном давлении 5...10 мм рт. ст.

В случае необходимости очистку продукта можно проводить пропуском 30 %-го раствора в толуоле через колонку, заполненную активированным оксидом алюминия. Толуол после этого отгоняют при пониженном давлении (5...10 мм рт. ст, температура 50...60 °С).

Согласно рецепта 3 в трехгорлую колбу вносят триоксиэтиленгликоль – HO–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–OH, водный раствор едкого натра и полухлористую медь для стабилизации хлорангидрида метакриловой кислоты и образующегося эфира.

Реакционную смесь охлаждают до 0 °С, после чего при энергичном перемешивании приливают по каплям необходимое количество хлорангидрида метакриловой кислоты так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0 °С. По окончании введения хлорангидрида реакционную смесь перемешивают в течение 3...4 ч при комнатной температуре. Образовавшийся эфирный слой отделяют, тщательно отмывают от щелочи разбавленной соляной кислотой и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Промытый эфир сушат над прокаленным сульфатом натрия, после чего перегоняют при остаточном давлении 2 мм рт. ст.

Задание:

1. Получить олигоэфиракрилат по одному из рецептов.
2. Определить количество воды, выделяющейся в ходе реакции.
3. Определить выход эфира (в г и в % от фталевого ангидрида).
4. Определить эфирное число.
5. Определить бромное число.



6. Определить растворимость продукта в органических растворителях.
7. Построить кривую зависимости количества выделившейся воды от продолжительности реакции.
8. Провести отверждение олигоэфира по одному из вариантов холодным или горячим способом.

Отверждение полиэфиракрилатов

Отверждение полиэфиракрилатов в условиях переработки их в изделия обычно проводят в блоке в присутствии инициаторов радикальной полимеризации при атмосферном давлении в отсутствие непредельных летучих мономеров. При этом не образуется побочных продуктов и объем реакционной смеси изменяется незначительно. Отверждение ускоряется при нагревании до 50...120 °С.

Горячее отверждение полиэфиракрилов

В слегка нагретом олигоэфире растворяют пероксид бензоила (1 вес. % от олигоэфира), смесь тщательно размешивают. Приготовленным составом заполняют формы (стеклянные пробирки или ампулы, фарфоровые тигли), предварительно обработанные 10 %-м раствором полиизобутилена в толуоле и высушенные в термошкафу при 90...100 °С.

Отверждение олигоэфира проводят в термостате при 80 °С до получения твердого прозрачного продукта, который легко извлекается из формы.

Отвержденный олигоэфир исследуют на растворимость в органических растворителях.

Холодное отверждение полиэфпракрилатов

В нагретый олигоэфир вносят рассчитанное количество диметиланилина (0,3 вес. % от олигоэфира), а затем быстро добавляют пероксид бензоила. Смесь тщательно размешивают и разливают в предварительно подготовленные формы (как и при горячем отверждении). Формы с приготовленным составом выдерживают на воздухе до получения

твердого прозрачного продукта. В качестве бинарной иницирующей системы можно также использовать гидропероксид изопропирибензола (кумола) и нафтенат кобальта.

Определяют качественную растворимость отвержденного олигоэфиракрилата.

Часть 2. Получение полиамидов

Согласно докладу британского аналитического агентства AMI, к 2010 г потребление полиамидов в Европе достигнет 986 тыс. т, в то время как в 2006 году этот показатель составил 863 тыс. т в год. Этот показатель прироста равняется примерно 3,4 %, что несколько ниже показателя, отмеченного за последние три года (3,7 %).

Показатель прироста спроса на смолы и компаунды на основе полиамидов к 2010 г увеличится на 3,7 %, что объясняется ростом уровня ВВП в странах Европы.

Основными потребителями полиамидов в Европе являются производители деталей для автомобилей методом литья под давлением. На их долю приходится 29,9 % от совокупного объёма потребления. В последние годы полиамиды успешно заменили металл в ряде производств.

Согласно докладу AMI, спрос на полиамиды в сфере автомобилестроения будет увеличиваться на 4 % в год, несмотря на то, что в Европе не ожидается расширения производства автомобилей.

Вторым крупным потребителем полиамидов выступает электротехнический сектор. В 2006 году на его долю пришлось 21,8 % произведенных полиамидов. Ожидается, что темп роста спроса в этом секторе к 2010 г составит 2,5 %.

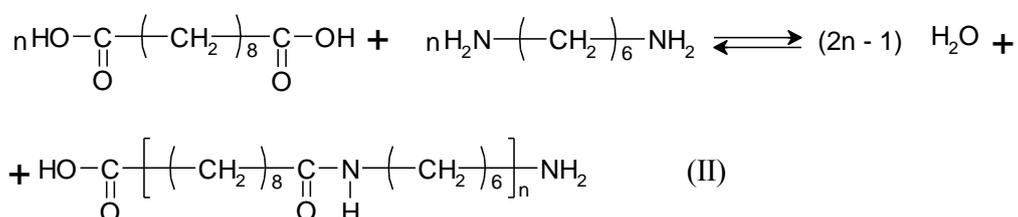
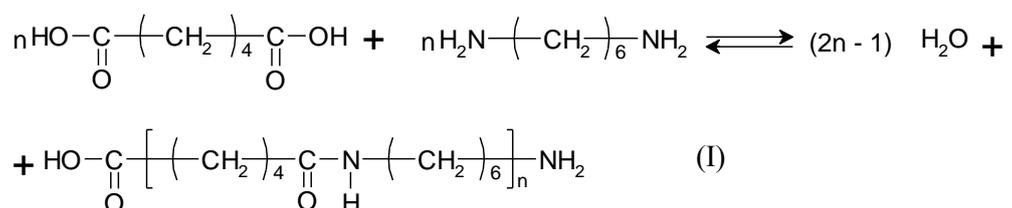
Отмечено, что в течение последних пяти лет основными потребителями полиамидов были производители автомобилей, электроники и упаковочных материалов. Специалисты отмечают увеличение концентрации потребления полиамидов. К примеру, на долю 100 крупнейших компаний в 2006 г пришлось около 280 тыс. т, или 32 % от совокупного спроса.

По результатам 2008 г. рынок литьевых полиамидов в России оценивался примерно в 24 тыс. т. Сегодня можно предположить, что по итогам 2009 года, объем рынка не превысит 12...14 тыс. т. Таким образом имеется существенный спад в 40...50 %.

2.1. Получение полиамидов методом равновесной поликонденсации

Образование полиамидов гомополиконденсацией аминокислот (например, 7-аминогептановой, 11-аминоундекановой), а также дикарбоновых кислот с диаминами, протекают с выделением воды, и, в виду небольших значений константы равновесия, реакция поликонденсации имеет обратимый и равновесный характер.

Процесс протекает по ступенчатому механизму. Каждая ступень взаимодействия двух функциональных группировок равноценна и требует приблизительно одинаковой энергии активации. Все продукты, образующиеся на промежуточных стадиях реакции, представляют собой устойчивые бифункциональные соединения, обладающие в свою очередь, способностью реагировать друг с другом. Рост цепи происходит не только вследствие взаимодействия молекул исходных веществ, которые довольно быстро расходуются, но в большей степени в результате поликонденсации образовавшихся промежуточных продуктов. Примером таких процессов является получение полигексаметиленадипинамида (I) и полигексаметиленсебацинамида (II):



Скорость процесса зависит в основном от температуры, увеличиваясь с ее повышением. Молекулярная масса полиамидов определяется продолжительностью поликонденсации и соотношением исходных реагентов. Избыток любого из реагентов способствует образованию це-

пей полиамидов, на концах которых находятся группы, присутствующие в избыточном реагенте, что приводит к прекращению роста и, как следствие, к снижению молекулярной массы полиамида.

Для получения наиболее высокомолекулярного полимера при взаимодействии дикарбоновых кислот с диаминами оба компонента должны присутствовать в реакционной системе в строго эквимолекулярных количествах. Практически эквимольность достигается проведением поликонденсации в две стадии. Сначала при взаимодействии диаминов с дикарбоновыми кислотами получают соли, например соль адипиновой кислоты и гексаметилендиамина – соль АГ или соль себаценовой кислоты и гексаметилендиамина – соль СГ, а затем осуществляют поликонденсацию этих солей. Поликонденсация солей протекает практически до конца и по достижении равновесия образуется полимер, содержащий менее 1 % низкомолекулярных соединений.

В табл. 13 приведены рецепты для получения полиамидов.

Таблица 13

Рецепты для получения полиамидов

Компоненты, моль	Номер рецепта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Адипиновая кислота	0,3	–	0,5	–	–	–	–	–	0,3
Себаценовая кислота	–	0,3	–	0,5	–	–	–	–	0,3
Гексаметилендиамин	0,25	0,25	–	–	0,03	0,02	0,02	0,02	0,5
м – Фенилендиамин	–	–	0,5	0,5	–	–	–	–	–
Дихлорангидрид адипиновой кислоты	–	–	–	–	0,03	–	0,02	–	–
Дихлорангидрид себаценовой кислоты	–	–	–	–	–	0,02	–	0,02	–
Этиловый спирт, мл	400	400	–	–	–	–	–	–	400
Трикрезол, мл	100	100	200	200	100	100	100	100	100
NaOH	–	–	–	–	0,06	0,04	0,08	0,08	–
Бензол, мл	–	–	–	–	200	–	150	150	–
Ацетон, мл	–	–	–	–	200	200	200	200	–
Четыреххлористый углерод, мл	–	–	–	–	–	80	–	–	–

Методика проведения процесса получения полиамидов

Получение полиамидов согласно рецептов 1, 2 и 9 процесс начинают с получения соли АГ (СГ) с последующей их поликонденсацией.

Получение соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (себаценовой кислоты и гексаметилендиамина)

В стакане емкостью 1000 мл в 300 мл спирта растворяют 0,25 моль адипиновой (себаценовой) кислоты. Отдельно в 100 мл 70 %-го спирта растворяют 0,25 моль гексаметилендиамина. Постепенно при перемешивании добавляют раствор гексаметилендиамина в раствор кислоты. Реакционная смесь при смешении растворов разогревается. Горячий раствор медленно охлаждают и выделяющуюся при этом соль АГ (СГ) отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат при 60...70 °С до постоянной массы.

Поликонденсация соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (себаценовой кислоты и гексаметилендиамина)

Прибор для проведения поликонденсации соли АГ (СГ) представляет собой пробирку из толстостенного термостойкого стекла с отводной трубкой. Пробирка плотно закрывается пробкой, в которую вставлена трубка для подачи инертного газа. Конец трубки для ввода газа должен находиться выше уровня расплава на 10...15 мл. Отводную трубку для наблюдения за скоростью подачи газа соединяют с промывной склянкой, в которой находится вода. Скорость подачи газа 3...4 пузырька в 1 с. Прибор для получения полиамидов представлен на рис. 8.

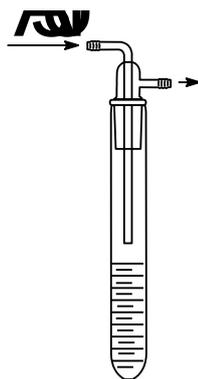


Рис. 8. Прибор для получения полиамидов

Согласно рецептов 1 и 2 потребуется 4 пробирки. В каждую пробирку помещают навеску соли АГ (СГ), затем добавляют 0,05; 0,075 и 0,1 моль ади-

пиновой (себациновой) кислоты на 1 моль загруженной соли. Содержимое пробирок перемешивают. Все пробирки помещают в баню, закрепив в вертикальном состоянии, закрывают герметично и соединяют с промывной склянкой. Осторожно подают через трубку азот для удаления воздуха инертным газом. Далее пробирки нагревают в токе азота в течение 4 ч при температуре 260...270 °С. Расплав полученных полиамидов выливают в предварительно взвешенные фарфоровые чашки, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Согласно рецепта 9 получают смешанные полиамиды из солей АГ и СГ. Для этого на стадию поликонденсации в пробирки загружают смесь АГ и СГ в разных соотношениях (например, 0,15 моль соли АГ и 0,1 моль соли СГ). Методика получения солей и проведения поликонденсации аналогичны описанным для рецептов 1 и 2.

Далее изучают свойства полиамидов по заданию преподавателя.

Задание

1. Написать реакции образования соли АГ (СГ) и полиамида.
2. Определить выход соли АГ (СГ) в г и в вес % от мономеров.
3. Определить температуру плавления соли АГ (СГ) и рН 1 %-го водного раствора соли.
4. Провести поликонденсацию соли АГ (СГ) по одному из вариантов (1 или 2) без добавки и с добавкой адипиновой (себациновой) кислоты или поликонденсацию смеси солей АГ и СГ согласно рецепта 9.
5. Определить выход полиамида (в г и вес. %) во всех опытах и его растворимость.
6. Определить вязкость $[\eta]$ полученных полиамидов в крезоле.
7. Определить молекулярный вес полиамидов по концевым группам и по $[\eta]$.
8. Рассчитать степень поликонденсации и молекулярный вес полиамидов.

Согласно рецептов 3 и 4 поликонденсацию проводят на установке, изображенной на рис. 9.



В трехгорлой колбе тщательно перемешивают диамин и кислоту, в течение 10...15 мин подают инертный газ, после чего содержимое колбы нагревают в токе инертного газа при 250 °С в течение 4 ч. Через 0,5; 1,0; 1,5; 2; 3 и 4 ч после расплавления смеси из колбы при помощи стеклянной трубки (не прекращая подачи инертного газа) отбирают пробы по 5...6 г.

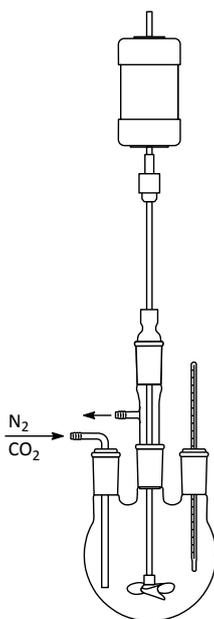


Рис. 9. Прибор для поликонденсации в токе инертного газа и вакуума

Пробы растворяют в трикрезоле и для очистки от мономеров переосаждают в спирт. Полимер отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают спиртом и сушат при 60...70 °С. Высушенные полимеры анализируют по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить полиамид по одному из рецептов (3 или 4).
2. Написать схему реакции поликонденсации.
3. Определить выход полимера (в г или вес % от навески мономеров).



4. Определить содержание концевых групп и \bar{M}_n в пробах и конечном продукте. Вязкость полимеров определяют в крезоле.
5. По содержанию концевых групп и \bar{M}_n рассчитать молекулярные веса и степень поликонденсации.
6. Построить графики зависимости \bar{M}_n , молекулярного веса и степени поликонденсации от продолжительности поликонденсации.



2.2. Получение полиамидов методом неравновесной поликонденсации

Согласно рецептов 5 и 6 полигексаметиленадипинамид и полигексаметиленсебацинамид соответственно получают на границе раздела двух фаз при непрерывном удалении полимера. Процесс начинают с приготовления растворов. В рецепте 5 необходимо растворить в стакане емкостью 750 мл навески гексаметилендиамина и едкого натра в 200 мл дистиллированной воды. В конической колбе емкостью 500 мл растворяют дихлорангидрид адипиновой кислоты в 200 мл бензола и осторожно по стенке вливают этот раствор в стакан с воднощелочным раствором диамина. На границе раздела фаз образуется пленка полиамида. Пленку захватывают в центре пинцетом, осторожно вытягивают из стакана и наматывают на стеклянную палочку (как показано на рис. 10).

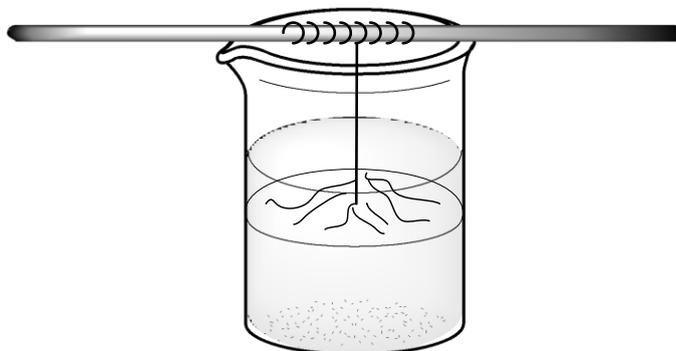


Рис. 10. Получение полиамидов на границе раздела фаз

Полученный полиамид промывают ацетоном от бензола, хлорангидрида и амина, а затем теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину) и отсутствия ионов хлора (проба с AgNO_3) и снова ацетоном. Промытый полиамид сушат при $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Исследуют полученный полиамид по заданию преподавателя.

Согласно рецепта 6 в стакане емкостью 300 мл растворяют 0,02 моль хлорангидрида себаценовой кислоты в 80 мл четыреххлористого углерода и приливают осторожно по стенке приготовленный раствор 0,02 моль диамина и 0,04 моль едкого натра в 120 мл дистиллированной воды. Пленку полимера, образовавшуюся на границе раздела фаз, вытягивают пинцетом и помещают в фарфоровую чашку с 1 %-ым раствором HCl (рис. 11).

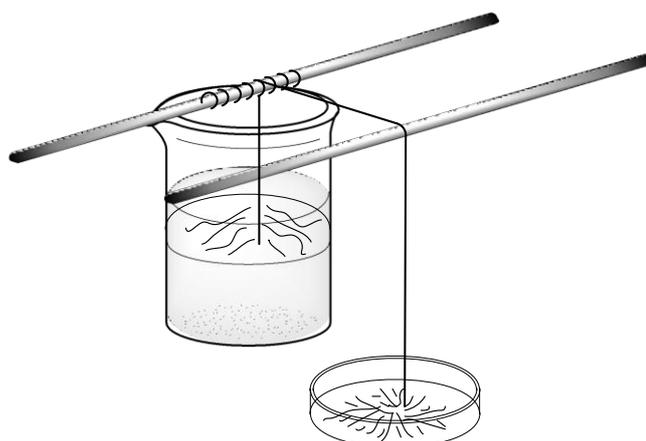


Рис. 11. Получение полиамида на границе раздела фаз

Затем полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора (проба с AgNO_3), а затем снова ацетоном. Промытый полимер сушат при $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ в термостате до постоянной массы после чего полученный полиамид исследуют по заданию преподавателя.

Согласно рецептов 7 и 8 получение полигексаметиленадипинамида и полигексаметиленсебацинамида проводят тоже на гра-

нице раздела двух фаз при перемешивании на установке, представленной на рис. 11.

В трехгорлой колбе растворяют 0,02 моль диамина и 0,08 моль едкого натра в 150 мл дистиллированной воды. В капельную воронку загружают раствор 0,02 моль дихлорангидрида в 150 мл бензола и при включенной максимальной скорости мешалке быстро сливают раствор в колбу. Перемешивание продолжают в течении 15 мин, после чего избыток щелочи нейтрализуют 1 н раствором HCl (по 1 %-му спиртовому раствору метилового оранжевого) и реакцию массу переносят в колбу для перегонки с водяным паром (рис. 12).

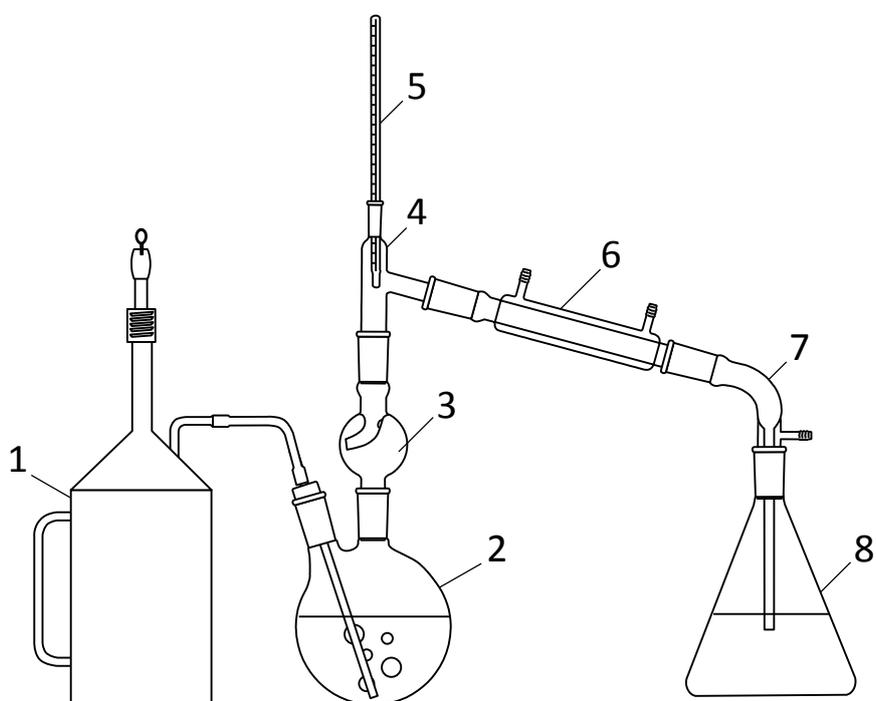


Рис. 12. Прибор для перегонки с водяным паром:

1 – паровик; 2 – колба для перегонки; 3 – брызгоуловитель; 4 – насадка для перегонки; 5 – термометр; 6 – прямой холодильник; 7 – алонж; 8 – приемник

Перегонку ведут до получения прозрачного дистиллята. Горячую суспензию отфильтровывают на воронке Бюхнера, полимер промывают ацетоном и дистиллированной водой до удаления ионов хлора (проба с

AgNO₃), а затем снова ацетоном. Полимер сушат при 70...80 °С до постоянной массы и исследуют по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить полиамид по рецепту 5, 6, 7 или 8, написать схему реакции поликонденсации при получении полимера.
2. Определить выход полимера (в г и % от мономеров).
3. Определить растворимость полиамида.
4. Определить содержание концевых групп в полимере.
5. Определить приведенную вязкость ζ полиамидов в крезоле.
6. Рассчитать молекулярный вес полиамида и степень поликонденсации по содержанию концевых групп и по ζ . Результаты исследований оформить в виде табл. 14.



Таблица 14

Форма записи результатов

Загрузка						Выход полиамида		ζ	Молекулярный вес		Степень поликонденсации	
Хлорангидрид		Диамин		NaOH		г	% (от теоретического)		по ζ	по концевым группам	по ζ	по концевым группам
моль	г	моль	г	моль	г							

Часть 3. Получение полиуретанов

Мировое производство полиуретанов (ПУ) в 2004 году превысило 10 млн т и занимает 5-е место по объему производства после полиэтилена, полипропилена, ПВХ, стироловых полимерных материалов и ПЭТФ.

Средний рост спроса ПУ материалов в мире в 1998–2004 гг оценен в 5 %. По регионам этот показатель составляет: Азиатско-Тихоокеанский — 10 %, Европа — 3 %. Наибольшая часть потребления ПУ приходится (рис. 13) на Северную Америку (34 %), второе место за Европой (33 %), и третье — Азия-Океания (22 %).

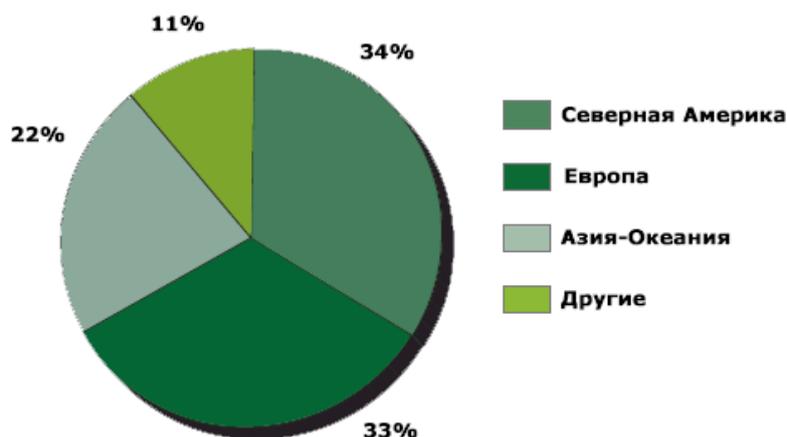


Рис. 13. Мировой уровень потребления ПУ

Основными изделиями из ПУ являются:

- мягкие и твердые пены (используются главным образом как теплоизоляционный материал в строительстве или мебельной отрасли, покрытие для беговых дорожек и спортзалов, а также как наполнитель для отделки салонов автомобилей);
- полиуретановые волокна;
- лаки;
- клеи;
- каучуки (для производства автомобильных шин).

Из ПУ можно изготавливать материалы с очень разнообразными свойствами, изменение которых зависит от функциональности изоцианатов и длины полимерной цепи. Полиуретаны обладают хорошей совместимостью с резиной и металлом.

ПУ-акрилонитриловые композиты используются как покрытия и клеи, устойчивые к механическому и химическому воздействию, и в то же время без опасные для окружающей среды. Прозрачные эластомеры ПУ применяются в производстве спортивной обуви.

Большая часть ПУ потребляется в виде пен, которые составляют 90 % производства всех полиуретанов. Пены получают добавлением в полимеризующую массу порофора (порообразующего вещества), который генерирует газ во время экзотермической реакции образования ПУ. В последнее время особенно сильно развивается производство и использование полиуретановых эластомеров. Эластомеры из полиуретанов можно получать с широким диапазоном свойств. Благодаря высокому модулю прочности ПУ, в сравнении с другими эластомерами, из них можно изготавливать изделия с более тонкими стенками.

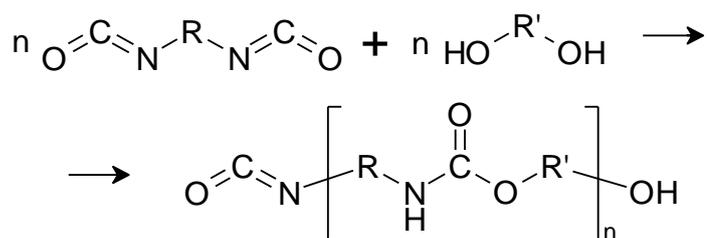
Производство эластомеров полиуретана составляет 16 % производства всех ПУ-материалов, но процентная доля сектора их применения гораздо больше.

Очень часто по своим характеристикам ПУ превосходят резины. Это возможно благодаря исключительным техническим свойствам полиуретанов, недостижимым для других эластомеров.

На мировом рынке представлено много различных видов термопластичных полиуретановых материалов (ТПУ), отличающихся по свойствам и применению. В частности, ТПУ производства фирмы AES (Бельгия) под торговыми марками Santroprene, Geolast, Dytron XL, Teresfin составляют альтернативу материалам из натурального и синтетического каучука. ПУ можно перерабатывать на типовом оборудовании для термопластов, методом инъекции, выдавливания (но с раздутием), а также каландрированием и т. п.

3.1. Полиуретаны из алкиленгликолей и диизоцианатов

Основной промышленный способ получения полиуретанов заключается в поликонденсации алкилен- или арилендиизоцианатов с ди- и полифункциональными гидроксилсодержащими соединениями. В качестве гидроксилсодержащих реагентов используют не только алкиленгликоли, но также простые и сложные полиэфиры, содержащие свободные гидроксильные группы. Процесс уретанообразования можно представить схемой:



В табл. 15 приведены рецепты для получения линейных полиуретанов.

Таблица 15

Рецепты для получения полиуретанов линейного строения

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Гексаметилендиизоцианат свежеперегнанный	19 (0,11 моль)	19 (0,11 моль)	–	–
Диэтиленгликоль	10 (0,09 моль)	–	–	–
Бутандиол-1,4	–	8,5 (0,09 моль)	8,5 (0,09 моль)	–
Толуилендиизоцианат-2,4 свежеперегнанный	–	–	19,1 (0,11 моль)	16 (0,09 моль)
Хлорбензол	250	150	150	250
Дихлорбензол-1,4	–	100	100	–
Триэтиленгликоль	–	–	–	16,5 г (0,11 моль)

Методика получения полиуретанов линейного строения

Согласно рецепта 1 в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл с обратным холодильником, механической мешалкой с жидкостным затвором и термометром при работающей мешалке загружают последовательно хлорбензол, 1,6-гексаметилендиизоцианат и диэтиленгликоль. Колбу нагре-

вают до кипения реакционной массы и кипятят содержимое колбы в течение 6 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, переносят в колбу для перегонки с водяным паром (прибор для перегонки с водяным паром – на рис. 12, а установка для получения полиуретана – на рис. 4). Из колбы отгоняют хлорбензол, а остаток из колбы выливают в фарфоровую чашку, отделяют конденсат декантацией, а полимер сушат в термошкафу при 80 °С до постоянной массы.

Согласно рецептов 2, 3 и 4 полиуретаны получают в среде смеси хлорбензола и дихлорбензола. В реакционную трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником загружают смесь растворителей и бутандиол. После нагревания до 60 °С вводят диизоцианат. Температуру в колбе доводят до кипения растворителей и продолжают реакцию в течение 4...5 ч. Полимер, нерастворимый в хлорбензоле выпадает из него в виде порошка или хлопьев. Продукт реакции отфильтровывают, растворитель отгоняют острым паром, а затем полимер подвергают сушке в вакууме при 65 °С. Высушенные полимеры исследуют по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить полиуретан по одному из заданных рецептов и написать схему реакции образования полимера.
2. Определить выход полиуретана (в г и вес. %) от массы загруженных мономеров.
3. Определить качественную растворимость полученного полимера.
4. Определить поведение полимера при нагревании термогравиметрическим способом.
5. Определить относительную вязкость полиуретана в метакрезоле.



3.2. Получение пенополиуретанов

Отличительная особенность полиуретанов состоит в том, что они широко востребованы в технике и в быту в виде клеящих, пленкообразующих и вспенивающихся композиционных материалов. В качестве исходных гидроксилсодержащих реагентов в таких полиуретановых композициях используются простые и сложные олигоэфиры (с молекулярной массой от 400 до 2200 и со

свободными гидроксильными группами). В зависимости от строения олигоэфира, участвующего в уретанообразовании, образуются либо разветвленные полиуретаны, обладающие твердостью, жесткостью и повышенной прочностью, либо эластичные полиуретаны линейного или слаборазветвленного строения.

В любом случае процесс двухстадиен: на первой стадии получают олигоэфир, на второй – проводят процесс уретанообразования, который совмещают с процессом приготовления полиэфируретановой композиции.

3.2.1. Получение олигомерных сложных полиэфиров для полиэфируретановых композиций

В табл. 16 приведены рецепты для получения олигомерных сложных полиэфиров.

Таблица 16

Рецепты для получения олигоэфиров

Компоненты, моль (г)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Адипиновая кислота	0,16 (23,4)	0,25 (36,5)	0,1 (14,6)
Диэтиленгликоль	0,16 (17)	–	0,1 (10,6)
Триметилпропан	0,01 (1,3)	–	–
Глицерин	–	0,38 (35)	–
Фталевый ангидрид	–	0,05 (7,2)	–
Себациновая кислота	–	–	0,05 (10,1)

Методика проведения поликонденсации при получении олигоэфира

Согласно рецепта 2 в круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную механической мешалкой с гидравлическим затвором, ловушкой Дина–Старка с обратным холодильником и термометром, загружают глицерин, адипиновую кислоту и фталевый ангидрид. Смесь нагревают на масляной бане до расплавления. Затем включают мешалку и доводят температуру реакционной массы до 160 °С. Контролируют завершенность процесса по кислотному числу, отбирая с периодичностью 1 ч пробы из реакционной массы. Процесс завершают по достижении кислотного числа полиэфира 140...180, после чего горячий расплав выливают в фарфоровый стакан, предварительно взвесив его.

Согласно рецептов 1 и 3 процесс проводят аналогично описанной выше методики, проводят поликонденсацию при 180 °С и завершают процесс при достижении кислотного числа полиэфира 140...160.

Полученные олигоэфиры охлаждают до комнатной температуры и используют далее для получения пенополиуретанов.

3.2.2. Получение эластичных пенополиуретанов

Широко распространенным эластичным пенополиуретаном является поролон. В качестве гидроксилсодержащего сырья для поролона используют сложный полиэфир, полученный по рецепту 1. Известно много рецептов для получения эластичных пенополиуретанов, некоторые из них приведены в табл. 17.

Таблица 17

Рецепты для получения эластичных пенополиуретанов

Компоненты, вес ч	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Полиэфир	100	100	100	100	30
Толуилендиизоцианат	45	39	39	31	20
H ₂ O	6,0	5,0	2,5	1,8	2
Катализатор	1,0	1,0	0,5	0,5	–
Эмульгатор	4,2	2,0	1,0	10	–

Примечание: В рецепте 5 – полиэфир, полученный по рецепту 3, и

2,4-толуилендиизоцианат. В рецептах 1–4 – смесь 2,4- и

2,6-толуилендиизоцианатов, можно – 2,6-толуилендиизоцианат, а полиэфир по рецепту 1.

Методика получения эластичных пенополиуретанов

Процесс получения пенополиуретана складывается из следующих стадий:

- подготовка компонентов;
- получение и вспенивание полиуретана;
- изготовление и вызревание поролоновых блоков.

1. Стадия подготовки компонентов заключается в получении олигомерного сложного полиэфира и приготвлении активаторной смеси.

Методики получения полиэфиров уже описаны выше. Для эластичных пенополиуретанов подходят рецепты 1 или 3 (табл. 16).

Количество активаторной смеси и отдельных компонентов в ней будет определяться количеством исходного полиэфира и рецепта, выбранного для приготовления пенополиуретана (табл. 17). Активаторная смесь готовится в отдельном фарфоровом стакане или круглодонной колбе с мешалкой путем тщательного перемешивания точно отмеренных компонентов (согласно выбранного рецепта):

- дистиллированная вода;
- эмульгатор – натриевые соли сульфокислот;
- катализатор – диметиланилин;
- при необходимости может быть добавлен еще один компонент;

Регулятор пор – парафиновое масло.

2. Для получения пенополиуретана в фарфоровый стакан, в котором уже содержится взвешенное количество сложного полиэфира, приливают необходимое количество активаторной смеси (согласно рецептов 1...4) или воды (согласно рецепта 5). Смесь тщательно перемешивают шпателем и добавляют толуилендиизоцианат. Образование полиуретана сопровождается появлением желто – белого окрашивания. Интенсивное перемешивание продолжают до начала выделения пузырьков углекислого газа, после чего процесс переходит в третью стадию.

3. Реакционную массу переносят в форму из картона, алюминиевой фольги или фарфоровый тигель. Форму с полиуретаном выдерживают до полного вспенивания и затвердевания в течение 24 ч. Можно ускорить процесс затвердевания пенополиуретана подогревом формы в термошкафу при 70...100 °С в течение 1...2 ч.

3.2.3. Получение жестких пенополиуретанов

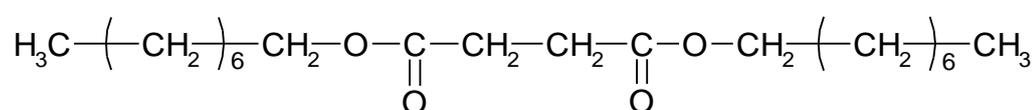
Методика получения жестких полиуретанов включает те же стадии, что и при получении эластичных пенополиуретанов:

- получение сложного полиэфира разветвленного строения и раствора вспенивателя;
- получение полиуретана;
- вспенивание полиуретана и отверждение пенополиуретана.

Для получения сложного полиэфира разветвленного строения в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с герметическим затвором, термометром, ловушкой Дина–Старка и обратным холодильником, загружают глицерин, адипиновую кислоту и фталевый

ангидрид согласно рецепта 2 (табл. 16). Реакционную смесь нагревают на масляной бане до расплавления, включают мешалку и доводят температуру реакционной смеси до 160 °С. Поликонденсацию продолжают до заданного кислотного числа (40...70 или 100...140), отбирая пробы для контроля завершенности процесса по кислотному числу один раз в ч. По окончании реакции расплав полиэфира выливают в фарфоровый стакан и используют для получения полиуретана.

В качестве вспенивающего раствора используют, например, 10 %-й раствор аэрозоля в ацетоне, или воду. Аэрозоль представляет собой диоктилсукцинат – диоктиловый эфир янтарной кислоты:



Для получения полиуретана полиэфир и диизоцианат смешивают согласно рецепта в фарфоровом стакане, тщательно перемешивая шпателем до совместимости, после чего перемешивание продолжают до желто – белого окрашивания массы, свидетельствующего об образовании полиуретана. Чтобы температура в процессе уретанообразования не поднялась выше 30 °С, стакан с реакционной массой помещают в охлаждающую баню.

Свойства образующегося полиуретана и условия его последующего вспенивания в значительной степени определяются рецептом. В рецептах соотношение полиэфира и диизоцианата могут варьироваться (пример рецептов в табл. 18).

Таблица 18

Рецепты для пенополиуретанов

Компоненты, вес. ч	Рецепт 1	Рецепт 2
Полиэфир	150 г	75 г
2,4-Толуилендиизоцианат	140 г	А г
10 %-й раствор аэрозоля в ацетоне	16 мл	-

Примечание: Количество толуилендиизоцианата А (в г), необходимое для получения пенополиуретана, согласно рецепта 2, рассчитывают по формуле:

$$A = \frac{1,554 \cdot \text{КЧ} \cdot a}{1000},$$

где КЧ – кислотное число применяемого полиэфира; a – количество взятого полиэфира, г; 1,554 – коэффициент пересчета.

Диизоцианат берут в удвоенном количестве от рассчитанного.

Методика вспенивания полиуретана

Для вспенивания полиуретана в соответствии с рецептом 1 (табл. 18) по мере того, как реакционная масса становится непрозрачной и приобретает желто-белое окрашивание, в реакционную массу в течение 1...2 мин добавляют раствор аэрозоля. Не прекращая перемешивания, реакционную смесь вносят в форму, нагретую до 65...71 °С. После образования пены массу отверждают 1 ч при 65,5 °С и далее в течение двух часов при 115,5 °С. Из указанных веществ получается жесткий пенополиуретан. Возможно вспенивание и отверждение пенополиуретана при температуре 25...30 °С в течение 25...30 мин.

Согласно рецепта 2 (табл. 18) вспенивание полиуретана происходит при взаимодействии свободных изоцианатных групп полиуретана с водой, содержащейся в полиэфире. В этом случае перемешивание реакционной массы в процессе уретанообразования продолжают после желто-белого окрашивания до начала выделения пузырьков углекислого газа. После этого реакционную массу переносят в форму и выдерживают в ней не менее суток для полного вспенивания и затвердевания. Для ускорения процесса затвердевания форму с массой можно нагреть в термошкафу при 70...90 °С в течение 2 ч.

Задание

1. Получить пенополиуретан по одному из рецептов, приведенных в табл. 17 и 18.
2. Написать реакции на всех стадиях получения пенополиуретана (получение сложного полиэфира, полиуретана, образование пенополиуретана и его отверждение).
3. Определить выход полиэфира, полиуретана и пенополиуретана (в г и вес. %).

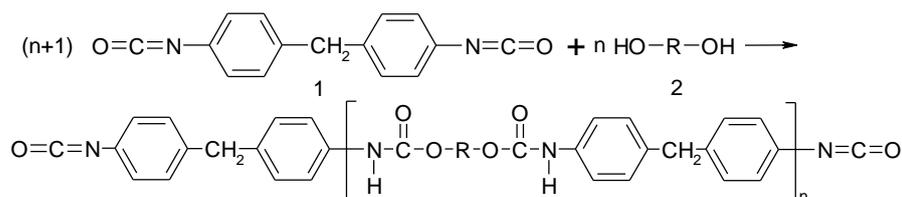


4. Определить кислотное число полиэфира, полученного на первой стадии.
5. Определить качественную растворимость полиуретана.

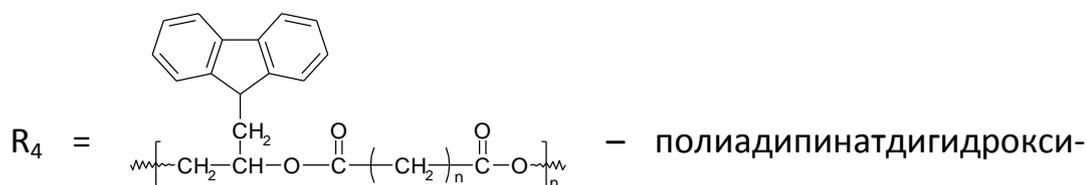
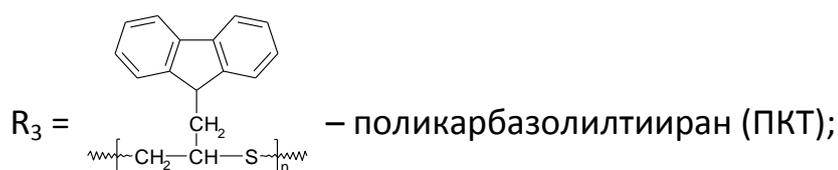
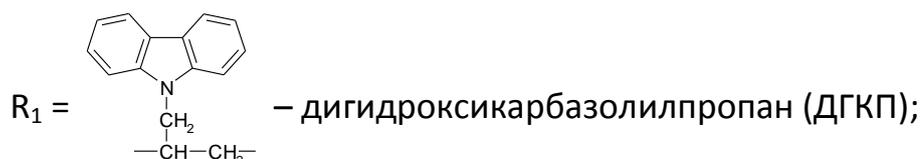


3.3. Получение полиуретанов карбазольного ряда

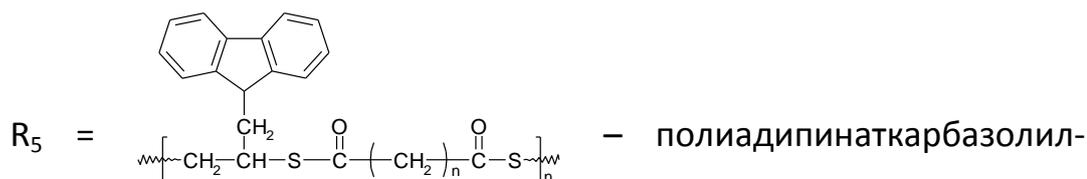
Образование полиуретанов карбазольного ряда можно представить схемой:



где 1 – дифенилметандиизоцианат, наименее токсичный среди изоцианатных компонентов (МДИ); 2 – производные карбазола в качестве гидроксилсодержащих компонентов:



карбазолилпропан (ПАДГКП);



тиран (ПАКТ);

Процесс образования полиуретанов, содержащих в своей структуре карбазолильные заместители, проводят в две стадии. Вначале получают производные карбазола.

Методики получения ПЭПК и ПКТ приведены в 3-й части пособия, там же приведены условия получения ПА ДГКП и ПАКТ. ДГКП получают гидратацией ЭКП в среде диоксана при кислотном катализе (H_3PO_4).

Рецепты синтеза этих производных карбазола приведены в табл. 19.

Таблица 19

Условия для синтеза производных карбазола

Синтезируемое производное	Исходные реагенты, г	Растворитель, см ³ /г	Температура, °С	Продолжительность синтеза, ч
ДГКП	ЭКП – 44,54 H ₂ O – 215,69 H ₃ PO ₄ – 8,91	Диоксан, 10	Кипение реакционной смеси	6
ПЭПК	ЭКП – 125 КОН – 2,5	Ксилол, 1,5	110...130	8
ПКТ	КТ – 50 ДЭА – 12,5	Этанол, 10	80	2
ПАДГКП	ДГКП – 12 АК – 7	Расплав	170	10
ПАКТ	КТ – 50 АК – 28,3	о-Ксилол, 8	140	8

Примечание: ЭПК – эпоксипропилкарбазол; КТ – карбазолилтиран; ДЭА – диэтиламин; АК – адипиновая кислота.

Методика получения полиуретанов карбазольного ряда

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой с гидрозатвором и термометром, загружают ДГКП (или другое производное карбазола из перечисленных в табл. 44) и МДИ в эквимольном соотношении, например 12,05 г (0,05 моль) ДГКП и 12,50 г (0,05 моль) МДИ. Далее в колбу приливают диоксан из расчета 3 см³/г

загруженных реагентов. При перемешивании нагревают реакционную массу до 120 °С, выдерживают при перемешивании, контролируя завершенность процесса методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол, элюент – бензол : ацетон = 9 : 1). Продолжительность поликонденсации в указанных условиях – 8 ч.

Проведение процесса в среде органического растворителя способствует понижению вязкости реакционной смеси при сравнительно невысоких температурах, что позволяет избежать деструктивных процессов. Использование в качестве среды смеси диоксана с ДМСО (1 : 1), благоприятно сказывается на гомогенизации реакционной массы и облегчает выделение продукта уретанообразования из реакционного раствора.

По окончании взаимодействия реакционную массу высаждают в десятикратный избыток изопропилового спирта. Осадок полиуретанов отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат, сначала на воздухе (в вытяжном шкафу), а затем в сушильном шкафу при температуре 40...45 °С. Продукт уретанообразования очищают переосаждением из раствора в смеси диоксана и ДМСО (1 : 1), взятой из расчета 6 мл/г продукта синтеза, в десятикратный избыток изопропилового спирта.

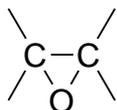
Задание

1. Получить один из полиуретанов карбазольного ряда.
2. Написать схемы химических реакций, протекающих на различных стадиях процесса.
3. Определить выход полиуретана (в г и в масс. %).
4. Определить качественную растворимость полиуретана.
5. Отобрать в процессе уретанообразования пробы из реакционной массы (через 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 и 420 мин от начала процесса) и определить относительную вязкость проб на вискозиметре Оствальда–Пинкевича с диаметром капилляра 0,56 мм 0,05 %-х растворов в диметилсульфоксида.
6. Построить кинетическую зависимость процесса в координатах «относительная вязкость – продолжительность процесса».



Часть 4. Получение эпоксидных смол

Эпоксидные смолы представляют собой олигомеры или полимеры, содержащие в молекуле эпоксидную группу



или α -оксидный цикл. В таких группах из-за силь-

ного искажения валентных углов возникает напряжение в циклах и внутренний электронный дефицит, приводящий к неравномерному распределению электронной плотности. Следствием этого является значительная делокализация электронной пары атома кислорода. За счет высокой реакционной способности эпоксидные группы легко вступают в реакции присоединения с веществами, содержащими подвижный атом водорода.

В соответствии с данными Госкомстата РФ, в 2001 г. объем производства эпоксидных смол составил 13,3 тыс. т, увеличившись за три года (с 1998 по 2001 гг.) более чем в 2 раза. В 2002 г. объем их выпуска, по всей видимости, несколько сократился. Это связано с уменьшением объемов производства продукции в основной области их использования — лакокрасочной промышленности, а также с ростом конкуренции со стороны зарубежных производителей. Госкомстатом РФ производство эпоксидных смол зафиксировано на 8 предприятиях, совокупная мощность которых составляет более 52 тыс. т продукции в год. Наиболее современные и крупные мощности по производству эпоксидных смол (20 тыс. т в год), введенные в эксплуатацию в 1984–1989 гг., имеет Санкт-Петербургское НПФ «Пигмент». Однако сейчас это предприятие фактически не выпускает товарную продукцию и не предоставляет информацию об ассортименте вырабатываемых смол. Производимые им эпоксидные смолы используются как полуфабрикат для внутривозовского потребления. Основным поставщиком эпоксидных смол на отечественный рынок, обеспечивающий более 73 % общероссийского производства, — ОАО «Уфхимпром». В 2001 г. мощности этого предприятия были загружены более чем на 100 %.

Среднегодовые мировые темпы роста производства эпоксидных смол, по прогнозам британского консалтингового агентства Merchant Research & Consulting Ltd., к 2010 г. составят 4 % в год. Темпы роста потребления – 7...8 %.

В России некоторое время назад наблюдался повышенный интерес потребителей к эпоксидным смолам. Это было обусловлено общими тенденциями в экономике страны, на фоне которых росло производство продукции в отраслях, использующих эпоксидные смолы, главным образом, в лакокрасочной промышленности. На долю этого сегмента рынка приходится до 30 % общего объема использования эпоксидных смол, а также полимерных стройматериалов (клеев и компаундов), на которые расходуется порядка 25 % смол, электроизоляционных материалов. Но когда под влиянием роста импорта конечной продукции сократился или вовсе прекратился прирост выпуска отечественной продукции, ее замещающей, емкость рынка эпоксидных смол почти перестала увеличиваться.

Во втором по емкости сегменте рынка: в производстве клеев, герметиков, составов для наливных полов и прочей продукции, используемой в строительной индустрии – ситуация более благоприятная. Именно на этот сегмент работают новые компании, занимающиеся эпоксидными материалами. К тому же строительная отрасль остается одной из самых динамично развивающихся.

Увеличение емкости рынка эпоксидных смол составляет сейчас 2...3 % в год. Более высокие темпы роста возможны только при изменении ситуации в лакокрасочной промышленности, продукция которой пока не может преодолеть конкуренцию импорта, при чем во многом из-за недостаточно развитой отечественной сырьевой базы для производства высокотехнологичной продукции.

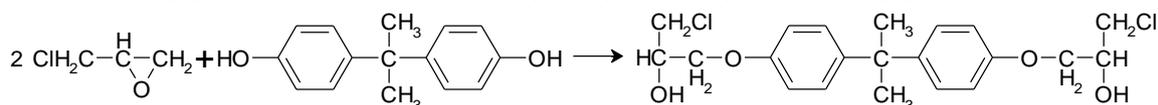
Наиболее популярные марки смол — неотвержденные эпоксидно-диановые смолы ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22. Они представляют собой растворимые и плавкие реакционноспособные олигомерные продукты на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана, но их можно перевести в неплавкое и нерастворимое состояние действием отвердителей раз-

личного типа. Эти смолы применяются в электротехнической и радио-электронной промышленности, авиа-, судо- и машиностроении, а также в строительстве — как компонент заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армированных пластиков.

Для получения эпоксидных полимеров в промышленности используют различные химические методы.

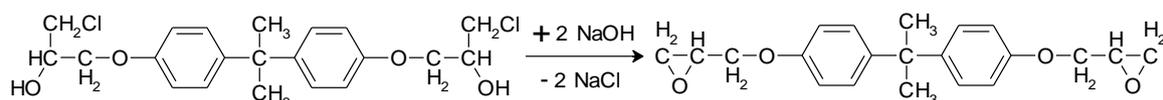
1. *Метод поликонденсации*, в основе которого лежит взаимодействие протонодонорных соединений (двух- или многоатомных фенолов, спиртов, аминов или кислот) с эпихлоргидрином (ЭПХГ) с последующей регенерацией эпоксидной группы в результате дегидрохлорирования.

Так, при взаимодействии эпихлоргидрина по эпоксигруппе с дифенилолпропаном образуется вещество, содержащее четыре функциональные группы – два атома хлора и два вторичных гидроксила:



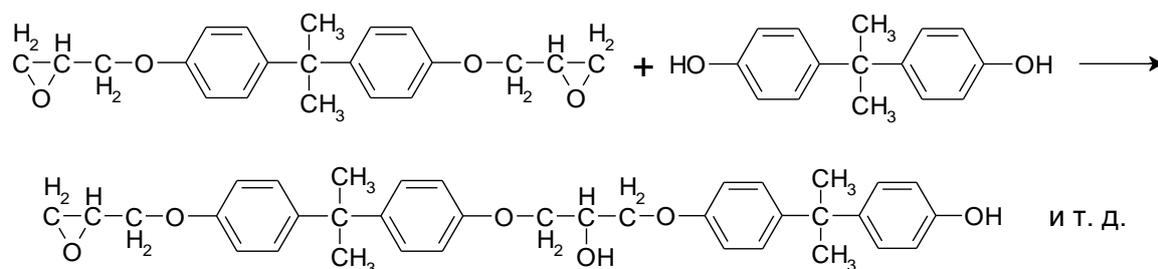
Реакция протекает на холоду с выделением тепла (71,641 кДж/моль или 17,139 ккал/моль).

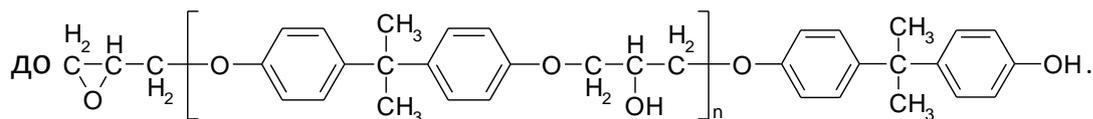
Так как атом хлора находится в α -положении относительно гидроксильной группы, то в щелочной среде отщепляется HCl и образуется новая эпоксидная группа:



Образование эпоксигруппы из хлоргидриновой требует затрат тепла (117,42 кДж/моль или 28,09 ккал/моль).

В дальнейшем первичные продукты конденсации реагируют с дифенилолпропаном без выделения побочных продуктов с образованием эпоксидного олигомера:

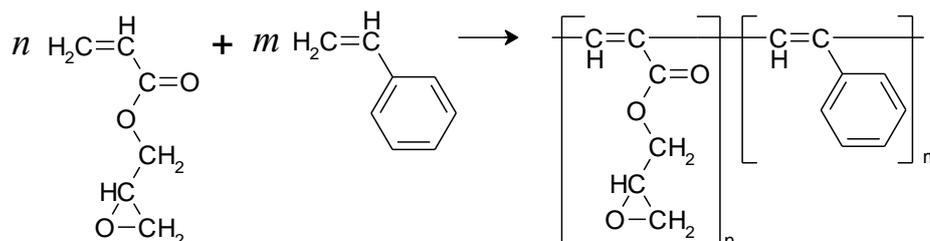




Эпоксидный полимер

где n имеет различное значение (чаще всего 2...7).

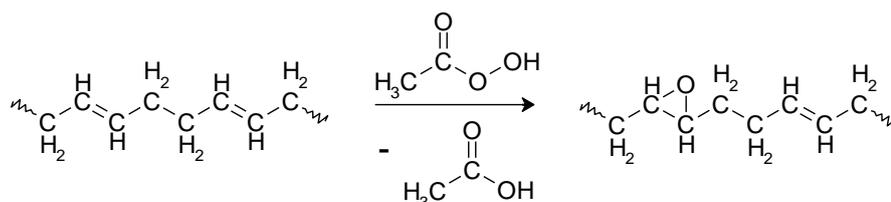
2. Полимеризация и/или сополимеризация непредельных мономеров, содержащих эпоксидные группы:



Этим методом получают высокомолекулярные эпоксидные полимеры.

3. Метод полимераналогичных превращений, заключающийся в эпоксидировании непредельных соединений. Метод используется для получения эпоксидных производных каучуков окислением полимеров и сополимеров бутадиена с помощью органических надкислот (надуксусной, надбензойной, надмуравьиной), пероксидов и гидропероксидов, кислорода.

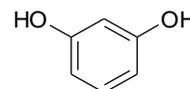
Например, эпоксидированием жидкого полибутадиена с помощью надуксусной кислоты получают эпоксидную смолу «оксирон»:



Эпоксидированием с помощью эпихлоргидрина как новолачных, так и резольных фенолоформальдегидных смол в промышленности получают эпоксиднофенолоформальдегидные смолы, обладающие ценным комплексом свойств, присущих как эпоксидным, так и фенолоформальдегидным смолам.

4.1. Получение эпоксидных смол поликонденсацией эпихлоргидрина с бифункциональными фенолами

В основе поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами лежит реакция эпоксигруппы эпихлоргидрина с подвижными атомами водорода гидроксильных групп в молекулах фенолов. Из моноядерных фенолов, содержащих две гидроксильные группы, наиболее доступны и востребованы *резорцин*



и *гидрохинон* , а из бисядерных – 4,4'-диоксидифенилпропан (ДФП, диан, бисфенол-А).

Схема взаимодействия диана с эпихлоргидрином приведена выше. В табл. 20 приведены рецепты для получения эпоксидных смол из диана и резорцина.

Таблица 20

Рецепты для получения эпоксидных смол из диана и резорцина

Компоненты, моль	Номер рецепта смолы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диоксидифенилолпропан	1	1	1	1	1	–	–	–	–	–
Резорцин	–	–	–	–	–	1	1	1	1	1
Эпихлоргидрин	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Едкий натр	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0

Для синтеза применяют 0,25 моль ДФП и 0,30 моль резорцина. Количество остальных реагентов рассчитывают, исходя из заданного рецепта. Щелочь применяют в виде 25 %-го водного раствора. При получении эпоксидной смолы на основе ДФП при мольном соотношении ЭПХГ : ДФП равном 2 : 1 и 2,5 : 1 поликонденсацию лучше проводить добавляя вместе с ДФП и ЭПХГ 50 мл толуола (перед введением едкого натра). Прибор для получения эпоксидных смол представлен на рис. 14. Возможна разная последовательность загрузки реагентов при синтезе смол.

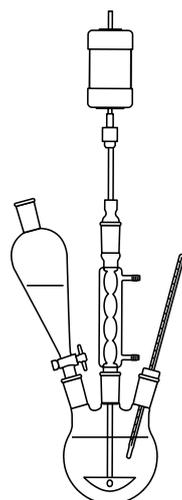


Рис. 14. Прибор для получения эпоксидных смол

Методика получения эпоксидной смолы

Вариант 1. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружают ЭПХГ иДФП или резорцин (если необходимо добавляют толуол) и смесь перемешивают до получения однородной суспензии. Суспензию затем нагревают на водяной бане до 60...65 °С и из капельной воронки при перемешивании постепенно вводят половину расчетного количества раствора щелочи. Поликонденсацию проводят при этой температуре в течение 1 ч, после чего добавляют половину оставшегося количества щелочи и продолжают реакцию при 65...70 °С в течение 1,5 ч. Затем добавляют остальное количество щелочи и поликонденсацию ведут при 75 °С еще 1 ч. По окончании поликонденсации смолу отделяют от нижнего водного слоя и промывают в колбе горячей водой (70...80 °С) при перемешивании в течение 7...10 мин. После отстаивания воду сливают и смолу промывают до отсутствия в промывных водах ионов хлора (проба с AgNO_3) и нейтральной реакции (по фенолфталеину). Промытую смолу переносят в фарфоровую чашку и сушат в термостате при 150...170 °С или в вакуум-сушильном шкафу при температуре 70...100 °С и остаточном давлении 40...60 мм рт. ст. до постоянной массы.

В высушенной смоле определяют содержание эпоксидных групп и рассчитывают молекулярную массу, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент. По содержанию эпоксидных групп рассчитывают необходимое количество отвердителя.

Вариант 2. В реакционную колбу загружаютДФП или резорцин и весь раствор щелочи, смесь перемешивают до полного растворения диана. После

растворения ДФП содержимое колбы нагревают на водяной бане до 95...100 °С и при перемешивании из капельной воронки постепенно в течение 2...3 ч, вводят ЭПХГ. Молекулярная масса смолы зависит от скорости добавления ЭПХГ. Чем медленнее вводят ЭПХГ, тем выше молекулярная масса смолы. По окончании загрузки ЭПХГ поликонденсацию проводят еще 45...60 мин. Промывку и сушку смолы ведут как описано в *варианте 1*. Высушенную смолу анализируют.

Если полученная смола имеет высокую вязкость, целесообразно после отделения водно-солевого слоя растворить смолу в толуоле и промыть толуольный раствор смолы. По окончании промывки толуол отгоняют с водяным паром (установка на рис. 9) и смолу сушат при указанных выше условиях.

Вариант 3. В реакционной колбе с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 10) растворяют 5 г сухого едкого натра в 43,3 мл дистиллированной воды. В приготовленный раствор щелочи вводят при работающей мешалке 20 г дифенилолпропана. После полного его растворения в колбу медленно из капельной воронки вливают 16,2 г эпихлоргидрина.

Смесь нагревают на водяной бане до 70 °С в течение 45 мин. Затем в колбу добавляют вторую порцию щелочи (2 г едкого натра в 6 мл дистиллированной воды) и продолжают нагревание в течение 30 мин. при 80 °С. После этого в колбу вводят третью порцию раствора щелочи (0,73 г едкого натра в 25 мл дистиллированной воды), повышают температуру реакционной массы до 96 °С и выдерживают при этой температуре еще 1 ч. Полученный смолообразный продукт извлекают из колбы, промывают несколько раз в фарфоровой чашке водой, нагретой до 50 °С, до нейтральной реакции промывных вод.

Промытый продукт реакции подсушивают в вакуум-сушильном шкафу при 50 мм рт. ст. и получают жидкую смесь олигомеров, которую далее анализируют и используют для приготовления различных полимерных композиций.

Для получения твердого продукта олигоэпоксид подсушивают при 130 °С, в результате чего получают твердую смолу светло-желтого цвета, растворимую в ацетоне.

При необходимости более тщательной очистки полимер растворяют в ацетоне в соотношении 1 : 1 и осаждают из ацетонового раствора водой. Осадок полимера отфильтровывают и при помощи 5-го раствора азотнокислого серебра определяют в нем наличие хлора. В случае положительной ре-

акции на ион хлора операцию очистки повторяют. По этому варианту получают диановую эпоксидную смолу марки ЭД-20.

Вариант 4. В реакционную колбу (рис. 10) загружают 20 г дифенилолпропана и через капельную воронку в течение 30 мин добавляют 54,5 г 10 %-го водного раствора едкого натра. Затем приливают 17,0 мл толуола и при перемешивании нагревают реакционную смесь до 35 °С. При этой температуре загружают 12,2 г эпихлоргидрина. С момента загрузки эпихлоргидрина начинается конденсация, которая сопровождается выделением тепла. Нельзя допускать повышения температуры выше 65...70 °С. Через 2 ч повышают температуру до 80...85 °С и продолжают реакцию при перемешивании еще 1 ч при этой температуре. Образовавшийся толуольный раствор олигомера промывают водой при перемешивании. В делительной воронке отделяют органическую часть от водной, из органической части отгоняют вначале азеотропную смесь толуол-вода, а затем толуол в вакууме 500...600 мм рт. ст. (рис. 15). Смолу переносят в фарфоровую чашку, помещают в вакуум-сушильный шкаф и высушивают до постоянной массы при остаточном давлении 40...60 мм рт. ст.

По этому варианту получают диановую эпоксидную смолу марки ЭД-8.

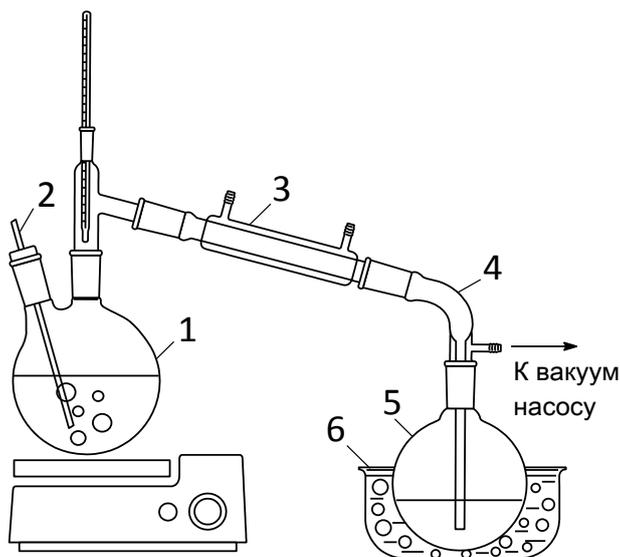


Рис. 15. Прибор для сушки смолы:

1 – колба с реакционной смесью; 2 – капилляр; 3 – холодильник; 4 – вакуумный аллонж; 5 – приемник; 6 – баня со льдом

Задание

1. Получить эпоксидную смолу по одному из вариантов (1 – 4). Использовать в вариантах 1 и 2 рецепты из табл. 20. Рассчитать количество исходных реагентов (в г и вес. % от ДФП или резорцина) в соответствии с заданным рецептом.
2. Написать схемы проходящих в процессе синтеза реакций.
3. Определить выход смолы (в г и вес. % от ДФП или резорцина).
4. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
5. Определить молекулярную массу, степень поликонденсации и эпоксидный эквивалент полученных смол. За эпоксидный эквивалент принимают массу смолы, приходящуюся на одну эпоксидную группу.
6. Провести отверждение смолы с наполнителем и без него.
7. Определить теплостойкость смолы по Вика и содержание трехмерной фракции (в %) экстракцией ацетоном.



Результаты экспериментов оформить в виде таблицы (табл. 21).

Таблица 21

Форма записи результатов

Загрузка, г			Выход смолы		Характеристика смолы			
ДФП	ЭПХГ	NaOH	г	% от ДФП	Содержание эпоксидных групп	Мол. масса	Степень поликонденсации, n	Эпоксидный эквивалент

4.2. Получение эпоксидных смол на основе гликолей

Вариант 1. Для синтеза эпоксидной смолы применяют 0,3 моль (18,6 г) этиленгликоля (ЭГ) или 0,15 моль (15,8 г) диэтиленгликоля (ДЭГ). Необходимые количества эпихлоргидрина и едкого натра рассчитывают в соответствии с рецептом (табл. 22). Щелочь используют в твердом виде.

Таблица 22

Рецепты эпоксидных смол из алкилгликолей

Компоненты, моль	Рецепт 1	Рецепт 2
ЭГ	1	–
ДЭГ	–	1
ЭПХГ	5	5
NaOH	2	2

Методика получения эпоксидных смол

В реакционную колбу (рис. 14) загружают ЭПХГ и соответствующее количество ЭГ или ДЭГ. Смесь при перемешивании нагревают до 60...65 °С. После получения однородной смеси пятью порциями с интервалом 30 мин между загрузками добавляют при перемешивании 60 % от рассчитанного количества NaOH. Через 30 мин после загрузки пятой порции щелочи отфильтровывают NaCl через фильтр из бязи на воронке Бюхнера. Затем обратный холодильник заменяют на прямой (рис. 15) и отгоняют азеотроп ЭПХГ с водой при остаточном давлении 160...100 мм рт. ст. и температуре 50 °С в начале отгонки и не более 100 °С в конце. Отгонку прекращают при появлении капель прозрачной жидкости.

После этого прямой холодильник снова заменяют обратным (рис. 26) и в реакционную колбу добавляют ЭПХГ в количестве, равном отогнанному. Смесь перемешивают, а затем, не прекращая перемешивания, при температуре 60...65 °С загружают оставшиеся 40 % от расчетного количества NaOH четырьмя равными порциями с интервалом 30 мин. Спустя 30 мин после введения последней порции едкого натра поликонденсацию заканчивают.

Для нейтрализации непрореагировавшей щелочи через трубку, вставленную в боковой тубус реакционной колбы и погруженную в раствор смолы, при перемешивании медленно подают углекислый газ в течение 10 мин. Полноту нейтрализации контролируют в пробе объемом ~ 1 мл, отобранной

стадии методом тонкослойной хроматографии (ТСХ: сорбент – силуфол, элюент – бензол : ацетон в соотношении 8 : 2).

Затем реакционную массу в колбе охлаждают и разбавляют небольшим количеством хлороформа (10 мл) и высаждают в 10-кратный избыток осадителя (петролейный эфир или смесь петролейного эфира и гептана в соотношении 1 : 1) в стакане.

Жидкую фракцию из стакана декантируют в круглодонную колбу, а осадок промывают водой (в три приема по 100 мл) до нейтральной реакции, сушат на воздухе. Из жидкой фракции отгоняют растворитель, осадитель и избыток ЭПХГ, которые используют при повторных синтезах. Оставшаяся после отгонки реакционная масса содержит смесь способных к поликонденсации веществ (моно- и диглицидиловые эфиры ДГКП), поэтому эту реакционную смесь переносят в фарфоровую чашку, соединяют с выделенным при отгонке избыточного ЭПХГ осадком и нагревают до 136...146 °С, выдерживая при этой температуре 3...3,5 ч. Контроль завершенности второй ступени поликонденсации осуществляют по относительной вязкости смолы или эпоксидному числу. Полученный олигомер охлаждают и изучают его свойства по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить один из эпоксидных олигомеров на основании гликолей.
2. Определить его выход (в г и в вес. %).
3. Написать схемы протекающих реакций.
4. Определить растворимость полученных эпоксидных олигомеров.
5. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
6. Рассчитать молекулярный вес смолы и степень поликонденсации.
7. Провести отверждение смолы и степень поликонденсации.



4.3. Получение эпоксидной смолы из анилина

В реакционную колбу (рис. 14) загружают 10 г анилина, добавляют 100...120 мл дистиллированной воды, подключают холодильник, мешалку и нагревают смесь до 60...65 °С, после чего через капельную воронку в течение 1,5 ч вводят небольшими порциями ЭПХГ. Реакцию продолжают при данной температуре в течение 4 ч, после чего конденсацию анилина с ЭПХГ считают законченной. Реакционную смесь охлаждают до 50...55 °С и при работающей мешалке равномерно в течение 1...1,5 ч подают 9 г NaOH (в виде 40 %-го раствора). После добавления всего количества щелочи смесь перемешивают при этой температуре еще 30 мин. По истечении указанного времени смесь охлаждают, выливают в делительную воронку и отделяют верхний слой – раствор смолы – от нижнего водносолевого.

Раствор смолы (верхний слой) переносят в реакционную колбу, приливают воду и нагревают смесь до 60...65 °С. Одновременно в реакционную колбу подают углекислый газ до полной нейтрализации реакционной среды (проба с фенолфталеином). После окончания нейтрализации мешалку выключают и смесь оставляют для расслоения.

Через 30...40 мин нижний (водно-солевой) слой сливают, а смолу сушат при 70...90 °С и остаточном давлении 100...150 мм рт. ст. до прекращения отгонки конденсата (установка на рис. 15). Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают. Изучают свойства смолы по заданию преподавателя.

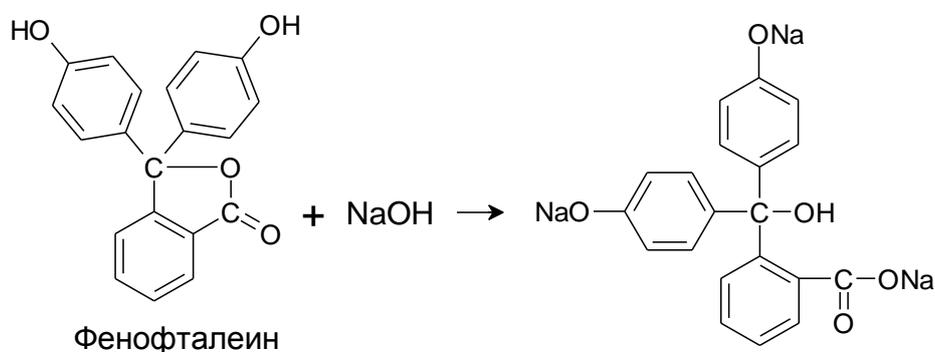
4.4. Полиэпоксидные смолы

Эпоксидные смолы, получаемые по методикам, предложенным в вариантах 1–3, имеют линейное строение, т. к. в процессе поликонденсации с ЭПХГ в рассмотренных примерах участвуют бифункциональные реагенты (фенолы, гликоли, анилин). Такие смолы содержат лишь концевые эпоксидные группы, а потому в результате отверждения таких смол количество сшивок в них невелико. Увеличение числа сшивок позволяет обеспечить большую

прочность, тепло- и термостойкость после отверждения. Поэтому получение эпоксидных смол, содержащих в своей структуре более двух эпоксидных групп и получивших название полиэпоксидных, представляет практический интерес. В качестве гидроксилсодержащих реагентов в процессах поликонденсации с ЭПХГ при получении полиэпоксидных смол пригодны различные исходные реагенты.

4.4.1. Получение эпоксидной смолы на основе фенолфталеина

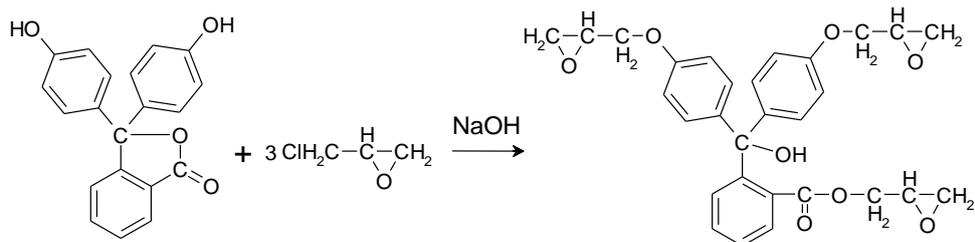
В щелочной среде фенолфталеин активируется, что сопровождается раскрытием ангидридного цикла и увеличением его функциональности.



Методика проведения синтеза смолы

В реакционную колбу (рис. 14) загружают 9,54 г (0,03 моль) фенолфталеина и 13,9 г (0,015 моль) ЭПХГ. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане до 55 °С, а затем через капельную воронку в течение 4 ч вводят 6,2 г NaOH (в виде 10 %-го раствора). После добавления всего количества щелочи реакционную массу нагревают до 55...60 °С и выдерживают при этой температуре в течение 3,5...4 ч. При этом происходит расслоение смеси и выделение смолы из раствора. Надсмольную воду сливают декантацией, а смолу промывают горячей водой (90...95 °С) до исчезновения в промывных водах ионов хлора (проба с 1 %-м раствором AgNO₃) и полной нейтрализации реакционной среды. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и сушат в термошкафу.

При взаимодействии фенолфталеина с эпихлоргидрином в щелочной среде сначала образуется триглицидиловый эфир фенолфталеина:

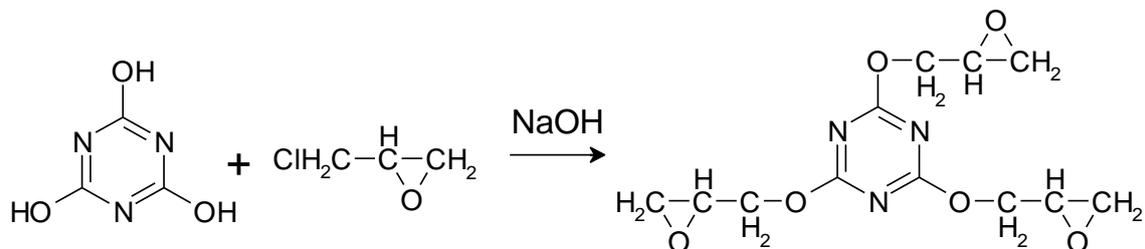


При дальнейшем нагревании происходит поликонденсация триглицеридового эфира с фенолфталеином, сопровождающаяся образованием смолы.

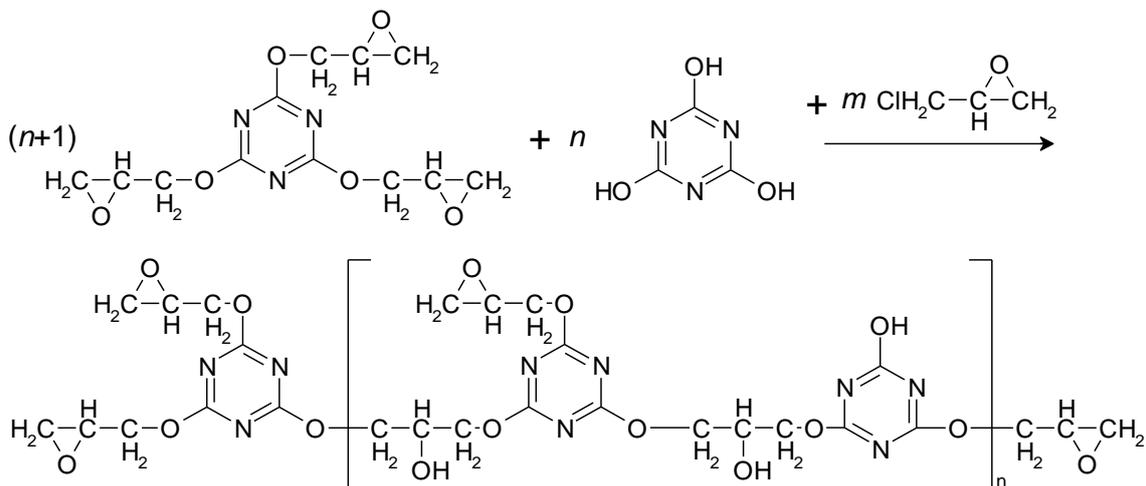
4.4.2. Получение эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты

Образование эпоксидной смолы на основе циануровой кислоты и эпихлоргидрина можно представить следующим образом.

1. Образование триглицидилцианурата:



2. Взаимодействие триглицидилцианурата с циануровой кислотой и ЭПХГ с образованием полиглицидилциануратной смолы



где n изменяется от 0 до 2.

Методика получения полиглицидилциануратной смолы

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром загружают 10 г циануровой кислоты, приливают 53 г ЭПХГ и 0,08 г диметиланилина. Включают мешалку и нагревают смесь до 110...115 °С. При установившемся режиме поликонденсацию проводят в течение 3 ч, после чего охлаждают реакционную смесь до 35...40 °С и при работающей мешалке через боковой тубус добавляют 6 г сухого едкого натра тремя равными порциями. После загрузки всей щелочи смесь перемешивают еще в течение 1 ч.

Реакционную смесь охлаждают и отфильтровывают осадок NaCl от раствора смолы. Для более полной нейтрализации в колбу подают углекислый газ. Окончание нейтрализации в пробе из реакционной смеси контролируют фенолфталеином. После окончания нейтрализации в колбу приливают 25 мл воды, перемешивают смесь при 25...30 °С в течение 3...4 мин и переносят содержимое колбы в делительную воронку, дают отстояться в течение 1 ч. Нижний слой – раствор смолы в ЭПХГ – отделяют и дополнительно промывают водой до отсутствия ионов хлора (проба с раствором AgNO₃). Промытую смолу сушат при остаточном давлении 600 мм рт. ст. и температуре 50 °С в начале и 90 °С в конце сушки до прекращения выделения конденсата.

Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и изучают ее свойства по заданию преподавателя.

4.4.3. Получение эпоксицианированной новолачной смолы

Получение эпоксицианированной новолачной смолы по своей сути процесс полимераналогичного превращения и протекает в две стадии.

На первой стадии происходит получение новолачной фенолоформальдегидной смолы в процессе поликонденсации фенола с формальдегидом в условиях кислотного катализа. На второй стадии происходит эпоксицианирование новолачной смолы эпихлоргидрином при катализе едким натром.

Методика получения эпоксицианированной новолачной смолы

Первая стадия. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром загружают 0,3 моль фенола, 0,18 моль формальдегида (в виде 30 %-го водного раствора – формалина) и катализатор процесса поликонденсации – щавелевую кислоту в количестве 1 %. От загруженного фенола. При

включенной мешалке и обратном холодильнике смесь нагревают до 80 °С. Через 40...60 мин смесь мутнеет и расслаивается, после чего ее дополнительно нагревают при слабом кипении в течение 30 мин. По окончании реакции мешалку выключают и отстаивают смесь в течение 20...30 мин для лучшего расслоения. Верхний слой, представляющий собой надсмольную воду, сливают, а из оставшейся в колбе смолы удаляют остаточный фенол перегонкой с водяным паром (установка на рис. 12).

По окончании перегонки водный слой сливают, а смолу сушат при 50 °С и остаточном давлении 100 мм рт. ст. до прекращения отгонки воды. На последней стадии отгонки, когда конденсации дистиллята уже не наблюдается, температуру повышают до 90 °С. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку и охлаждают до комнатной температуры. Полученный продукт используют для получения эпоксицирированной новолачной смолы.

Вторая стадия. В тщательно высушенную трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещают 8 г измельченной новолачной смолы и 35 г ЭПХГ. Включают мешалку и нагревают смесь до 55...60 °С. Через 30 мин после достижения указанной температуры при работающей мешалке через боковой тубус в колбу загружают 4 г сухого едкого натра (три равными порциями) и поднимают температуру до 75 °С. При такой температуре реакцию поликонденсации ведут в течение 2 ч, а затем нейтрализуют реакционную смесь путем подачи в колбу углекислого газа в течение 30 мин. Окончание нейтрализации определяют в пробе водной вытяжки смолы с фенолфталеином.

По окончании нейтрализации в реакционную массу добавляют 7 г ЭПХГ и отделяют раствор смолы в нем фильтрованием смеси на воронке Бюхнера. Раствор смолы переносят в чистую колбу, добавляют 2 г сухого едкого натра и проводят дегидрохлорирование смолы при перемешивании нагретой до 60...65 °С смеси в течение 1 ч. Затем смолу отмывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора и отгоняют избыток ЭПХГ при остаточном давлении 600 мм рт. ст., постепенно повышая температуру перегонки от 90 до 120 °С. Смолу охлаждают и изучают ее свойства по заданию преподавателя.

Задание

1. Получить полиэпоксидную смолу по одному из предложенных вариантов.
2. Определить выход смолы в г. и в вес. %.



3. Написать схемы химических превращений, протекающих в процессе получения смолы.
4. Определить содержание эпоксидных групп в полученной смоле.
5. Провести отверждение смолы по одному из предложенных способов.
6. Использовать полученную смолу для приготовления одного из полимерных композиционных материалов.

4.5. Количественное определение эпоксидных групп

Эпоксидные соединения, как мономерные, так и полимерные, давно привлекли внимание химиков-исследователей и химиков-технологов в силу высокой реакционной способности, открывающей широкие возможности использования этих соединений.

Своей высокой реакционной способности эпоксидные соединения обязаны наличию в их структуре эпоксидных групп, представляющих собой, как известно, трехчленный цикл, включающий два атома уг-



Содержание эпоксидных групп в эпоксидных соединениях является важной их характеристикой, особенно важно это для эпоксидных смол, для которых даже в марке указывается содержание эпоксидных групп (табл. 23).

Таблица 23

Характеристика основных типов диановых эпоксидных смол

Марка смолы	Содержание эпоксидных групп, %	Молекулярная масса	Степень поликонденсации
1	2	3	4
ЭД-22	22,1...23,5	360...390	0,09...0,18

1	2	3	4
ЭД-20	20,0...22,0	390...430	0,18...0,31
ЭД-16	16,0...18,0	480...540	0,49...0,68
ЭД-14	14,0...16,0	540...620	0,68...0,96
ЭД-10	10,0...13,0	660...860	1,13...1,80
ЭД-8	8,0...10,0	860...1080	1,80...2,51

Как следует из табл. 23 содержание эпоксидных групп в смоле косвенно характеризует ее молекулярную массу, а т. к. диановые эпоксидные смолы имеют линейное строение олигомерной цепи и эпоксидные группы содержатся только на ее концах, то по содержанию последних можно количественно рассчитать молекулярную массу смолы. Отсюда понятна необходимость количественной оценки эпоксидного числа при работе с эпоксидными смолами и эпоксидными соединениями.

4.5.1. Методы определения эпоксидных групп

Универсального метода для количественной оценки содержания эпоксидных групп в соединениях не существует. Это объясняется сильным влиянием строения эпоксидного соединения как на скорость, так и на направление реакций, протекающих при аналитических процедурах.

Все существующие методы количественного определения эпоксидных групп подразделяются на *физико-химические* и *химические*.

К *физико-химическим методам* относятся:

- спектрофотометрический;
- хроматографический;
- полярографический;
- масс-спектрометрический.

Эти методы характеризуются высокой точностью по сравнению с химическими, что особенно важно при определении следовых концентраций эпоксидных групп.

Количественное определение концевых эпоксидных групп *спектрофотометрическим методом* проводят по интенсивности погло-

щения при длинах волн 165 и 220 нм для *УФ-спектроскопии* и при длине волны 912 см^{-1} для *ИК-спектроскопии*.

Хроматографический метод применяется для анализа газовых смесей. В качестве сорбента используются цеолиты и силикагель, газ-носитель – гелий.

Полярографический метод в основном используется для анализа смесей, содержащих два эпоксисоединения, которые переводят в полярографически активные, восстанавливающиеся на ртутном электроде при различных потенциалах. Продолжительность определения составляет 2...2,5 ч.

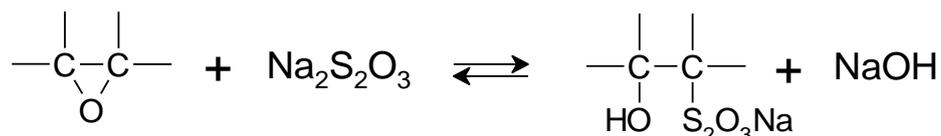
Масс-спектрометрический метод анализа отличается быстротой и точностью и позволяет осуществлять непрерывный и автоматический контроль, а также обходиться малыми количествами анализируемых веществ. Однако применение этого метода ограничено из-за больших затрат на дорогостоящее оборудование, требования высокой квалификации исполнителей.

4.5.2. Химические методы определения эпоксидных групп

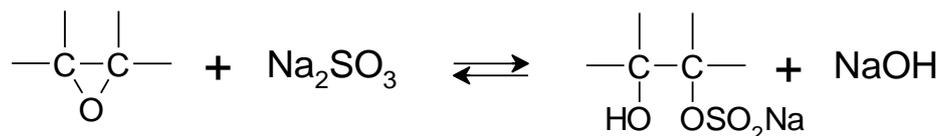
Наиболее просты и удобны для количественного определения химические методы, среди которых основную группу составляют методы, основанные на раскрытии эпоксидного цикла различными химическими реагентами. Наиболее часто для этой цели применяются:

- тиосульфат натрия;
- сульфит натрия;
- вторичные амины;
- минеральные кислоты.

В первом случае реакция в водно-ацетоновом растворе протекает согласно схеме:



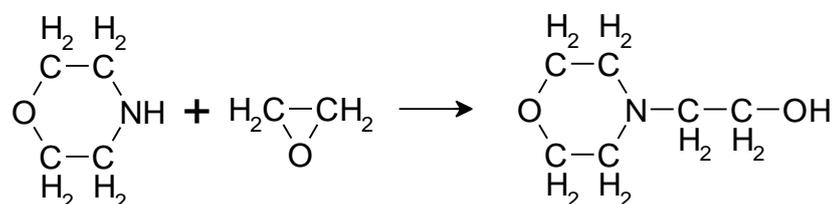
При действии на эпоксидные соединения водно-ацетонового раствора сульфита натрия протекает реакция:



Выделившийся в результате этих реакций едкий натр оттитровывается разбавленной уксусной кислотой в присутствии бромтимолового синего индикатора.

Эти методы применяются в основном для анализа эпоксидных соединений, растворяющихся в воде.

Некоторые сравнительно активные эпоксигруппы взаимодействуют со вторичными аминами, например с морфолином:



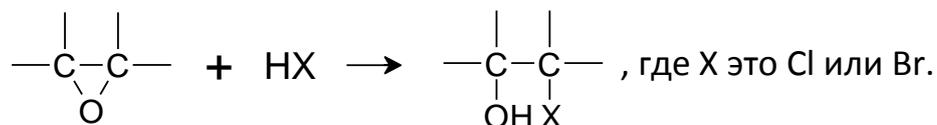
Избыток морфолина ацетируется уксусным ангидридом с образованием соответствующего амида. Выделившийся третичный амин титруют хлорной кислотой в метилцеллозольве со смешанным индикатором – тимоловый синий и ксиленцианол.

Морфолиновый метод можно использовать в тех случаях, когда имеются помехи при определении эпоксидных групп другими методами.

Существует группа методов определения α -окисей, основанных на применении растворов минеральных кислот, содержащих хлориды, бромиды, иодиды или роданиды щелочных или щелочноземельных металлов. Классический метод определения α -окисей (метод Лубатти) основан на реакции с соляной кислотой, насыщенной хлористым магнием. В этом методе α -окись реагирует с насыщенным раствором соли в соляной кислоте с образованием соответствующего хлоргидрина, а избыток кислоты оттитровывается раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого или фенолфталеина.

Количественное раскрытие эпоксидного цикла происходит при действии на исследуемое соединение HCl или HBr в ледяной уксусной кислоте (метод Дурбетакки), диоксане, пиридине или другом органиче-

ском растворителе. В этом случае протекает реакция гидрохлорирования или гидробромирования:



Растворитель выбирается в зависимости от склонности анализируемого вещества к протеканию побочных реакций. Вода неблагоприятно влияет на результаты анализа, т.к. в кислой среде возможна гидратация эпоксидного соединения, протекающая при участии эпоксидных групп и воды.

Методика определения эпоксигрупп в эпихлоргидрине и эпоксидных смолах

Вариант 1. В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут точные навески смолы по 0,2...0,4 г и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,1 н водного раствора HCl и кипятят с обратными холодильниками на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставят контрольный опыт без навески смолы. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н спиртовым раствором KOH в присутствии фенолфталеина. Содержание эпоксидных групп (x, %) определяют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043}{g} \cdot 100, \quad (1)$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора KOH, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл; V_2 – объем 0,1 н раствора KOH, израсходованного на титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, мл; F – поправочный коэффициент к титру 0,1 н спиртового раствора KOH; 0,0043 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора KOH, г; g – навеска смолы, г.

Вариант 2. В круглодонные колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками помещают навески исследуемой смолы массой 0,4...0,6 г, взвешенные с точностью 0,0002 г, добавляют пипеткой 30 мл 0,2 н раствора HCl в пиридине. Раствор HCl в пиридине готовят путем добавления к 1 л сухого перегнанного пиридина 17 мл концентрированной HCl (плотностью 1180...1190 кг/м³). Содержимое колб нагревают с обратным холодильником на глицериновой бане при 115...120 °С в течение 30...60 мин. После охлаждения колб холодильники и шлифы промывают 40...50 мл дистиллированной

воды, добавляя смывы к содержимому колб, прибавляют 5...6 капель фенолфталеина и титруют 0,1 н раствором КОН до появления устойчивой розовой окраски.

Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт. Перед анализом следует определить кислотность или основность анализируемой смолы титрованием 0,1 н спиртовым раствором щелочи или кислоты и внести при расчете соответствующую поправку.

Колбы с пробами следует нагревать лишь после полного растворения смолы, т.к. в противном случае раствор темнеет из-за взаимодействия α -окисей с пиридином и результаты получаются заниженными.

Содержание эпоксидных групп (x , %) определяют по формуле (1).

Вариант 3. В конические колбы емкостью 250 мл с притертыми пробками берут навески смолы по 0,2...0,4 г, взвешенные с точностью 0,0002 г, и растворяют каждую навеску в 75 мл ацетона. К растворам приливают точно по 20 мл 0,5 н водного раствора HCl и кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч. Одновременно ставят контрольный опыт без навески смолы. Спустя 1 ч титруют все три пробы 0,1 н водным раствором КОН в присутствии фенолфталеина.

Содержание эпоксидных групп (x , %) определяют по формуле (1).

Для количественного определения эпоксидных групп в эпоксипроизводных карбазольного ряда предложена методика, которая может быть реализована как в виде макрометода, так и в виде микрометода. Достоинством макрометода является простота исполнения, а микрометода – более высокая точность и экономия расходных материалов.

Методика проведения определения эпоксидных групп в эпоксипроизводных карбазольного ряда

Макрометод. В две колбы емкостью по 100 мл помещают навески определяемого вещества массой 2 г, добавляют по 0,5 г кристаллического хлористого кальция, приливают по 2,0 мл 0,5 н раствора соляной кислоты и по 20 мл ацетона. Параллельно готовят контрольный опыт без навески смолы.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 65 °С в течение 90 мин. После охлаждения содержимое колб титруют 0,1 н водным раствором едкого натра в присут-

вии фенолового красного. Содержание эпоксидных групп (x , %) определяют по формуле (1).

В случае плохой растворимости образца в ацетоне в качестве растворителя применяют пиридин.

Микрометод. В две круглодонные колбы емкостью 50...100 мл помещают навески анализируемого вещества массой 0,1 г, добавляют по 0,05 г кристаллического хлористого кальция, по 1 мл 0,5 н раствора соляной кислоты и по 10 мл ацетона. Параллельно готовят контрольную пробу, не содержащую навеску смолы.

Подготовленные колбы соединяют с обратными холодильниками и нагревают на водяной бане при 65 °С в течение 90 мин. После охлаждения содержимое колб титруют 0,4 н водным раствором едкого натра до резкого скачка потенциала в области $pH = 7$, определяемого с использованием pH-метра по нижеследующей методике.

1. Включить pH-метр в сеть, при этом загорается на передней панели индикатор «Сеть (Power)»

2. Вынуть электроды из стаканчика с дистиллированной водой, где они хранятся в нерабочем состоянии, промокнуть их фильтровальной бумагой.

3. Перелить анализируемый раствор из колбы в стаканчик, установленный на столик магнитной мешалки, опустить в раствор магнит и электроды, так чтобы расстояние между последними и дном стаканчика было равно 6...8 мм. Поместить в раствор термокомпенсационный электрод и включить мешалку.

4. Выбрать рабочий диапазон измерения pH и начать титрование, приливая из микробюретки по каплям раствор КОН до резкого скачка потенциала в области $pH = 7$. Записать объем раствора едкого кали, пошедший на титрование.

5. Аналогично оттитровать контрольную пробу, не содержащую навески смолы.

6. Вынуть электроды из оттитрованного раствора, обмыть их ацетоном а затем дистиллированной водой и поместить в стаканчик с дистиллированной водой.

Содержание эпоксидных групп (x , %) определяют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,01172}{g} \cdot 100,$$

где V_1 – объем 0,4 н раствора КОН, израсходованного на титрование HCl в контрольной пробе, мл; V_2 – объем 0,4 н раствора КОН, израсходованного на

титрование несвязанной HCl в исследуемом образце, мл; F – поправочный коэффициент к титру 0,4 н раствора KOH; 0,01172 – количество эпоксидных групп, соответствующее 1 мл 0,4 н раствора KOH, г; g – навеска смолы, г.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$F = \frac{N_{\text{KOH}}}{0,4},$$

Где N_{KOH} – нормальность раствора едкого кали, определяемая титрованием точно 0,1 н раствором соляной кислоты.

4.6. Отверждение эпоксидных смол

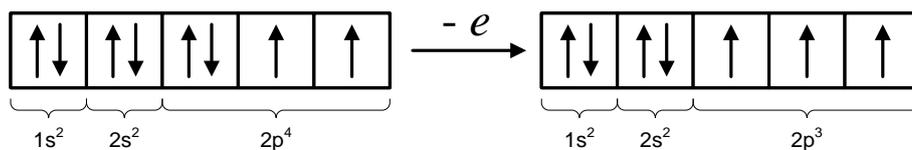
Одним из важнейших свойств эпоксидных смол является способность к быстрому переходу из термопластичного состояния в упруготвердое термореактивное, т.е. способность отверждаться.

Диановые эпоксидные смолы содержат в своей структуре функциональные группы двух типов – вторичные гидроксильные и эпоксидные. Как те, так и другие группы способны участвовать в процессе отверждения, однако повышенная реакционная способность эпоксидных соединений вообще и эпоксидных смол в частности, прежде всего объясняется наличием в их составе реакционноспособных эпоксидных групп.

Реакционная способность эпоксидной группы будет различной в зависимости от места ее расположения (на конце или внутри полимерной цепи). Установлено, что в правильно выбранных условиях она может вступать во взаимодействие более чем с 50-ю различными химическими группами.

Считается, что высокая реакционная способность α -оксидов объясняется особыми свойствами атома кислорода. Кислород, являясь самым электроотрицательным после фтора

Элементом, вместе с тем имеет большую склонность переходить в новое «оксониевое» валентное состояние, придающее молекулам сильные основные свойства:

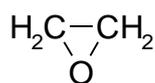


Кислород отрицательный двухвалентный $\cdot\ddot{\text{O}}^-$ Кислород положительный трехвалентный $\cdot\ddot{\text{O}}^+$

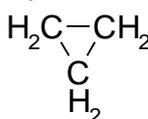
Чем же обусловлена склонность кислорода α -оксидов переходить в оксониевое состояние? Какой структурный фактор усиливает эту общую склонность атомов кислорода?

Полезно сравнить геометрию строения молекул оксида этилена и циклопропана. В настоящее время на основании достоверных измерений показано, что обе эти молекулы имеют конфигурацию трехчленных циклов и что валентные углы их атомов сильно искажены.

Для углеродных атомов такое искажение валентных углов начинается еще с циклопентана, где оно незначительно и составляет порядка 1° . Не очень велико оно и для циклобутана (18°) и становится значительным для циклопропана (50°). Предельное искажение валентных углов достигается у олефинов, где оно составляет 120° . Для циклопентана и циклобутана сравнительно небольшие искажения валентных углов не сопровождаются заметными изменениями их химических свойств, а потому они по своим свойствам схожи с парафиновыми углеводородами. Циклопропан же приобретает повышенную активность. Таким образом искажение валентных углов является одним из важнейших факторов, обуславливающих появление у атомов в молекуле новых валентных состояний. Характер возникающих при этом новых валентных состояний у отдельных атомов определяется строением оболочек их валентных электронов. Атомы углерода и кислорода отличаются этим строением, а потому и различны химические свойства оксида этилена и циклопропана, хотя искажение валентных углов в их молекулах близки:

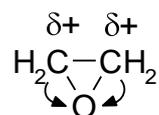


Оксид этилена (64°)

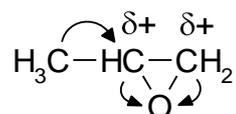


Циклопропан (50°)

Благодаря высокой электроотрицательности атома кислорода молекула оксида этилена сильно поляризована следующим образом:

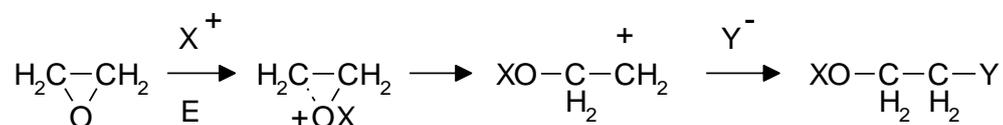


Молекулы несимметричных α -оксидов тоже поляризованы, но распределение электронной плотности зависит от характера заместителей в них. Например, для оксида пропилена две связи C–O не равноценны:

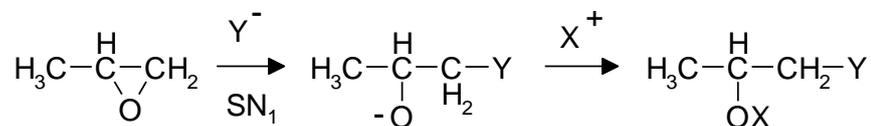
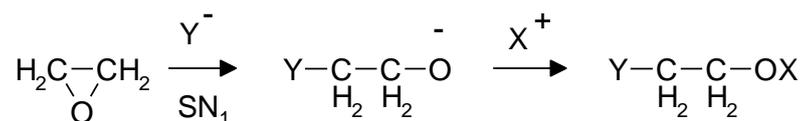


Поэтому взаимодействие α -оксидов с различными реагентами может протекать тремя путями.

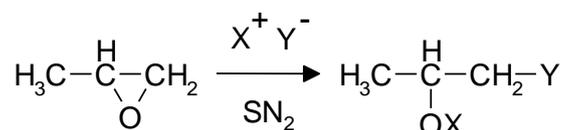
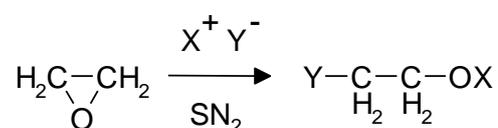
1. Если реагент является более кислым по сравнению с α -оксидом, то взаимодействие α -оксида с этим реагентом будет носить характер электрофильного раскрытия кольца и начнется с атаки протоном атома кислорода в молекуле α -оксида:



2. Если реагент является более сильным основанием, чем α -оксид, то раскрытие оксидного цикла будет протекать в результате нуклеофильной атаки одного из углеродных атомов, причем для оксида этилена оба атом углерода равновероятно могут быть атакованы нуклеофилом, в несимметричных же α -оксидах атакуется главным образом атом углерода с наименьшей электронной плотностью:



3. Если α -оксид и реагент сопоставимы по своей кислотно-основной силе, то раскрытие цикла произойдет в результате синхронной атаки наиболее напряженной связи С–О реагентом:



Последний процесс протекает сравнительно медленно и может быть ускорен катализаторами как кислотного так и основного характера. Роль кислых катализаторов состоит в активации самого α -оксида посредством образования оксониевого комплекса, а основные катализаторы, как правило, активируют второй реагент.

Учитывая все вышесказанное, отверждение эпоксидных смол возможно с использованием отверждающих агентов (отвердителей) как кислотного, так и основного характера, как в присутствии активаторов или катализаторов, так и без них.

В зависимости от типа отвердителя отверждение может протекать при комнатной температуре с выделением тепла или при нагревании, а отвержденная смола будет обладать разной прочностью.

Отвержденная эпоксидная смола может представлять собой гомополимер, состоящий из молекул эпоксидной смолы, связанных друг с другом через их реакционные группы, или гетерополимер, состоящий из молекул смолы, связанных друг с другом через реакционные группы отвердителя.

На практике отверждение эпоксидных олигомеров может реализоваться одним из следующих способов.

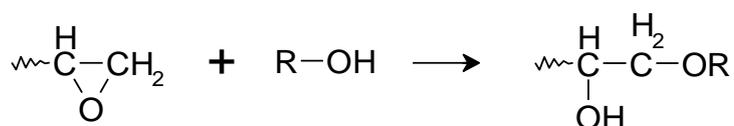
1. Самым распространенным методом является отверждение ди- и полифункциональными отвердителями различных химических классов, при взаимодействии которых с гидроксильными или эпоксидными группами смолы образуются пространственные гетерополимеры.
2. Возможно отверждение посредством полимеризации эпоксидных олигомеров по ионному механизму с образованием более высокомолекулярного гомополимера.
3. Наконец, возможно самоотверждение, когда разные функциональные группы эпоксидной смолы в определенных условиях реагируют между собой с образованием поперечных связей.

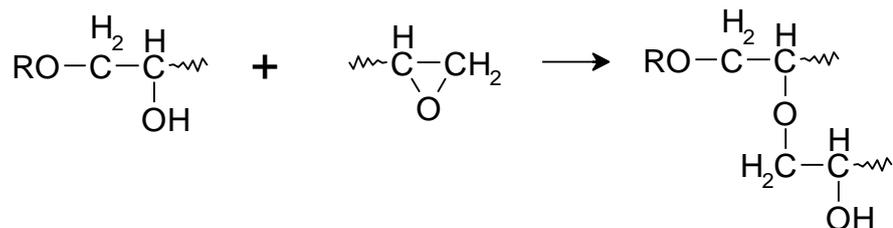
Наибольший интерес в качестве отвердителей эпоксидных смол нашли соединения следующих классов:

- спирты;
- амины;
- органические кислоты;
- ангидриды органических кислот;
- различные синтетические смолы (аминоальдегидные, фенолоальдегидные, полиамидные и др.), имеющие в своей структуре функциональные группы.

4.6.1. Отверждение спиртами

Спирты как отвердители эпоксидных смол не получили широкого применения. Эпоксидная группа смолы может взаимодействовать со спиртами с образованием вторичных гидроксильных групп, способных к дальнейшему взаимодействию с эпоксидными группами других макромолекул. Происходит сшивка:





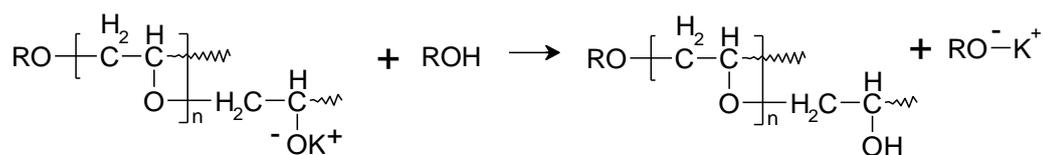
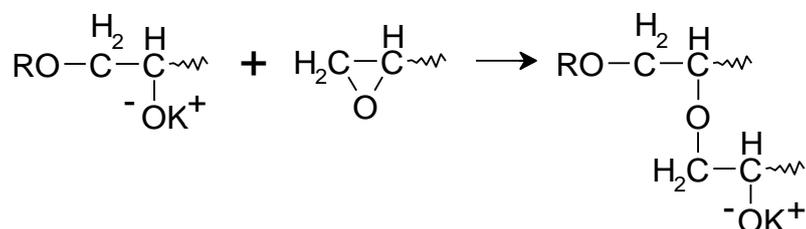
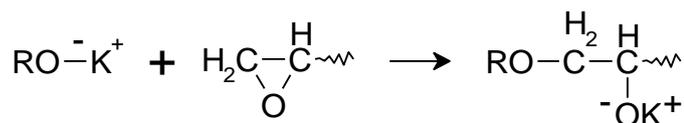
Процесс отверждения протекает при 200 °С при действии различных спиртов, активность которых убывает в ряду:

фенолы>первичные спирты>вторичные спирты>третичные спирты

Возможно отверждение спиртами при температуре порядка 100 °С в присутствии катализаторов (третичные амины, неорганические основания, четвертичные аммониевые основания), при соотношении эпоксидных к гидроксильным группам, равном 1 : 1.

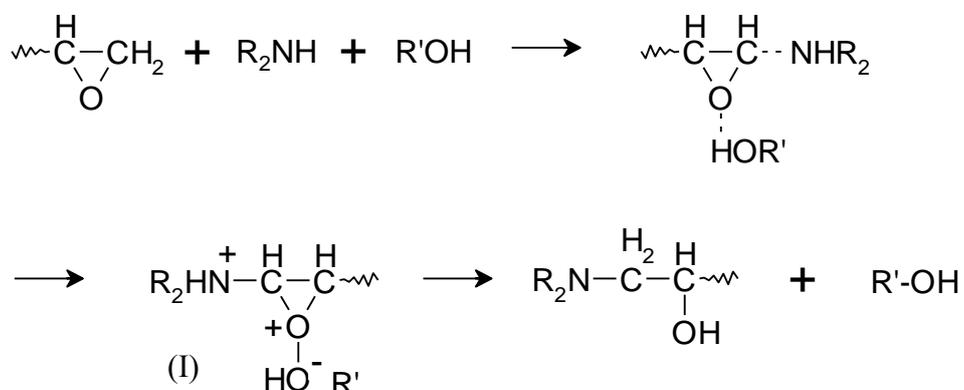
Однако, отверждение эпоксидных смол спиртами в присутствии основных катализаторов протекает по механизму ионной полимеризации.

Так, неорганическое основание, например едкое кали, способствует ионизации спирта с образованием алкоксид-аниона, который затем активно взаимодействует с эпоксидной группой полимерной цепи с образованием нового алкоксидного иона и т. д. вплоть до обрыва цепи:



4.6.2. Отверждение аминами

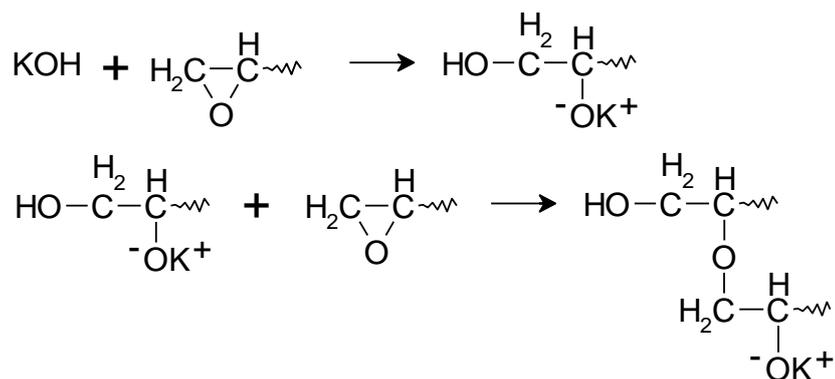
Взаимодействие эпоксидных смол с аминами, как вторичными, так и третичными, в присутствии спиртов может быть представлено схемой:



Процесс протекает через промежуточное образование тримолекулярного комплекса I с последующим раскрытием эпоксидного цикла и стабилизацией спирта.

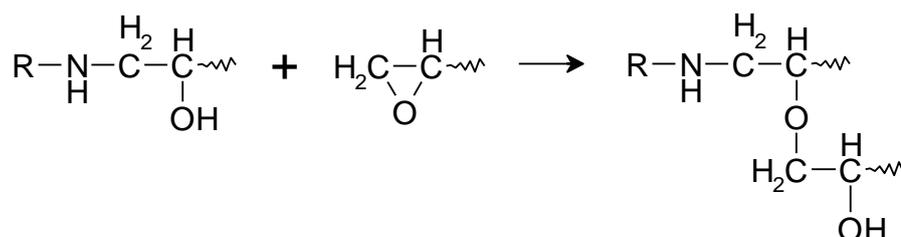
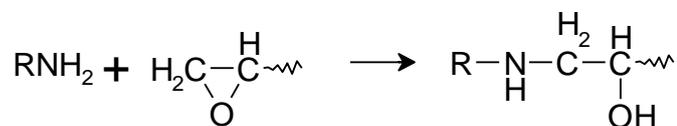
Таким образом, спирты в присутствии основных катализаторов, играют скорее роль сокатализатора, нежели отвердителя.

Отверждение эпоксидных смол неорганическими основаниями и третичными аминами без сокатализаторов также протекает по ионному механизму через промежуточное образование алкоксид-аниона. Так, в присутствии едкого кали реакция протекает следующим образом:

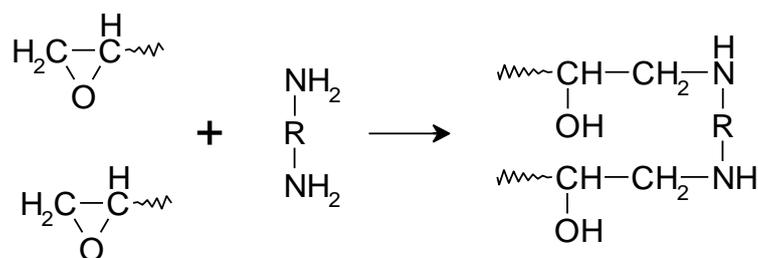


Отверждение эпоксидных смол аминами происходит без выделения побочных веществ.

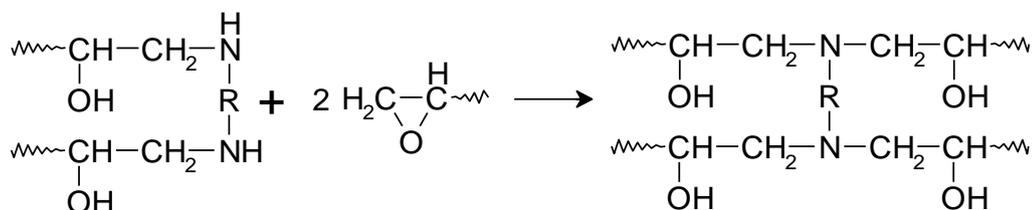
Моноамины взаимодействуют с эпоксидной группой полимера с образованием вторичного аминсоединения, которое, взаимодействуя со следующей эпоксидной группой, обеспечивает сшивку:



Диамины уже на первой стадии взаимодействуют с эпоксидными группами соседних макромолекул, сшивая их:



Процесс может развиваться дальше:



Триамины способствуют при сшивке образованию более разветвлённых структур.

Процесс отверждения первичными аминами происходит уже при 15 °С и с выделением тепла. Вторичные амины реагируют медленнее первичных и для достижения высокой степени отверждения процесс проводят при нагревании. Алифатические амины более реакционно-способны, чем ароматические. Процесс отверждения алифатическими аминами возможен при комнатной температуре, ускоряясь с повышени-

ем температуры, тогда как отверждение ароматическими аминами протекает достаточно эффективно лишь при температурах порядка 160 °С.

Влияние некоторых отвердителей типа аминов на продолжительность и температуру отверждения эпоксидной смолы одной и той же марки представлено в табл. 24.

Таблица 24

Влияние типа амина на продолжительность и температуру отверждения эпоксидной смолы ЭД-16.

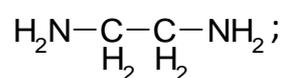
Температура отверждения, °С	Продолжительность отверждения алифатическими аминами (вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), ч			Продолжительность отверждения ароматическими аминами (вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), ч		
	10	25	50	27	23	35
20	24...36	24...30	34...36	Отверждение не идет		
40	10...20	6...18	6...10	Отверждение не идет		
60	1,5...2*	1,5...2*	4...5	20...30	20...30	Не идет
80	0,5...1*	0,5...1*	3...4	3...4*	3...4*	Не идет
100	–	–	–	2...3*	2...3*	Не идет
120	–	–	–	1...2*	1...2*	70...80
140	–	–	–	0,5...1*	0,5...1*	16...24
160	–	–	–	20...40* мин	20...40* мин	10...14*

Примечание: * – процесс отверждения сильно экзотермичен.

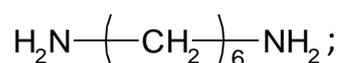
Из табл. 24 следует, что отверждение алифатическими аминами целесообразно проводить при температурах от 20 до 80 °С с использованием 10 весовых частей амина на 100 весовых частей смолы, тогда как ароматическими аминами – при температурах 120...160 °С и с добавлением 25 весовых частей отвердителя на 100 весовых частей смолы.

Из алифатических аминов нашли применение:

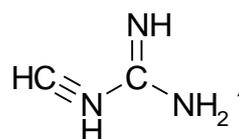
- этилендиамин (ЭДА)



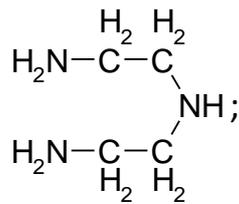
- гексаметилендиамин (ГМДА)



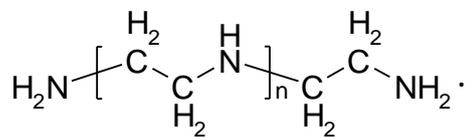
- дициандиамин (ДЦДА)



- диэтилентриамин (ДЭТА)



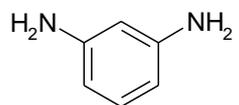
- полиэтиленполиамин



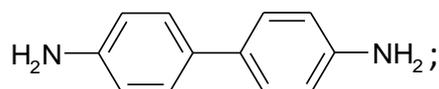
Полиэтиленполиамин по сравнению с остальными алифатическими аминами менее летуч, а потому менее токсичен.

Из ароматических аминов чаще других применяют в качестве отвердителей:

- м-фенилендиамин (м-ФДА)



- бензидин



- пиперазин



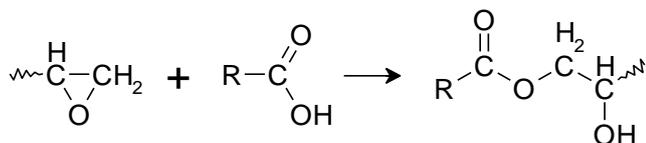
- отвердитель АФ-2 – продукт взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина.

Реакция аминных отвердителей с эпоксиполимером протекает, как правило, быстро, сопровождаясь выделением большого количества тепла, которое трудно отвести. Реакционная масса может нагреться до 200⁰С, что способствует деструкции смолы и её преждевременному старению. К тому же аминные отвердители токсичны, а композиции эпоксидной смолы с такими отвердителями обладают малой жизнеспособностью. Поэтому отверждение аминами проводят лишь в случае сравнительно малогабаритных конструкций и при сравнительно невысоких требованиях к прочности отверждённых изделий.

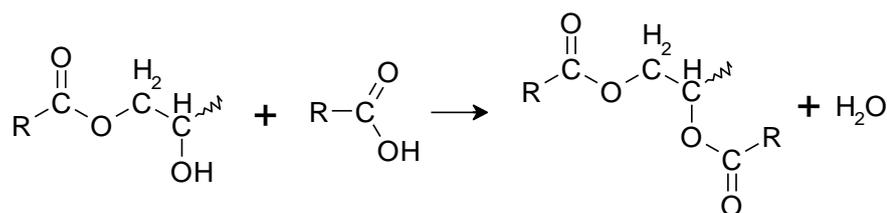
4.6.3. Отверждение карбоновыми кислотами

Карбоновые кислоты отверждают эпоксидные смолы при повышенных температурах, взаимодействуя как с эпоксидной, так и со вто-

ричной гидроксильной группой смолы. Реакция с эпоксигруппой протекает при температурах порядка 130...180 °С по схеме:

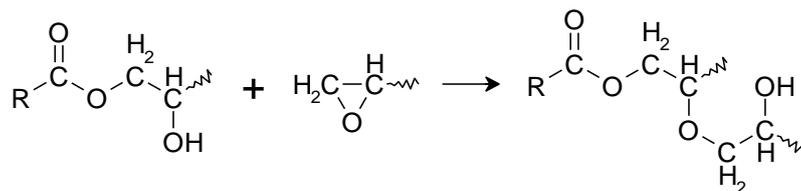


При температурах 200...240 °С становятся активными гидроксильные группы смолы и имеет место их этерификация карбоновой кислотой с одновременным выделением воды:

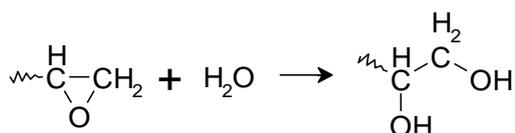


При столь жёстком температурном режиме протекают и другие нежелательные процессы:

- самоотверждение эпоксидных смол



- присоединение выделяющейся воды к эпоксидным группам смолы:



С дикарбоновыми кислотами отверждение протекает быстрее и с выделением большего количества воды.

Использование карбоновых кислот в качестве отвердителей смолы способствует улучшению эластичности отверждённого продукта, возрастающей с увеличением радикала R в кислоте-отвердителе. Известно применение щавелевой кислоты в качестве отвердителя, ненасыщенных монокарбоновых кислот растительных масел, линейных полиэфиров с концевыми карбоксильными группами, полиакриловой кислоты.

Отверждение карбоновыми кислотами может осуществляться при более низких температурах (110...125 °С) в присутствии катализаторов основного типа.

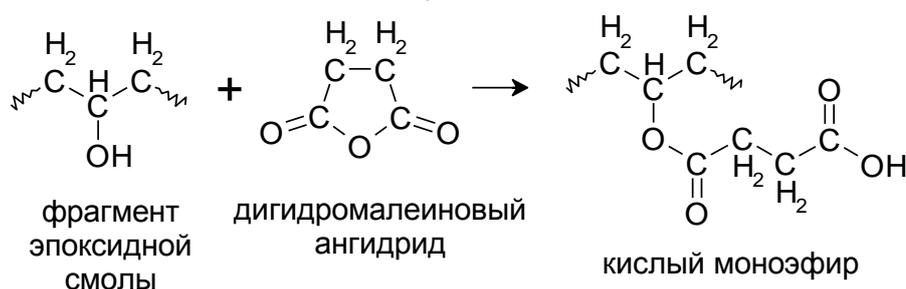
Однако отверждение органическими кислотами находит ограниченное применение в практике, т. к. не удастся исключить нежелательные побочные процессы, а вода, выделяющаяся в процессе отверждения, ухудшает свойства отверждённого материала.

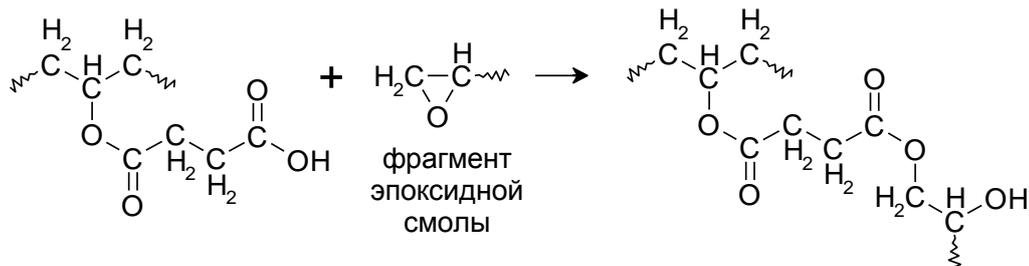
4.6.4. Отверждение ангидридами карбоновых кислот

Ангидриды карбоновых кислот очень часто применяют в качестве отвердителей для эпоксидных смол. При отверждении ангидридами выделение тепла происходит медленно, что облегчает его отвод и даёт возможность отверждать крупногабаритные изделия. А кроме того, при отверждении ангидридами не выделяется побочных продуктов, что позволяет обеспечить высокую прочность отверждённым конструкциям.

Отверждение ангидридами карбоновых кислот происходит при высоких температурах (200 °С), однако температура отверждения может быть снижена с одновременным ускорением процесса добавлением 0,1...1,0 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы катализаторов отверждения – третичных аминов.

Отверждение ангидридами карбоновых кислот имеет ту особенность, что начинается взаимодействие отвердителя с гидроксильными группами смолы и может быть представлено схемой:





Ангидриды смешивают со смолой при температуре плавления ангидрида в количестве 20...50 % от веса смолы, но обычно количество отвердителя подбирают экспериментально.

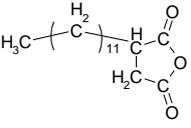
Характеристика важнейших отвердителей типа ангидридов представлена в табл. 25.

Таблица 25

Характеристика важнейших отвердителей типа ангидридов карбоновых кислот для эпоксидных смол.

Ангидрид	Оптимальное количество, в в.ч. на 100 в.ч. смолы	Жизнеспособность смеси «смола - ангидрид»	Условия отверждения	Свойства продукта отверждения	Примечание
1	2	3	4	5	6
<p>Фталевый ангидрид (ФА)</p>	65...70	100 °С, 7...8 ч; 125 °С, 2...3 ч; 150 °С, 20...30 мин	120 °С, 36...48 ч; 140 °С, 24...36 ч; 160 °С, 10...13 ч; 180 °С, 4...7 ч; 200 °С, 2...3 ч	Хорошие механические и диэлектрические свойства	В литьевых и пропиточных составах в электротехнике
<p>Малеиновый ангидрид (МА)</p>	35...40	Сильно раздражает слизистые оболочки. Используют смеси МА : ПМДА	-	-	-
<p>Диангидрид пиромеллитовой кислоты (ПМДА)</p>	25...35	20 °С, 3...5 дней; 60 °С, 100...110 ч; 90 °С, 2...3 ч; 110 °С, 15...30 мин; 160 °С, 1 мин	160 °С, 6...8 ч; 180 °С, 3...4 ч; 200 °С, 1...2 ч	Отличные механические и диэлектрические свойства и хорошая стойкость к тепловому старению до 200 °С	В литьевых и пропиточных составах в электротехнике
<p>Ангидрид гексагидро-фталевой кислоты (ГГФА)</p>	65...75	30 °С, 10...12 дней; 60 °С, 100...110 ч; 80 °С, 50...60 ч; 110 °С, 10...13 ч	140 °С, 36...48 ч; 160 °С, 24...36 ч; 180 °С, 3...4 ч; 200 °С, 1...2 ч	Хорошие механические и диэлектрические свойства до 100 °С	В литьевых и пропиточных составах в электротехнике

Окончание табл. 25

1	2	3	4	5	6
Смесь ПМДА : МА = 17 : 23 в. ч.	35...45	90 °С, 50...60 мин; 120 °С, 15...20 мин	140 °С, 20...24 ч; 160 °С, 12...14 ч; 180 °С, 7...9 ч.	Как у ПМДА	В литьевых и пропиточных составах, слоистых пластиках в электротехнике
 Ангидрид додецилтантарной кислоты (ДДЯА)	125...135	25 °С, 4...5 дней; 50 °С, 18...24 ч; 75 °С, 4...5 ч; 100 °С, 0,5...1 ч	100 °С, 8...10 ч; 120 °С, 6...8 ч; 140 °С, 3...4 ч; 160 °С, 1 ч	Относительно высокое удлинение при разрыве, но прочность при растяжении меньше, чем с ФА	В литьевых и пропиточных составах в электротехнике

Физико-механические свойства, другие экспериментальные свойства отверждённых эпоксидных смол существенно зависят от типа отвердителя даже одного химического класса. Поэтому в зависимости от условий применения отверждённой конструкции или материала выбирается тот или иной отвердитель, те или иные условия для отверждения смолы. Следует отметить, что ангидриды как отвердители эпоксидных смол нашли широкое применение, причём более удобны жидкие или низкоплавкие ангидриды.

Реакция ангидридов с эпоксидной смолой более сложна, чем это представлено схемой, т. к. одновременно могут протекать и другие реакции, Вследствии этого правильный расчёт отношения ангидрид:смола затруднителен, удобнее найти это соотношение экспериментально.

Ангидриды обеспечивают повышенную нагревостойкость по сравнению с аминами, однако большинство ангидридов сообщают литьевым составам хрупкость и требуют флексибилизации. Почти все ангидриды чувствительны к влаге – гидролизуются, образуя кислоты. Введение флексибилизаторов часто приводит к уменьшению нагревостойкости и химической стойкости отверждённых продуктов. Ангидри-

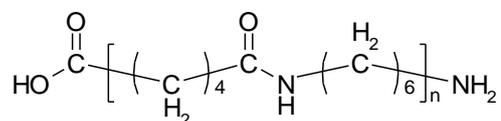
ды при повышенных температурах выделяют пары, оказывающие раздражающее действие.

Кислоты обладают меньшей растворимостью в эпоксидных смолах и менее желательны как отвердители.

4.6.5. Отверждение синтетическими смолами

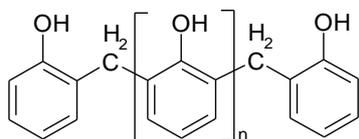
Синтетические полимеры также пригодны в качестве отвердителей эпоксидных смол в связи с наличием в их структуре тех же функциональных групп, что и в низкомолекулярных отвердителях.

Например, полиамиды могут иметь в своей структуре одновременно amino- и карбоксильные группы, подобно полиамиду-6,6:



Карбоксильные группы и аминогруппы весьма реакционноспособны, а потому могут выступить в роли отвердителей для эпоксидных смол подобно карбоновым кислотам (при участии карбоксильных групп) и подобно первичным аминам (при участии концевой аминогруппы), имеющим длинный углеводородный радикал.

В структуре фенольных смол новолачного типа



(где $n = 4 \dots 8$) в каждом элементарном звене со-

держатся фенольные гидроксилы. А потому отверждение эпоксидных смол фенолоальдегидами по химизму подобно отверждению их спиртами, а точнее фенолами. В фенолоальдегидных смолах резольного типа в отверждении будут участвовать также гидроксилы свободных метилольных групп.

Механизм отверждения эпоксидных смол синтетическими полимерами менее изучен и самостоятельного значения для отверждения эпоксидных смол эти полимеры не находят, зато открывают огромные возможности как для модификации эпоксидных смол другими синтетическими полимерами, так и для модификации различных синтетических

полимеров эпоксидными смолами. Процессы модификации неизбежно будут сопровождаться не только увеличением молекулярной массы, но и образованием поперечных сшивок, т. е. отверждением. «Сшивающие мостики» при этом представляют собой гибкие полимерные цепи, а продукты отверждения приобретают новый комплекс ценных технических свойств.

Так при введении в эпоксидную смолу 25...40 % резольных феноло- или крезолоформальдегидных смол, в результате отверждения композиции при 150 °С в присутствии 0,5 вес.ч. триэтаноламина, образуются покрытия с высокой кислото- и щелочестойкостью и повышенной теплостойкостью.

С целью модификации известно также отверждение эпоксидных смол анилиноформальдегидными, фурановыми, полисульфидными и целым рядом других полимеров.

4.6.6. Методики процессов отверждения эпоксидных смол

Исходя из рассмотренных выше теоретических особенностей процессов отверждения эпоксидных смол следует вывод об огромном многообразии рецептов и режимов при проведении таких процессов. Выбор же рецепта и режима отверждения в значительной мере определяется целью процесса отверждения.

Можно выделить следующие основные цели отверждения эпоксидной смолы.

1. Провести отверждение полученной эпоксидной смолы одним из способов и сравнить свойства смолы до отверждения и после отверждения. Объяснить причину изменения свойств и написать реакции, протекающие при отверждении смолы.
2. Процесс отверждения полученной смолы может явиться самостоятельной лабораторной работой или вариантом научного исследования, курсовой или выпускной научно-исследовательской работы бакалавра, студента, магистранта. Например, при отверждении полученной экспериментально или промышленной эпоксидной смолы можно использовать отвердители разных классов и

сравнивать свойства смол после отверждения разными отвердителями. Кроме того, можно использовать отвердители одного и того же класса, но разных типов, например, аминные отвердители – алифатические и ароматические, первичные и вторичные, моно-, ди-, и полиамины, сравнивая свойства смол после отверждения разными отвердителями.

3. Использовать процессы отверждения при получении различных полимерных композиционных материалов: клеев, лаков, заливающих масс, пенопластов, слоистых пластиков. Варьируя режимы и рецепты отверждения для одного и того же полимерного материала, сравнить прочностные или другие эксплуатационные свойства этих материалов после отверждения.

Рассмотрим все три варианта отверждения эпоксидных смол, отличающихся целями.

Отверждение эпоксидных смол с целью изучения их свойств

Необходимое количество отвердителя рассчитывают, исходя из содержания эпоксидных групп в смоле. На одну эпоксидную группу требуется одна реакционная группа отвердителя. Количество отвердителя x (г) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{M \cdot g \cdot a}{n \cdot 43 \cdot 100},$$

где M – молекулярный вес отвердителя; n – число реакционных групп в отвердителе; a – содержание эпоксидных групп в смоле, %; g – навеска смолы, г; 43 – молекулярная масса эпоксидной группы.

Отверждение проводят смешением рассчитанных количеств смолы и отвердителя с последующей выдержкой смеси при температуре, оптимальной для исследуемой пары смола – отвердитель.

Отверждение можно осуществлять в фарфоровых тиглях или стеклянных пробирках. Для устранения прилипания смолы к стеклу пробирки предварительно обрабатывают 10 %-м раствором кремнийорганического каучука в толуоле и высушивают в термостате при 100 °С.

Эпоксидные смолы можно отверждать как в чистом виде, так и с наполнителями, количество которого можно варьировать. Рекомендуемые количества вводимых наполнителей (в вес. % от смолы) приведены ниже:

кварцевая мука	100...150
каолин	60
мел	60...100
тальк	60...80
древесная мука	30...50

При отверждении эпоксидной смолы с наполнителем сначала смешивают смолу и наполнитель до получения однородной массы, а затем добавляют к этой смеси отвердитель.

Например, в фарфоровой чашке взвешивают по 5 г эпоксидной смолы, смолу подогревают (при необходимости) на водяной бане для снижения вязкости и тщательно смешивают с остальными компонентами согласно рецепта. Полученную композицию переносят в подготовленную пробирку, металлическую кювету или фарфоровый тигель с помощью того же фарфорового шпателя, которым смешивалась композиция. Далее форма помещается в термостат, где выдерживается в заданном режиме до полного отверждения. В табл. 26 приведены характеристики наиболее распространённых отвердителей эпоксидных смол, которые можно использовать в лабораторных условиях.

После отверждения одним из отвердителей смолу охлаждают и сравнивают свойства смолы до и после отверждения. Объясняют причину изменения свойств и реакции, протекающие в процессе отверждения смолы.

Таблица 26

Характеристики наиболее распространённых отвердителей эпоксидных смол

Отвердитель	Жизнеспособность при 50 °С, мин.	Режим отверждения	
		Время, мин	Температура, °С
Этилендиамин	15 (20 °С)	240	20
Диэтилендиамин	10	30	115

Окончание табл. 26

Дексаметилендиамин	20 (20 °С)	360	20
Полиэтилендиамин	30	120	80
Бензилдиметиламин	20	60	80
м-Фенилендиамин	-	60	180
Малеиновый ангидрид	-	120	180...200
Фталевый ангидрид	-	120	180-200

Влияния условий отверждения на свойства эпоксидной смолы

В табл. 27, 28 и 29 приведены рецепты и режимы отверждения эпоксидных смол разными отвердителями.

Таблица 27

Отверждение эпоксидной смолы аминами

Состав композиции, г	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Эпоксидная смола	5	5	5	5	5	5
Гексаметилендиамин	-	-	-	0,5	-	-
Полиэтиленполиамин	-	-	-	-	0,5	-
Дициандиаמיד	-	-	0,5	-	-	-
Трибутиламин	0,7	-	-	-	-	-
Бензилдиметиламин	-	0,5	-	-	-	-
М-Фенилендиамин	-	-	-	-	-	1,25
Дибутилфталат	-	-	-	(1,5)	(1,5)	-
Растворитель, мл	Ацето- нитрил – 4	Ксилол – 0,5; целлозольв – 0,5	-	-	-	-
Режим отверждения						
Температура, °С	70...80	100	200	80	80	180
Продолжительность, ч	144	0,5	1	2	2	1

Примечание: В рецептах 4 и 5 компонент, указанный в скобках, берется или нет – по заданию преподавателя.

Таблица 28

Отверждение эпоксидной смолы ангидридами карбоновых кислот

Состав композиции, г	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Эпоксидная смола	5	5	5	5	5	5
Фталевый ангидрид	3...3,5	1,5	-	1,75	-	-
Малеиновый ангидрид	-	-	2 г	-	1,5	-
Пиромеллитовый диангидрид	-	-	-	-	-	1,5

Окончание табл. 28

Диметиланилин	–	0,05	–	–	0,05	–				
Дибутилфталат	–	–	–	0,75	0,75	–				
Режим отверждения										
Температура, °С	120	180...200	200	70	200	110...120	180	120	90	110
Продолжительность, ч	1	1..2	1	0,5	1	0,5	1	1	2...3	0,5

Таблица 29

*Отверждение эпоксидной смолы органическими кислотами
и синтетическими полимерами.*

Состав композиции, г	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Эпоксидная смола	5	5	5	5
Щавелевая кислота	0,5	–	–	0,5
Растворитель, мл	МЭК – 5	Ацетон – 7,5	Этанол – 7,5	МЭК – 5
НФФС	–	1,75	–	–
РФФС	–	–	1,5	1,5
Режим отверждения				
Температура, °С	150	180...200	180	150
Продолжительность, ч	1	3...6	1	1
Линейный сложный олигоэфир	–	–	–	0,5

Примечание: НФФС – новолачная фенолоформальдегидная смола; РФФС – резольная фенолоформальдегидная смола; МЭК – метилэтилкетон.

Вариант 1.1. Приготовить композиции по рецептам 1, 2, 4 и 5 (табл. 27). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 27 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы трибутиламинол, гексаметилендиамином и полиэтилен-полиамином. Сравнить свойства композиций, отвержденных этими аминами и объяснить разницу в свойствах.

Вариант 1.2. Приготовить композиции по рецептам 3, 5 и 6 (табл. 27). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 27 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы ди-

циандиамином, полиэтиленполиамином, м-фенилендиамином. Сравнить свойства композиций, отвержденных этими аминами, объяснить разницу в свойствах.

Вариант 1.3. Приготовить композиции по рецептам 1, 3 и 6 (табл. 28). Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 28 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость эпоксидной смолы до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения эпоксидной смолы малеиновым, фталевым и пиромеллитовым ангидридом. Сравнить свойства композиций, отвержденных этими ангидридами и объяснить разницу в свойствах.

Вариант 1.4. Приготовить композиции по рецептам 1, 2, 3, 5 табл. 28. Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 28 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость смол до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвержденных смол, объяснить разницу в свойствах.

Вариант 1.5. Приготовить композиции по рецептам 1, 2, 3 табл. 29. Провести отверждение композиций в соответствии с указанными в табл. 29 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость смол до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвержденных смол, объяснить разницу в свойствах.

Вариант 1.6. Приготовить композиции по рецепту 5 (табл. 27), рецепту 4 (табл. 28) и рецепту 4 (табл. 29). Провести отверждение композиции в соответствии с указанными в табл. 27, 28 и 29 режимами для выбранных рецептов. Определить растворимость смол до и после отверждения и их поведение при нагревании. Написать схемы отверждения. Сравнить свойства отвержденных смол, объяснить различия в свойствах.

4.6.7. Отверждение эпоксидных смол в составе полимерных композиционных материалов

Получение пенопласта на основе эпоксидной смолы.

Пенопласт на основе эпоксидной смолы можно получить по следующему рецепту (вес.ч.):

Эпоксидная смола	100
Полиэтиленполиамин	11
Порофор (динитрил азодиизомаляной кислоты)	9

Эпоксидную смолу и порофор перемешивают в фарфоровой чашке при 60...70 °С в течение 10 мин., добавляют к смеси полиэтиленполиамин. Смесь быстро выливают выложенную бумагой форму (металлический противень или фарфоровый тигель) и выдерживают в термостате при 55 °С в течение 2 ч, а затем при 120 °С в течение 30 мин.

В рецептах пенообразующих композиций варьируют разные отвердители и разные пенообразователи. В зависимости от типа отвердителя режим отверждения должен меняться.

Получение клеевых композиций на основе эпоксидных смол

Большинство эпоксидных смол для изготовления клеев производится из эпихлоргидрина и дифенилолпропана. Большое влияние на свойства клеевых композиций – на их жизнеспособность, температуру и скорость отверждения, механическую прочность, теплостойкость – оказывает отвердитель. Алифатические амины и некоторые низкомолекулярные полиамиды отверждают смолы при нормальной температуре, а ангидриды кислот, ароматические амины и амиды кислот – при нагревании. При использовании аминов жизнеспособность эпоксидных композиций не превышает нескольких часов; применение малеинового ангидрида позволяет получить клеящие составы с жизнеспособностью более суток. Скорость отверждения зависит от температуры: если при 100 °С для отверждения композиции с малеиновым ангидридом требуется 20...25 ч, то повышение температуры до 200 °С позволяет сократить продолжительность отверждения до 1 ч.

Ангидриды кислот, из которых чаще применяются ангидриды малеиновой и фталевой кислот, способствуют повышению механической прочности и твердости эпоксидных смол по сравнению с продуктами, отвержденными полиамидами.

Большинство композиций на основе эпоксидных смол являются довольно хрупкими материалами. Для устранения этого недостатка вводят пластификаторы (например, дибутилфталат) или, что является более эффективным, модифицируют эпоксидные смолы полисульфидами, каучуками или полиамидами. В качестве модифицирующих агентов для повышения теплостойкости применяют фенолоформальдегидные смолы или элементоорганические соединения.

С целью уменьшения внутренних напряжений и усадки при отверждении в клеевые композиции вводят различные, преимущественно минеральные наполнители. Введение в эпоксидные клеи таких наполнителей, как диоксид титана, оксид никеля, свинца и железа, значительно повышает их теплостойкость.

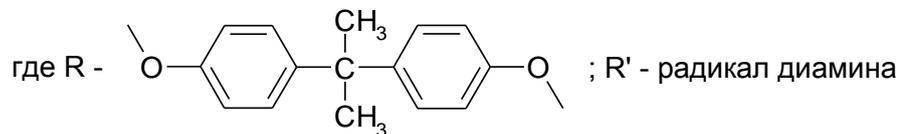
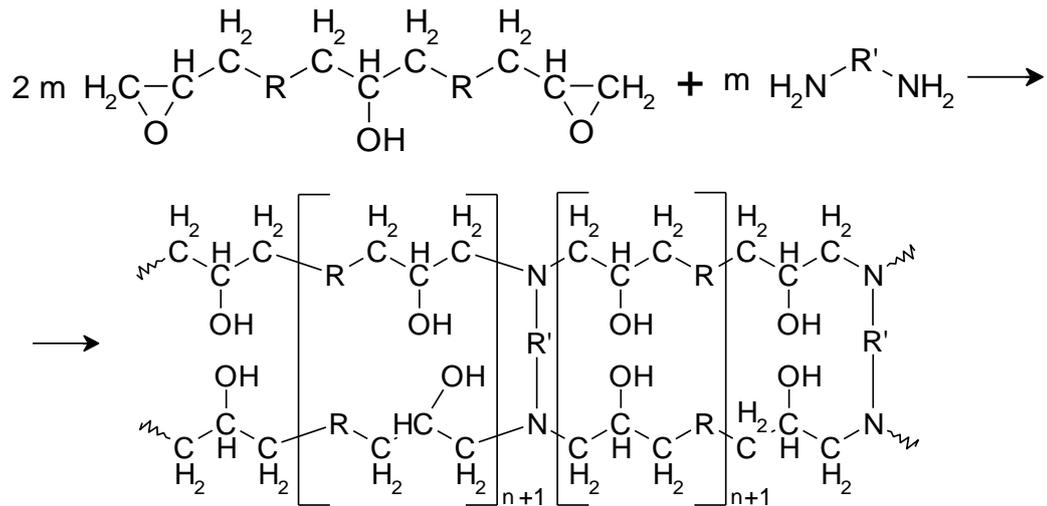
Учитывая, что механизм отверждения, технология получения, свойства и област применения клеев, отверждающихся без нагревания, и клеев, требующих для отверждения повышенной температуры, имеют ряд принципиальных отличий, эпоксидные клеи разделены на три группы:

- клеи холодного отверждения;
- клеи, отверждающиеся при нагревании;
- клеи на основе модифицированных эпоксидных смол.

Эпоксидные клеи холодного отверждения

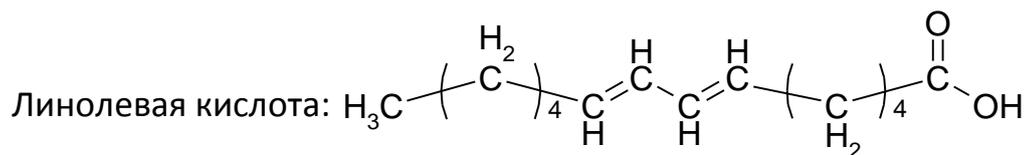
В качестве отвердителей эпоксидных смол без нагревания используются различные алифатические амины. Наиболее широко применение в практике нашли гексаметилендиамин и полиэтиленполиамины.

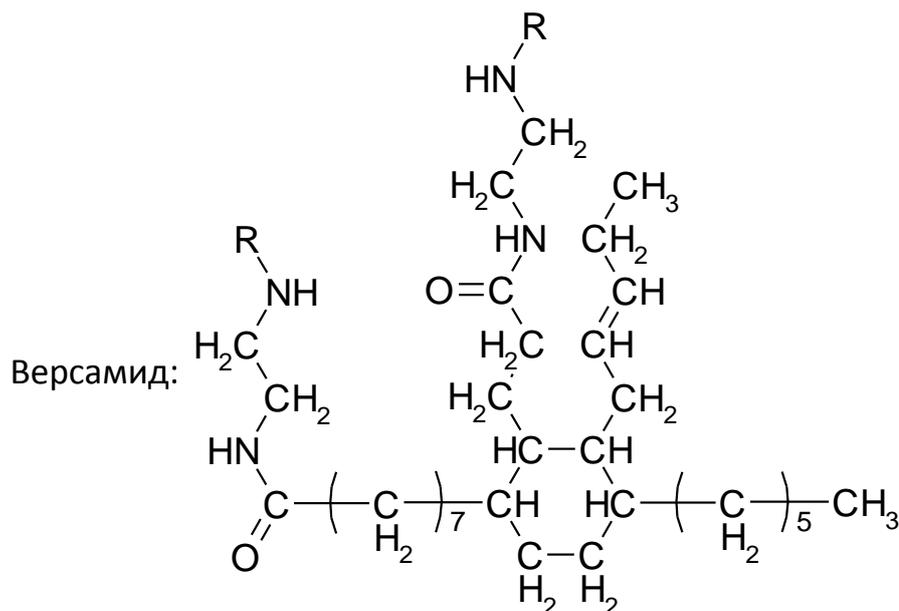
Реакцию диановой эпоксидной смолы с диаминами можно представить следующей схемой:



Из третичных аминов в качестве отвердителей эпоксидных смол часто применяют триэтиламин или бензилдиэтиламин.

Для отверждения эпоксидных смол при нормальной температуре применяют низкомолекулярные полиамиды, образующиеся при взаимодействии жирных кислот с алифатическими диаминами. Наиболее востребован для этих целей полиамид, представляющий собой продукт реакции димера линолевой кислоты с этилендиамином, известный под названием «Версамид».





где R – водород или остаток димера линолевой кислоты.

В табл. 30 приведены характеристики эпоксидных клеев, отверждающихся при низких температурах.

Таблица 30

Характеристики эпоксидных клеев холодного отверждения

Номер рецепта	Отвердитель		Жизнеспособность при нормальной температуре, мин	Режим отверждения	
	Название	Количество, вес. ч. на 100 вес. ч. смолы		Температура, °С	Продолжительность, ч
1	Полиэтиленполиамин	6...8	60	20/100	24...72/5
2	Гексаметилендиамин	6...8	60	20/100	24...72/1
3	Диэтилентриамин	8	30	20/75...115	120/1
4	Диметиламинопропиламин	6	240	20/100	—"
5	Диметиламинометилфенол	16	60	—"	—"
6	Диэтиламинопропиламин	6	210	—"	—"
7	Бензилдиметиламин	6	229	—"	—"
8	Пиперидин	6	6	—"	—"
9	Диэтиламин	12	6	—"	—"
10	Пиридин	15	25	—"	—"
11	Низкомолекулярный полиамид	10	150	—"	—"

Повышение температуры отверждения позволяет значительно сократить продолжительность отверждения, а также существенно увеличить прочность клеевых соединений.

Методика проведения отверждения

При изготовлении клеевой композиции по рецепту 1 полиэтиленполиамин перемешивают с эпоксидной смолой не менее 5...7 мин. Для снижения вязкости в композицию можно добавить ацетон или толуол. Приготовление клея по рецепту 2 проводят смешением нагретой до 50...60 °С эпоксидной смолы с расплавленным гексаметилендиамином. В случае невозможности применения расплавленного гексаметилендиамина, его необходимо тщательно растереть со смолой в течение 10...12 мин в твердом виде или использовать спиртовой раствор. В состав клея может быть введен дибутилфталат. Клеевой состав без пластификатора, но с наполнителем обеспечивает более высокую прочность и теплостойкость.

Клей по рецепту 11 готовится смешением эпоксидной смолы с низкомолекулярным полиамидом Версамид в соотношении 1 : 1 на месте потребления. Готовая клеевая композиция пригодна для применения (жизнестойка) в течение 2 ч. Склеивание производится при 20 °С в течение 12...24 ч при контактном давлении 0,05 кгс/см². Повышение температуры до 150 °С сокращает время отверждения до 20 мин.

Перед склеиванием необходимо подготовить рабочие поверхности склеиваемых образцов (пластины из алюминия, латуни или стали размером 10х50 мм, а также деревянные пластины 10х30 мм). Рабочую поверхность металлических и деревянных пластин обрабатывают наждачной бумагой, тщательно промывают водой с моющим средством, обезжиривают ацетоном, спиртом или смесью бензин : спирт (1 : 1), сушат на воздухе в вытяжном шкафу.

На подготовленные поверхности шпателем наносят клеевой слой толщиной порядка 0,...0,3 мм и складывают склеиваемые пластины внахлест. Склеиваемые поверхности сжимают давлением 0,1...0,5 кгс/см² при нормальной температуре. Время выдержки под давлением в указанном температурном режиме для каждой клеевой композиции различно. Отверждают клеи в термостате в соответствии с заданным режимом для выбранного рецепта клеевого состава. Определяют прочность клеевого шва при сдвиге и скалывании.

Эпоксидный клей, представляющий собой сочетание диглицидилового эфира резорцина с эпоксидной смолой на основе резорцина, пригоден для склеивания металлов без нагревания. В качестве отвердителей предложены различные амины (табл. 31).

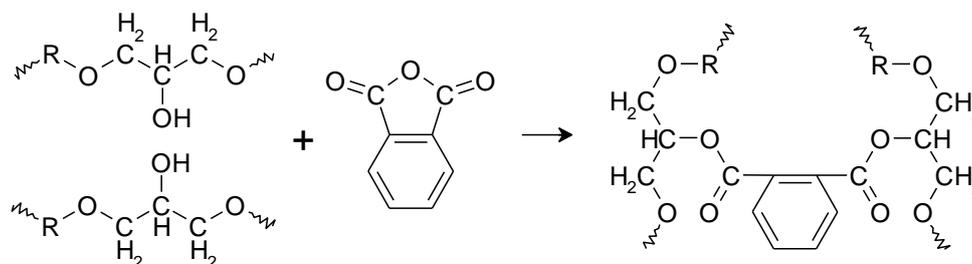
Характеристики отвердителей для резорцино-эпоксидных клеевых композиций

Отвердитель	Жизнестойкость, ч	Режим отверждения	
		Температура, °С	Продолжительность, ч
Триэтилентетрамин	0,2	20/82	168/24
<i>m</i> -Толуилендиамин	2,5	20	268
<i>m</i> -Фенилендиамин	1,3	20/82	168/24
<i>p</i> -Фенилендиамин	0,5	82	168
<i>p,p'</i> -Метиленадианилин	1,6	20/82	168/24
Гексаметилендиамин	0,2	82	24
Пиперазин	0,2	82	168

Эпоксидные клеи горячего отверждения

Клеи горячего отверждения отличаются более высокими прочностными характеристиками, повышенной теплостойкостью и могут использоваться для изготовления клеевых конструкций силового назначения из металлов и неметаллических материалов. Чаще всего для горячего отверждения используют ангидриды дикарбоновых кислот. Хорошим отвердителем для клеевых композиций является дициандиаמיד, легко растворимый в смоле при температуре выше 160 °С. Возможно также применение в качестве отвердителей карбамида, тиокарбамида, меламина, ацетамина, адипамида, *p*-толуолсульфамида и др. Эпоксидные смолы, реагируя с многоатомными фенолами, превращаются из линейных в полимеры с сетчатой структурой. Катализаторами отверждения могут быть щелочи, трехфтористый бор, фосфорная кислота, алюминийевые, цинковые, свинцовые и титановые соли органических кислот, алкоголяты алюминия и эфиры ортотитановой кислоты.

Реакция отверждения фталевым ангидридом можно представить схемой:



Методика проведения отверждения

Для приготовления клеевых композиций на 100 вес.ч. смолы берут 30 вес.ч. малеинового ангидрида или 40 вес.ч. фталевого ангидрида. С малеиновым ангидридом смолу смешивают при температуре ~ 60 °С, при этом вязкость композиции получается меньшей, чем у исходной смолы. Фталевый ангидрид совмещается со смолой при 120...130 °С. Для клеев, отверждаемых малеиновым ангидридом выдержка соединяемых поверхностей под давлением 0,5...3,0 кгс/см² составляет 6...8 ч при 120 °С и затем 4...6 ч при 150 °С. В случае необходимости отверждения только при 120 °С продолжительность нагревания должна быть увеличена до 16...24 ч.

Отверждение фталевым ангидридом производят при 150...180 °С. Для увеличения скорости и снижения температуры отверждения до 100...120 °С в состав клеевой композиции вводят третичные амины.

Клеи, полученные из эпоксидной смолы со щавелевой кислотой, способствует образованию химически стойких конструкций с повышенной теплотойкостью. Эпоксидные клеи, отверждаемые адиновой и полиакриловой кислотами, отличаются повышенной пластичностью.

Жизнеспособность эпоксидных клеевых композиций

Для оценки жизнеспособности эпоксидных клеевых композиций определяют условную вязкость смолы с отвердителем.

Отвердителем служит смесь 99 вес.ч. фталевого и 1 вес.ч. малеинового ангидрида, которую получают сплавлением компонентов в фарфоровой чашке, закрытой стеклянной воронкой или часовым стеклом. После охлаждения сплав измельчают и хранят в банке с пилтертой пробкой.

Смешение смолы с отвердителем производят путем введения расплавленного отвердителя в нагретую смолу в соотношениях, указанных в табл. 32. Вязкость смеси определяют в шариковом вискозиметре при температуре 100 ± 1 °С.

Таблица 32

Условная вязкость эпоксидных смол с отвердителями

Марка смолы	Навеска, г		Условная вязкость смолы с отвердителем
	Смола	Отвердитель	
ЭД-5	120	33,6	10,0
ЭД-6	120	24	20,0
ЭД-П	120	21,6	35,0
ЭД-Л	150	20	100,0

Клеевые композиции на основе эпоксидных смол отверждаемые дициандиамидом, представляют собой твердые продукты, выпускаемые в виде прутков или порошка.

При склеивании металлов такими клеями поверхность металла предварительно нагревают до 100...120 °С и посыпают порошком клеевой композиции или натирают прутком. При этом клей плавится и легко растекается по поверхности. При контактном давлении 1 кг/см² склеивание проводят по следующим режимам:

Температура, °С	130	140	150	160	170	180	190	200
Продолжительность выдержки, мин	10...72	5...48	3...24	2...7	80...300	55...180	45...120	30...60

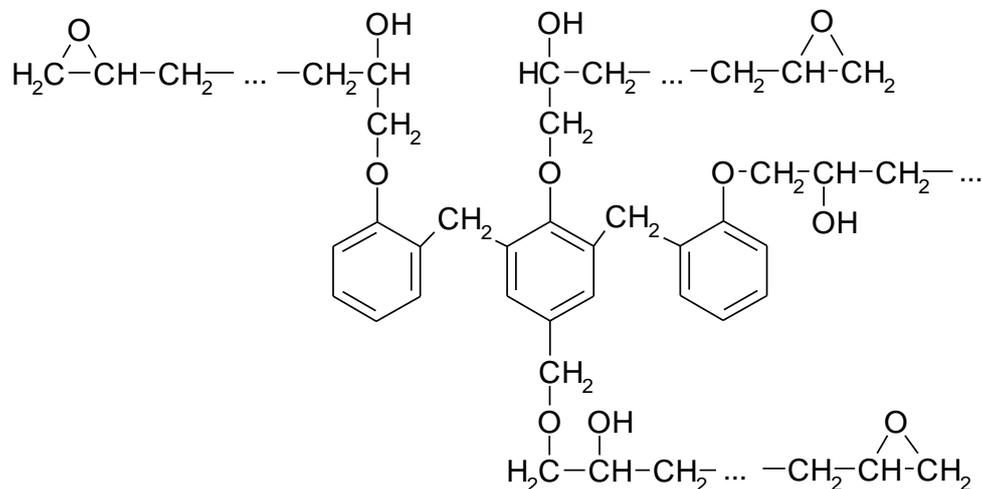
В состав клеевых композиций, содержащих эпоксидную смолу и дициандиамид, вводят минеральный наполнитель, например, алюминиевую пудру. Такие клеи отверждают при 150...160 °С при выдержке от 60 до 240 мин. С увеличением продолжительности выдержки возрастает прочность клеевого шва.

Клеи на основе модифицированных эпоксидных смол

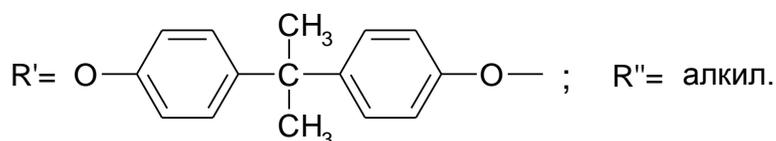
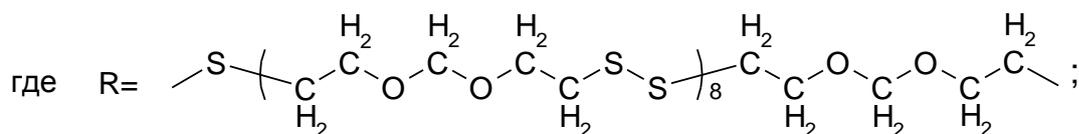
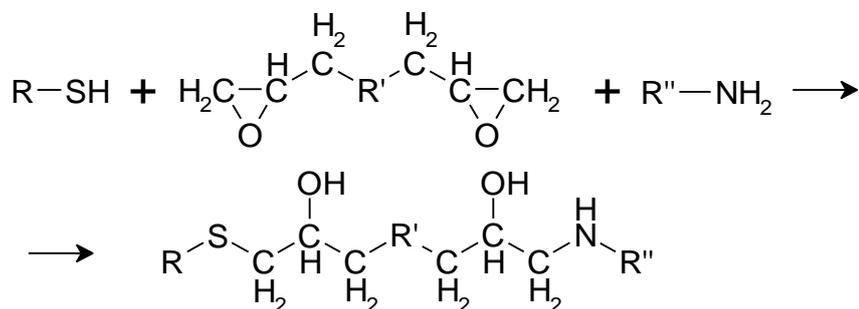
Наибольшее значение при изготовлении клеев имеют эпоксидные смолы, модифицированные фенолоформальдегидными полимерами, полисульфидами и элементоорганическими соединениями.

Сплавлением эпоксидной смолы ЭД-6 с резольной фенолоформальдегидной смолой при 95...110 °С могут быть получены клеевые соединения. Наиболее высокая прочность достигается при соотношении эпоксидной и резольной смол 60 : 40. Отверждение проводят при

150...160 °С в течение 8 ч. При 150...200 °С происходит взаимодействие эпоксигрупп эпоксидной смолы как с фенольными гидроксилами, так и с метилольными группами резольной смолы, приводящие к отверждению:



Эпоксидные смолы реагируют с жидкими полисульфидами в присутствии органических аминов, образуя продукты, обладающие хорошими адгезионными свойствами. Реакция протекает по схеме:



Клеи на основе эпоксидно-полисульфидных олигомеров обладают повышенной эластичностью, но менее теплостойки.

В табл. 33 приведены рецепты получения эпоксидно-полисульфидных и эпоксидно-резорциновых клеев.

*Рецепты получения эпоксидно-полисульфидных
и эпоксидно-резорциновых клеев*

Компоненты клея, вес.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Эпоксидная смола	100	100	100
Полисульфид	10	20	–
Резорцин	–	20	20
Диметиламиноэтиловый спирт	4	–	
Триэтиламин	4	–	–
Раствор гексаметилентетрамина (45 %)	–	25	25
Наполнитель (измельченное стекловолокно)	10	–	–
Жизнеспособность клея, ч	2,5	1,5	

Отверждают эпоксидно-полисульфидные клеи при 93 °С в течение 1 ч, при 25 °С – 7 суток.

Клеевую композицию на основе эпоксидно-полиамидной смолы получают следующим образом:

- готовят 60 %-й раствор полиамидной смолы в смеси изопропиловый спирт : толуол = 1 : 1;
- готовят 80 %-й раствор эпоксидной смолы в метилэтилкетоне;
- смешивают полиамид и эпоксидную смолу в соотношении 10 : 7,5.

Жизнеспособность клея при 20 °С – 24 ч.

При склеивании дается открытая выдержка 30...60 мин, а затем выдержка при небольшом контактном давлении 3 ч при 150 °С.

Эпоксидные лакокрасочные материалы

Эпоксидные смолы, представляющие собой продукты взаимодействия дифенилолпропана и эпихлоргидрина различной молекулярной массы (от 600...900 – жидкие смолы; до 900...5000 – твердые смолы), не способны при высыхании не только на холоду, но и при нагревании образовывать лакокрасочные покрытия с требуемыми физико-механическими и другими эксплуатационными свойствами. Для сшивания эпоксидных смол и получения полимерного покрытия в эпоксидные лакокрасочные композиции добавляют отвердители и модификаторы,

способные взаимодействовать с реакционно-способными группами эпоксидной смолы.

Эпоксидные покрытия отличаются высокой адгезией к различным материалам, химической стойкостью, особенно к щелочам, а также хорошими электроизоляционными свойствами.

Все эпоксидные лакокрасочные материалы можно разбить на три группы:

1. содержащие органические растворители;
2. не содержащие органические растворители;
3. водоразбавляемые.

Первая группа лакокрасочных материалов наиболее разнообразна, к ней относятся:

- лакокрасочные материалы, отверждаемые на холоду аминами, полиамидами, изоцианатами;
- лакокрасочные материалы, отверждаемые при нагревании модифицирующими смолами: эпоксидные, эпоксимеламиновые, эпоксикарбамидные, эпоксифирномеламиновые.

Эпоксидные лакокрасочные материалы, содержащие органические растворители

Такие лакокрасочные материалы готовят двух типов: двухкомпонентные, отверждаемые на холоду с помощью отвердителей и однокомпонентные горячего отверждения.

Двухкомпонентные эпоксидные лакокрасочные материалы состоят из:

- полуфабриката лака, эмали, грунтовки или шпатлевки;
- соответствующего отвердителя.

Полуфабрикатные материалы содержат: эпоксидную смолу; растворители; добавки, улучшающие розлив, ускоряющие отверждение (высыхание); модификаторы. В пигментированные полуфабрикатные материалы, кроме того, входят пигменты и наполнители.

Для получения двухкомпонентных материалов используют преимущественно низкомолекулярные (молекулярная масса 600...900) и

среднемолекулярные (молекулярная масса 1000...2000) эпоксидные смолы, характеризующиеся относительно высоким содержанием эпоксидных групп.

Растворители. Эпоксидные смолы хорошо растворяются в кетонах, ацетатах, эфирах гликолей, спиртах, хлорсодержащих растворителях. В ароматических углеводородах (толуол, ксилол) растворяются только низкомолекулярные жидкие смолы. В алифатических углеводородах (уайт-спирит, бензин, гептан, гексан) эпоксидные смолы не растворяются.

Модификаторы. В качестве модификаторов для эпоксидных лакокрасочных систем, отверждаемых на холоду, используют битумные смолы, низкомолекулярные тиоколы, дивинилацетиленовые смолы. Введение модификаторов позволяет улучшить некоторые свойства покрытий и уменьшить расход дорогостоящей эпоксидной смолы.

Отвердители. Для отверждения эпоксидных лакокрасочных материалов на холоду используют аминные, полиамидные и изоцианатные отвердители. В качестве аминных отвердителей применяют: гексаметилендиамин в виде 50 %-го спиртового раствора; диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), аддукт гексаметилендиамина с эпоксидной смолой. В качестве полиамидных отвердителей применяют раствор полиамидов ПО-200, ПО-201, ПО-300, рецепты которых приведены в табл. 34.

Таблица 34

Рецепты полиамидных отвердителей для эпоксидных лакокрасочных материалов

Компоненты лакокрасочного материала, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Эпоксидная смола	100	100	100	100
ПО-200	30	50	–	–
ПО-201	–	–	30	–
ПО-300	–	–	–	50
Спирт изопропиловый	35	–	–	–
Толуол	35	–	–	–
Ксилол	–	40	63	45
Этилцеллозольв	–	–	7	5
Спирт бутиловый	–	10	–	–

Алифатические амины, низкомолекулярные полиамиды и изоцианаты взаимодействуют с эпоксидной смолой довольно быстро – в течение нескольких часов, поэтому жизнеспособность лакокрасочных материалов после введения отвердителей составляет от 1 до 24 ч (преимущественно 4...8 ч) для полиаминов, 8...72 ч – для полиамидов и 1...6 ч для изоцианатов. Жизнеспособность зависит от концентрации эпоксидной смолы в лакокрасочном материале (чем концентрация смолы меньше, тем жизнеспособность больше) и температуры, при которой хранится материал после введения отвердителя.

Однокомпонентные эпоксидные лакокрасочные материалы горячего отверждения состоят из эпоксидных смол, ускорителей отверждения и различных других добавок, а также пигментов и наполнителей (для эмалей и грунтовок).

Для получения однокомпонентных эпоксидных лакокрасочных материалов горячего отверждения преимущественно применяются высокомолекулярные эпоксидные смолы с молекулярной массой 2500...5000, отличающиеся повышенным содержанием гидроксильных групп (более 5 %) и низким содержанием эпоксидных групп (менее 3 %), а также высокой температурой плавления (до 150 °С).

Отверждение этих материалов происходит в результате взаимодействия гидроксильных и эпоксидных групп эпоксидной смолы с реакционноспособными группами модифицирующих смол при 140...200 °С. При этом образуется полимерное покрытие сетчатой структуры.

Модифицирующее смолы. Для получения однокомпонентных эпоксидных лакокрасочных материалов горячего отверждения в качестве модифицирующих смол применяют фенолоформальдегидные, меламиноформальдегидные и карбамидоформальдегидные.

Пигменты и наполнители. В эпоксидных эмалях применяют химически инертные пигменты – диоксид титана, оксид хрома, железистые, фталоцианиновые пигменты, технический углерод. В грунтовках используют хроматы стронция, цинка, железистые пигменты, цинковую пыль. В качестве наполнителей чаще всего применяют тальк, барит ($BaSO_4$), асбестовую муку и др. На 1 масс. ч. Эпоксидной смолы (счи-

тая на 100 %-ый продукт) вводят 0,7...1 масс. ч. пигментов и наполнителей.

Для приготовления двухкомпонентного лакокрасочного материала можно использовать эпоксидные смолы, полученные по любому рецепту в разделах 4.1, 4.2 и 4.3, а также промышленные диановые эпоксидные смолы. В исходных эпоксидных смолах определяют растворимость и содержание эпоксидных групп, после чего по описанной выше методике готовят пленкообразующую эпоксидную композицию. Одновременно готовят поверхность металлических, стеклянных и деревянных пластинок, а также полоски алюминиевой фольги тщательно промывая и обезжиривая их.

Методом полива из раствора наносят пленку на стеклянные, металлические или деревянные пластинки, а методом окунания – на полоски алюминиевой фольги. Пленки подсушивают в вытяжном шкафу при комнатной температуре, после чего отверждают в соответствии с заданным режимом для выбранного типа пленкообразующей композиции. Для однокомпонентных лакокрасочных композиций целесообразно использовать смолы, полученные по рецептам раздела 4.4 и отверждение композиции проводить горячим способом.

Для отвержденных пленок определяют адгезию (методом решетчатого надреза (ТУ МХП 4202-54) и эластичность пленки по шкале гибкости (ГОСТ 6806-72) на полосках алюминиевой фольги. Методики определения адгезии и эластичность пленок описаны в 3-й части пособия.

Часть 5. Фенолоальдегидные смолы и полимерные композиционные материалы на их основе

Фенолоальдегидные смолы (ФАС) были первыми полимерами, созданными человеком более 100 лет назад. За прошедший век были синтезированы тысячи других полимеров, сотни из которых были выпущены в виде промышленных изделий, и уже не один десяток поколений полимерных материалов сменили друг друга.

5.1. Состояние и перспективы развития производства фенолоальдегидных смол и материалов

Сегодня, при всем многообразии полимеров, ФАС занимают весомое место в общем объеме мирового производства синтетических полимеров, а дальнейшие перспективы развития полимерных материалов на основе ФАС гораздо благоприятнее, чем для большинства других видов полимеров.

Однако сегодняшняя благоприятная ситуация с ФАС существовала не всегда. Так, с конца 40-х и до середины 70-х годов XX столетия относительная доля ФАС в общем объеме производства полимерных материалов сокращалась за счет бурного развития термопластов и полиуретанов. Некоторые промышленно развитые страны Западной Европы и США фактически прекратили производство ФАС.

В середине семидесятых годов прошлого века начался стремительный рост производства ФАС во всех странах, что позволило говорить о «втором рождении» этих полимеров. Всего за 4 года (с 1975 по 1978 гг) мировой объем производства фенольных смол увеличился с 1,3 до 2 млн т. В 1980 г. только в ФРГ было выпущено 1,5 млн т. фенольных смол, что равнялось объему выпуска полиэтилена и заметно превышало выпуск поливинилхлорида и сополимеров винилхлорида.

Причин резкого изменения структуры производства и потребления ФАС несколько. Например, впечатляют достижения в химии этих полимеров, приведшие к созданию высокотермостойких и полужестких смол, востребованных такими новыми областями применения, как ракетная техника, космонавтика. Однако гораздо важнее причины общечеловеческого характера: уменьшение запасов органического сырья, экономия энергетических ресурсов и охрана окружающей среды.

Быстрое истощение легко доступных запасов нефти и природного газа приводит к необходимости поиска новых источников органического сырья для синтеза полимеров. Исходные же соединения для ФАС (фенол, крезол, ксиленолы и формальдегид) можно получать не только из нефти и газа, но из каменного угля, запасы которого весьма велики. И тогда в начале 70-х годов прошлого века в капиталистическом мире разразился нефтяной кризис, крупнейшие химические концерны Западной Европы и США вновь заинтересовались органическими продуктами, добываемыми из каменного угля, что и вызвало резкое увеличение объема производства ФАС.

Вторая не менее важная причина возрождения производства ФАС связана с энергетическим кризисом. Известно, что одним из немногих реальных путей разрешения этого кризиса является экономия энергии за счет использования эффективных тепло- и холодоизоляционных материалов, имеющих низкий коэффициент теплопроводности. Оказалось, что ассортимент таких материалов, изготавливаемых на основе ФАС, необычайно широк. Немаловажно при этом, что они обладают низкой стоимостью, высокой огнестойкостью, достаточно прочны. Поэтому в последние годы интенсивно развивается индустрия пористых и волокнистых полимерных композиционных материалов, используемых во многих отраслях промышленного и гражданского строительства: пенофенопласты, стекломаты и сотопласты на ФАС в качестве связующих, древесностружечные и древесноволокнистые плиты. Например, в США с 1981 по 1985 гг производство пенопластов на основе ФАС увеличилось в 8 раз – с 5 до 40 тыс. т., тогда как выпуск пенополистирола и жесткого пенополиуретана возрос только в 2 и 3 раза соответственно. В нашей

стране доля фенольных пенопластов была самая высокая – 23,6 %, а среднегодовые темпы роста их выпуска в X пятилетке были наибольшими – 38 % в год.

Резкому увеличению выпуска ФАС способствовали также значительные успехи в снижении токсичности этих полимеров. Так, уже созданы ФАС с пониженным содержанием мономеров (фенола и формальдегида) и даже «безмономерные» смолы. В частности содержание свободного фенола удалось снизить до 0,8 % у новолачных смол и до 0,4 % – у резольных. Внедрены в промышленность установки для очистки и регенерации газообразных и жидких побочных веществ синтеза ФАС, фильтры «кипящего слоя», устройства для биологической очистки сточных вод. Разработаны марки ФАС, отверждаемые без гексаметилентетрамина и не имеющих запах.

Второму рождению ФАС в значительной мере благоприятствовал тот факт, что уже к моменту их «первого рождения» Л. Бекеландом, который не является открывателем ФАС, были предложены не просто условия для получения смол в промышленности, но и показаны широкие возможности применения фенольных смол в составе различных композиционных материалов, а также способы их переработки и области применения.

Так, согласно первому патенту Бекеланда фенол, формальдегид и волокнистый целлюлозный наполнитель конденсируют (в целлюлозной матрице) в присутствии катализатора при повышенной температуре. Эффективность пропитки волокон целлюлозы повышают созданием вакуума или повышенного давления; неплавкие продукты получают при избытке формальдегида. Вскоре после этого Бекеланд предложил пропитывать целлюлозный наполнитель жидкими фенолоальдегидными смолами, получаемыми при кислотном катализе. Только в 1909 г Бекеландом запатентованы:

- пресскпозиции на основе фенольной смолы, полученной в щелочной среде, и наполнителя, которые можно перерабатывать прессованием в твердые, прочные и химически стойкие изделия сложной формы;

- фенольные смолы, которые можно применять в качестве связующего для абразивных материалов;
- растворы фенольных смол в органических растворителях для получения лаков и покрытий для консервных банок;
- термо- и паростойкие изоляционные материалы на основе ФАС, армированные асбестовыми волокнами, бумагой или тканью;
- фенольные смолы, используемые для получения изделий из древесины, имеющих твердую и стойкую к абразивному износу поверхность; эти же смолы пригодны для приклеивания к древесине облицовки из шпона;
- волокнистые плиты, получаемые смешением водной дисперсно-волокнистой пульпы с фенольной смолой; после сушки волокнистый материал отверждают, зажимая под давлением между двумя нагретыми металлическими пластинами.

Уже на стадии развития химии фенольных смол Бекеланд предложил использовать эти смолы для получения плит и труб из гетинакса, для изготовления бесшумных зубчатых колес, шпатлевок, клеев, пропиточных составов для электротехнических изделий, например, конденсаторов. В настоящее время важнейшими областями применения фенольных смол является деревообрабатывающая промышленность, а также производство прессовочных и изоляционных материалов. В этих областях используется более 75 % мирового производства фенольных смол. Однако и сегодня сохранили свое значение все те области применения фенольных смол, которые были предложены еще Бекеландом (рис. 16).

Общий объем использования фенолоформальдегидных смол в мире в 2006 году составил 4,7 млн тонн. На страны Западной Европы пришлось 790 тыс. тонн (табл. 35). Крупнейший потребитель – Германия.

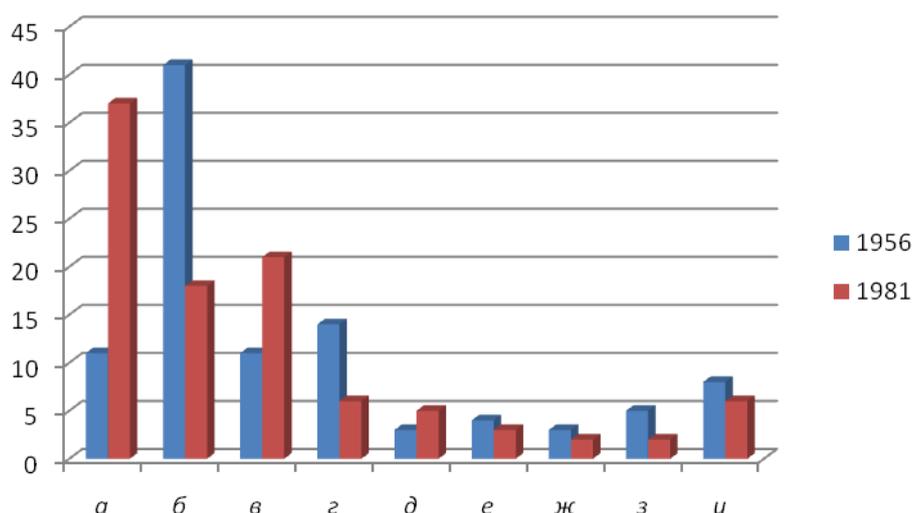


Рис. 16. Структура потребления фенольных смол в США в 1956 и 1981 гг.:

а – деревообрабатывающая промышленность; б – порошковые материалы; в – изоляционные материалы; г – пропиточные составы; д – литейная промышленность; е – абразивные материалы; ж – фрикционные материалы; з – покрытия; и – прочие области применения

По объему производства фенольных смол с большим отрывом лидируют США, затем идут Япония и Германия (табл. 36).

Таблица 35

Объемы внутреннего потребления фенолоформальдегидных смол в странах Западной Европы в 2006 году

Страна	Объем потребления, тыс. тонн	Доля в общем объеме потребления, %
1	2	3
Германия	219	28
Финляндия	152	19
Италия	110	14
Испания	93	12
Великобритания	55	7
Франция	36	5
Нидерланды	36	5
Бельгия	27	3
Швеция	20	3
Австрия	18	2
Португалия	12	2
Дания	7	1

Окончание табл. 35

1	2	3
Греция	3	0
Ирландия	1	0
Люксембург	0,5	0
Исландия	0	0
Норвегия	0	0
Всего	790	100

Таким образом, почти через 70 лет после начала промышленного производства фенольных смол объем их составляет около 4 % мировой продукции промышленных пластмасс (включая производные целлюлозы, но без эластомеров). На первый взгляд это количество не кажется большим. Однако фенольные смолы корректно сравнивать лишь с терморезистивными смолами.

Таблица 36

Объем производства фенольных смол в 1980 и 1981 гг.

Страна	Все пластмассы, тыс. т	Реактопласты		Фенольные смолы	
		тыс. т	%	тыс. т	%
ФРГ ^д	6601	2136	32	230 ^{а,в}	3,5
Франция	3000	–	–	80 ^г	2,7
Великобритания	2260	776	34	84 ^г	3,7
Италия	2710	–	–	58 ^б	2,2
США ^д	16217	2926	18	667 ^б	4,5
Япония	7518	1633	22	295 ^а	3,9
СССР	3028	–	–	367 ^а	12,1

Примечание: *а* – заявлено; *б* – на сухой остаток; *в* – планировалось; *г* – не подтверждено; *д* – производство в 1981 г.

Общий объем производства различных материалов на основе фенольных связующих велик. Место, которое занимают фенольные смолы в экономике сегодня, показывает их незаменимость в различных областях техники и в повседневной жизни.

Общий объем производства фенолоформальдегидных смол в Европе был в 2006 году на уровне 1067 тыс. тонн (по странам ЕС). Общей тенденцией последних лет является увеличение объемов производства

в странах Восточной и Центральной Европы, крупнейшими поставщиками фенолоформальдегидных смол на европейский рынок из которых являются Польша и Словения. В большинстве стран, которые мы традиционно относим к региону Западной Европы (Германия, Франция, Великобритания, Ирландия, Нидерланды, Италия, Испания, Португалия, Австрия, Бельгия, Швеция, Финляндия, Норвегия, Греция, Люксембург, Дания, Исландия) наблюдается снижение объемов производства.

Динамика объемов производства фенолоформальдегидных смол в 17 странах Западной Европы представлена на рис. 17.

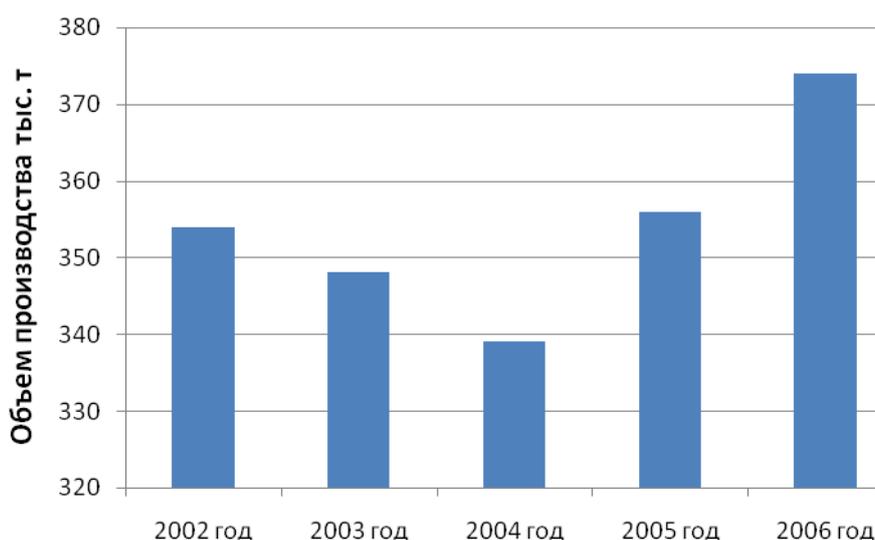


Рис. 17. Динамика объемов производства феноло-формальдегидных смол в странах Западной Европы в 2002...2006 гг.

Возникает вопрос: какова судьба фенольных смол в будущем? Долгосрочный прогноз показывает, что от других полимеров фенольные смолы отличаются надежностью источников сырья и относительно стабильной ценой. Общеизвестно, что в обозримом будущем наступит момент, когда будут истощены все месторождения нефти, но еще далеко не скоро подобное положение может сложиться с основным источником фенольных смол – каменным углем. Неплавкость, термо- и огнестойкость также немаловажные технические достоинства, способст-

вующие дальнейшему росту рынка фенольных смол и материалов из них.

Основной тенденцией последних лет является ужесточение требований к экологичности производств, в связи с чем многие мелкие производители прекращают выпуск этой продукции. В то же время крупные предприятия, на которых и производятся новолачные смолы и пульвербакелит, с рынка уходить не намерены. По рядам позиций крупные производители упрочняют свои позиции, так как ряд предприятий, прекративших выпуск фенольных смол на собственных мощностях, продолжают использовать их в производственных процессах. Дополнительным аспектом в вопросе крупных фенольных производств является занятость населения, которая, по словам производителей, является существенным фактором, влияющим на производственную политику. Сворачивание производства грозит потерей значительного количества рабочих мест, чего не хотят допускать в ряде стран.

5.2. Основные представления о полимерных композиционных материалах

В настоящее время наблюдается стремительный рост производства полимерных композиционных материалов (ПКМ), проникновение их в самые различные области техники, успешное вытеснение ими многих традиционных материалов: металлов, керамики, стекла, древесины и так называемых «чистых», т. е. ненаполненных полимеров.

Можно ли утверждать, что полимерные композиты – открытие XX века? Нет, ведь резина – классический полимерный композит, была изобретена в середине XIX века. Первый синтетический полимер – фенолоальдегидную смолу – догадались смешивать с минеральным (асбест) и органическим (древесная мука) наполнителями немедленно после ее получения. Поиски предшественников современных композитов уводят в далекое прошлое человечества. В Библии описана технология получения кирпичей, армированных волокноподобным наполнителем (соломой). Археологические раскопки доказывают, что тростник и де-

рево пропитывали природными смолами за 5000 лет до новой эры. Почтенный возраст имеют металлопласты, если причислить к ним золотую, серебряную и бронзовую краски, изобретенные в глубокой древности.

Каолин использовали в Китае за 1000 лет до новой эры. Большинство других природных наполнителей – карбонаты, тальк, оксиды металлов, асбест, древесную муку, целлюлозу – стали применять в комбинации сначала с природными, а затем с синтетическими полимерами на рубеже XIX...XX веков.

Углеродные волокна в полимерные композиты ввели впервые в 1950 г. Стекланные волокна стали использовать в полимерных композитах на десятилетие раньше, как только было создано из промышленное производство. Базальтовые волокна для армирования полимерных композиционных материалов впервые применили в нашей стране. Борные волокна появились в 1959 г. В середине 60-х годов прошлого века фирмой «DuPont» (США) создано высокопрочное армидное волокно «кевлар». В конце 70-х начале 80-х годов XX века введены в промышленную практику короткие волокна из нержавеющей стали для получения электропроводящих композитов и покрытые никелем частицы слюды – для этой же цели.

Новые наполнители обеспечили дальнейший прогресс в получении необычных комбинаций свойств полимерных композитов, но одновременно породили новые проблемы, например, возникла потребность в поверхностно-активных веществах, способствующих лучшему взаимодействию между наполнителем и полимерной матрицей. Силановые аппреты (промежуточные вещества, улучшающие взаимодействие между двумя несовместимыми веществами) были созданы одновременно со стеклопластками и долгое время доминировали. Стеарат кальция начали добавлять в пластмассы еще в начале XX века. В настоящее время известны другие аппреты, например, волан.

Наполнители природного происхождения практически полностью вовлечены в производство полимерных композиционных материалов. Резервы следует искать в различных отходах. Непрерывно растущие

требования к экологической чистоте производства и потребления полимерных продуктов неизбежно приведут к необходимости повторного использования таких материалов, как резина, сшитые полиэфиры, целлюлозосодержащее сырье, многослойные материалы и т.п. в качестве сырья для получения полимерных композитов.

Следует отметить, что динамика развития наполнителей и модификаторов практически не затронула полимерной основы ПКМ: полимеры синтезировали, а затем через некоторое время в них стали вводить тот или иной наполнитель.

Сначала это были терморезактивные смолы, которые в виде жидких низковязующих олигомеров относительно легко было смешать с наполнителем или пропитать ими наполнитель. В 30-е годы прошлого века начали вводить наполнители в эфиры целлюлозы, а затем в поливинилхлорид. Полимеризационное наполнение – химическая прививка катализатора или инициатора к поверхности наполнителя и последующая полимеризация или сополимеризация мономеров на этих поверхностях, возможно, откроет новую страницу в химии и технологии композитов.

Анализ производства и потребления ПКМ свидетельствует о постоянном росте объемов производства этих материалов, расширении ассортимента выпускаемых композитов. Вовлекаются все новые наполнители и модификаторы в производство практически всех видов полимерных материалов, включая волокна и пленки.

В настоящее время около 20 % выпускаемых в мире термопластов представляют собой ПКМ и эта доля может достигнуть 35...40 %. Для реактопластов рынок ПКМ практически стабилизировался на величине около 80 %.

Технологией ПКМ предусматривалось решение трех главных задач:

1. наполнение с целью разбавления полимеров дешевыми минеральными или органическими наполнителями для удешевления материала;

2. введение различных, в т. ч. синтетических наполнителей в полимерную матрицу с целью создания ПКМ с улучшенными свойствами;

3. создание ПКМ главным образом для реализации свойств наполнителя; в этом случае полимер выступает в качестве связующего.

Строго говоря, инертных наполнителей не бывает, а сохранить свойства матричного полимера при разбавлении невозможно. Поэтому стремятся сохранить при получении ПКМ практически неизменными определенные потребительские свойства и эта задача успешно решена на примере наполнения фенолоальдегидных смол при создании на их основе различных типов ПКМ.

Классификация композиционных материалов

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, полученные из двух и более компонентов и обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента.

Если в материала можно выделить одну или несколько дисперсных фаз с размером частиц не менее 10^{-6} м или если материал состоит из двух или более непрерывных фаз, то его следует относить к макрокомпозиционным материалам.

Если дисперсные фазы материала состоят из части с наибольшими размерами в интервале $10^{-6} \dots 10^{-8}$ м и имеется только одна непрерывная фаза, то материал относится к микрокомпозиционным.

Универсальное, пригодное для всех случаев определение композиционных материалов в настоящее время не может быть.

Композиционные материалы включают все материалы, имеющие в своем составе два или более компонентов. Полезно провести классификацию известных типов композитов на основе полимеров, т.к. анализ такой классификации может стимулировать открытие еще неизвестных типов композитов.

На рис. 18 приведена одна из возможных схем классификации полимерных композиционных материалов.



Рис. 18. Схема классификации полимерных композиционных материалов

Из этой схемы видно, что наполненные пористые системы включают в себя и такие композиты, в которых неполимерный компонент образует более непрерывную фазу. Так, керамика, бетон и древесина являются основными веществами, которые образуют различные материалы, в зависимости от способа введения в них полимера. Важной характеристикой наполненных пористых систем является степень непрерывности полимерного компонента. В случае усиления бетона в процессе изготовления введением эмульсии полимерного латекса можно создавать материалы с непрерывной и дискретной фазой полимерного компонента – в зависимости от состава смеси. В то же время добавление мономера в смесь или пропитывание мономером затвердевшего бетона может приводить к образованию двух различных морфологических типов материалов, в каждом из которых полимерный компонент может образовывать более или менее непрерывную фазу.

Если полимерный компонент образует непрерывную фазу, в него могут быть введены частицы, имеющие форму сфер, цилиндров или пластин. В этом случае получают другой тип ПКМ, названный авторами – усиленные полимеры. С точки зрения влияния методов смешения на свойства таких материалов наиболее изучены композиты, содержащие волокна. Волокна могут быть непрерывными или иметь конечную дли-

ну, быть ориентированными или беспорядочно располагаться в матрице, а также быть частично ориентированными. Ленточные композиции могут быть рассмотрены как двумерный аналог высокоориентированного непрерывного волокна, помещенного в матрицу полимера. Усиленные эластомеры отличаются от усиленных пластмасс механическими свойствами полимерного субстрата и соотношением размеров усиливающих частиц и полимерной цепи.

Большой класс композитов может быть назван макроскопически композитами. К этому классу относятся слоистые пластики, адгезионные соединения, пенопласты и лакокрасочные покрытия. Лакокрасочные покрытия по своей сути являются композиционными материалами, поскольку представляют собой слоистый материал и включают несколько типов пигментов. Пенопласты с открытыми и закрытыми порами существенно различаются, т. к. в них изменяется непрерывность газовой фазы. Слоистые пластики с тканями также могут быть классифицированы как композиционные материалы с волокнами, хотя ткани сами по себе имеют двумерную структуру.

Большинство из перечисленных в схеме на рис. 14 типов ПКМ могут быть получены и получают на основе фенолоальдегидных связующих.

Классификация полимерных смесей

Фенолоальдегидные связующие, наряду со многими выше перечисленными достоинствами, обладают рядом недостатков. Так, некоторых потребителей не устраивает хрупкость фенольных смол, их не универсальная химическая стойкость, сравнительно невысокая текучесть. Эти обстоятельства привели к необходимости модификации ФАС различными методами, в том числе и путем смешения с другими синтетическими полимерами.

Полимерные системы, в состав которых входят два полимера, начали применяться давно для получения материалов, сочетающих свойства обоих смешиваемых полимеров. Так, еще в начале XX века хрупкость полистирола пытались уменьшить добавлением каучука. В конеч-

ном итоге это привело к созданию широкой гаммы ударопрочных пластмасс, хрупкость которых удалось резко понизить благодаря наличию микрофазы каучука.

В настоящее время общепринято мнение, что различные материалы можно получить, используя любые сочетания полимеров, не опасаясь их «несовместимости».

К смесям полимеров следует относить системы, полученные смешением двух или более полимеров в условиях, при которых смешиваемые компоненты могут необратимо деформироваться. Эти условия включают смешение полимеров при температурах выше температуры стеклования или температуры плавления (не обязательно выше температуры текучести), смешение растворов с последующим высушиванием или осаждением, смешение полимеров с олигомерами с последующим отверждением, смешение латексов или водных дисперсий с последующими коагуляцией и перемешиванием.

Смеси полимеров являются одним из видов полимер – полимерных систем, включающих смеси с полимерным наполнителем, взаимопроницающие сетки, привитые полимеры и т.п. Фазовая структура этих систем задается не только (и не столько) условиями смешения, а в первую очередь дисперсностью полимерного наполнителя, сохраняющего форму частиц при смешении, степенью набухания полимеров в мономере, кинетикой привитой полимеризации и т.п.

Полимер – полимерные системы в свою очередь являются составной частью композиционных материалов, в полимерной матрице которых наряду с другой (другими) полимерной фазой могут присутствовать частицы минеральных и вообще неполимерных фаз.

В основу классификации полимерных смесей могут быть положены состав, морфология, методы синтеза или области применения. Одна из возможных схем классификации полимерных смесей приведена на рис. 19.

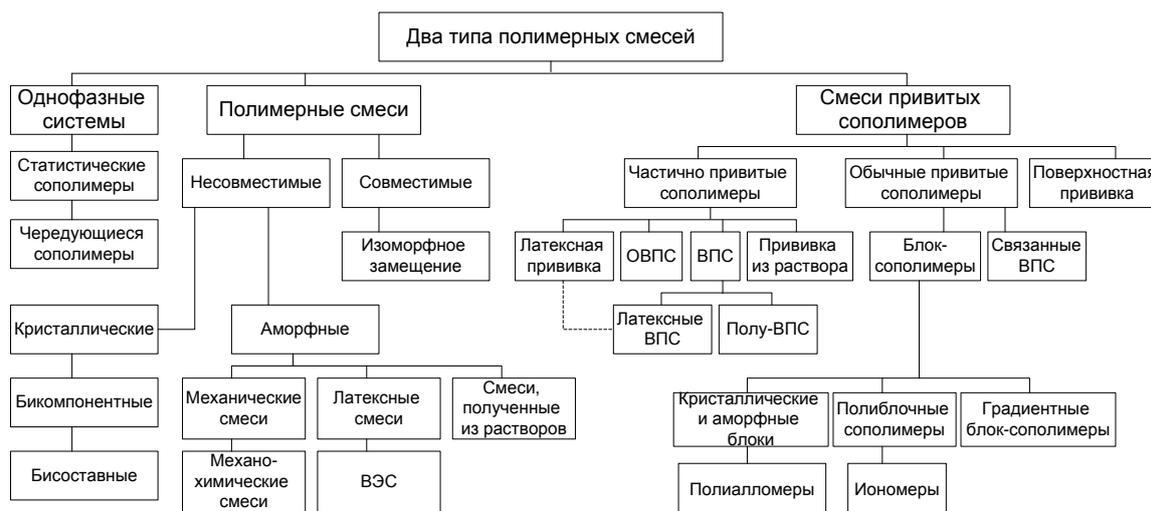


Рис. 19. Схема классификации полимерных смесей

В приведенной схеме блок-сополимеры рассматриваются как частный случай привитых сополимеров, поскольку процесс их образования можно считать прививкой, которая происходит по концам цепи. Взаимопроникающие сетки (ВПС) представляют собой подкласс латексных смесей, которые в свою очередь входят в подкласс смесей на основе двух предварительно запolyмеризованных гомополимеров. В класс композитов на основе двух мономеров можно включить также статистические и чередующиеся сополимеры. Хотя иономеры встречаются и в виде статистических сополимеров, в схеме они представлены в виде одного из возможных подклассов блок-сополимеров. Звездообразные сополимеры составляют еще один такой подкласс.

Приведенная схема классификации позволяет разделить совместимые и несовместимые, а также кристаллические и аморфные полимерные пары. Так, большинство рассматриваемых на схеме пар могут быть составлены либо из двух аморфных, либо из одного кристаллического и одного аморфного полимеров. Относительное содержание обоих компонентов также является важным фактором. Так, инверсия состава для композиции «полимер – каучук» приводит к образованию другого материала. Предполагается, например, пять главных типов структур, наблюдаемых в блок-сополимерах:

- эластомерные сферы и цилиндры, диспергированные в матрице пластика;
- стеклообразные сферы и цилиндры в каучукоподобной матрице;
- чередующиеся ламели стеклообразного и эластомерного компонентов.

Используя один и тот же метод получения, можно создать материалы, в которых оба компонента являются либо стеклообразными, либо каучукоподобными, либо один из компонентов стеклообразный, а другой – каучукоподобный.

Обычные привитые сополимеры отличаются от частично привитых тем, что они либо образуются в результате прививки к реакционным центрам, исключая образование гомополимера, либо при их получении предпринимают специальные меры, чтобы избежать образование гомополимера, либо очищают от него образующийся материал.

Частично привитые сополимеры образуются в результате реакций, в которых инициирование и обрыв цепи отделены от мест прививки, и прививка зависит от случайных событий, подчиняющихся статистическим закономерностям, таких как прививка полимера 2 по двойным связям полимера 1, передача цепи и другие реакции.

Блок-сополимеры и некоторые типы ВПС могут быть рассмотрены как нормальные привитые полимеры, тогда как латексные материалы и материалы, полученные из раствора, принадлежат к категории частично привитых. Термин «поверхностная прививка» может быть применен к материалам, в которых инициирование или обрыв цепи производит на поверхности.

5.3. Теоретические основы образования и отверждения фенолоальдегидных смол

Фенолформальдегидные смолы получают методом поликонденсации из фенолов и альдегидов. В качестве фенольного сырья наряду с фенолом используют крезолы, ксиленолы, многоядерные соединения, например, бисфенол и др. К альдегидам, применяемым для получения фенолоальдегидных смол, относятся формальдегид, фурфурол, паральдегид, альдегиды масляной, бензойной, салициловой и кротоновой кислот, акролеин, глиоксаль и т.д. Однако основным сырьем для производства смол является фенол и формальдегид.

Фенолоальдегидные смолы и материалы на их основе были первыми промышленными синтетическими полимерами. Толчком к их производству послужил как дефицит природного сырья, так и необходимость замены природных материалов синтетическими.

Впервые смолообразные продукты поликонденсации фенола с ацетальдегидом в присутствии соляной кислоты были получены в 1872 г. Байером. Однако «осмоление» с точки зрения химика – органика того времени рассматривалось лишь как помеха для выделения индивидуальных соединений. В 1891 г. Клиберг получил при взаимодействии фенола с избытком формальдегида неплавкие и нерастворимые продукты пористой структуры. Однако лишь к 1909 г. Бакеланд и Лебах технически обосновали возможность промышленного производства фенолоформальдегидных олигомеров и пластических масс на их основе, получивших название бакелитов.

В 1912...1913 г. Петров Г.С., Лисев В.И. и Тарасов К.И. разработали способ производства карболитов – первых отечественных пластмасс на основе продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом, получаемых в присутствии нефтяных сульфокислот (контакт Петрова).

Важнейшей особенностью фенолоформальдегидных смол является их способность в сочетании с различными наполнителями – порош-

кообразными, волокнообразными и листовыми образовывать материалы с широким диапазоном свойств.

До 1925 г. прессовочные материалы изготавливались на основе спиртовых растворов или водных эмульсий жидких термореактивных олигомеров. После 1925 г. было освоено производство прессовочных материалов из твердых термопластичных олигомеров, древесной муки и уротропина.

Высокие физико-механические и диэлектрические показатели, способность длительное время работать в различных климатических зонах обеспечили фенопластам широкое применение в различных отраслях техники, особенно в электротехнике, приборостроении и машиностроении.

В настоящее время выпускается более 20 олигомеров новолачного и резольного типов и свыше 200 наименований фенопластов различного назначения.

В эпоху бурного развития пластмасс трудно дать прогноз относительно фенопластов – наиболее старых полимерных материалов. Однако с уверенностью можно сказать, что и в настоящее время они не утратили своего значения и есть основания рассчитывать на долгосрочный, хотя и незначительный, абсолютный рост производства фенопластов, несмотря на снижение их относительной доли в общем объеме выпуска пластмасс. Увеличивается не только производство, но и расширяются области применения модифицированных фенолоальдегидных олигомеров для лаков и клеев. Для их модификации используются нитрильные каучуки, полиамиды, поливинилхлорид, поливинилацетаты, эпоксидные, кремнийорганические и другие полимеры. Такие совмещенные материалы обладают улучшенным комплексом технологических и физико-механических свойств, а потому более востребованы.

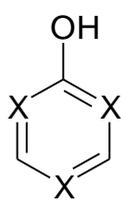
Поликонденсация фенола с формальдегидом – сложная совокупность последовательных и параллельных реакций: наиболее типичные и многократно повторяющиеся – присоединение формальдегида к фенолу (гидроксиметилирование фенола) и поликонденсация образовавшихся метилфенолов между собой или с олигомерными продуктами.

При гидроксиметилировании формальдегид присоединяется к фенолу в *o*- и *p*-положения, атомы углерода в которых имеют повышенную электронную плотность.

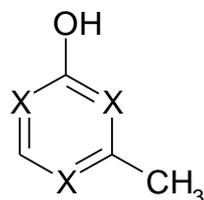
Как известно, фенольные гидроксилы, являясь заместителями первого рода, ориентируют присоединяющиеся молекулы формальдегида преимущественно в *o*- и *p*-положения. Число свободных реакционноспособных *o*- и *p*-положений в бензольном кольце определяет функциональность фенола и его гомологов при образовании продуктов поликонденсации.

По функциональности различают:

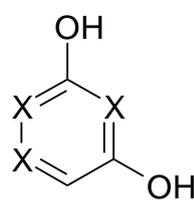
трифункциональные фенолы



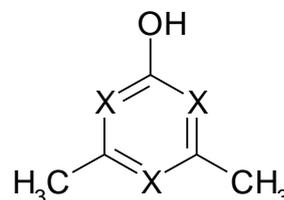
Фенол (1)



м-Крезол (2,28)

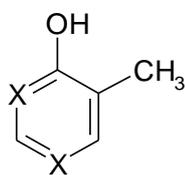


Резорцин

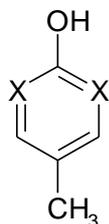


3,5-Ксиленол (7,75)

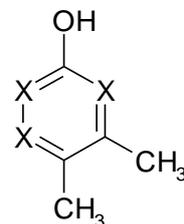
бифункциональные фенолы



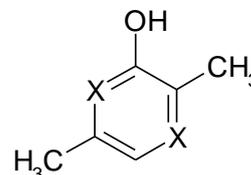
o-Крезол (0,76)



p-Крезол (0,35)

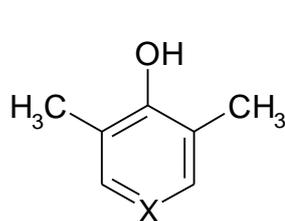


3,4-Ксиленол (0,83)

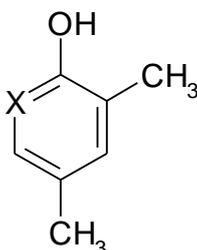


2,5-Ксиленол (0,71)

монофункциональные фенолы



2,6-Ксиленол (0,16)



2,4-Ксиленол

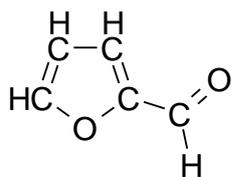
В скобках приведены данные о реакционной способности фенола и его гомологов по отношению к формальдегиду в щелочной среде (за единицу принята реакционная способность фенола).

Процесс поликонденсации фенола с формальдегидом зависит от следующих факторов, существенно влияющих на строение и свойства конечного продукта:

- а) функциональности и реакционной способности исходных фенолов;
- б) типа катализатора и pH реакционной среды;
- в) мольного соотношения фенол : альдегид;
- г) продолжительности и температуры реакции.

При поликонденсации формальдегида и фурфурола с трифункциональными фенолами могут быть получены как термопластичные, так и термореактивные олигомеры. Бифункциональные фенолы образуют только термопластические олигомеры.

Из альдегидов лишь формальдегид $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ и фурфурол



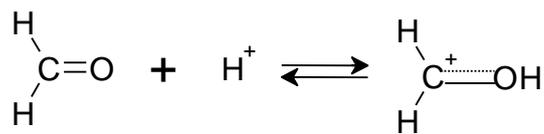
способны образовывать термореактивные олигомеры

при поликонденсации с трифункциональными фенолами. Другие альдегиды (уксусный, масляный и др.), вследствие пониженной химической активности и пространственных затруднений, термореактивных олигомеров не образуют.

Процесс поликонденсации фенолов с формальдегидом в отсутствие катализаторов протекает с невысокой скоростью. Поэтому реакцию чаще всего проводят при катализе протонными кислотами или основаниями. Иногда катализ осуществляется солями металлов.

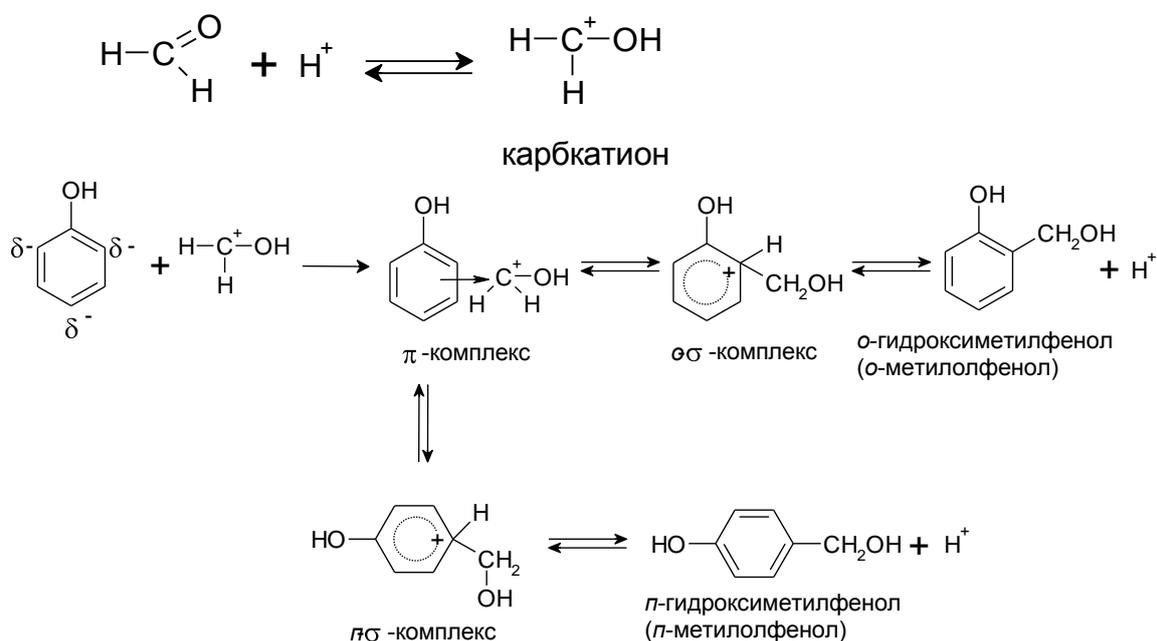
Кислотному катализу подвержены как реакция гидроксиметилирования, так и поликонденсация.

Сущность кислотного катализа гидроксиметилирования – повышение электрофильности формальдегида за счет его протонирования с последующим образованием карбокатиона:

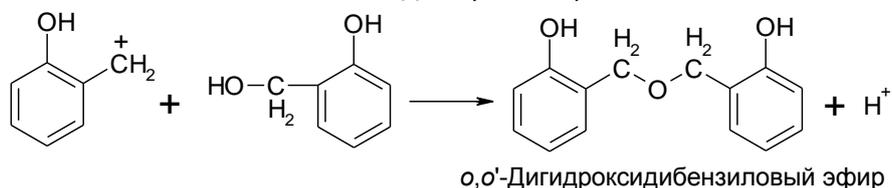
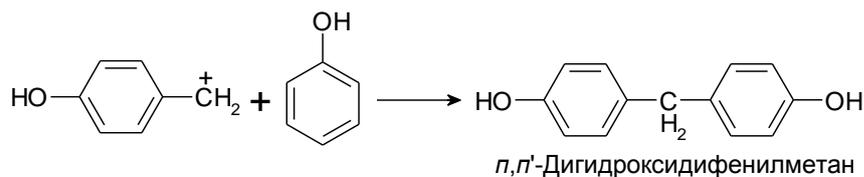
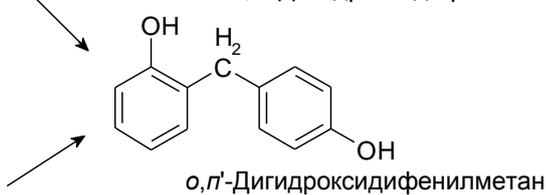
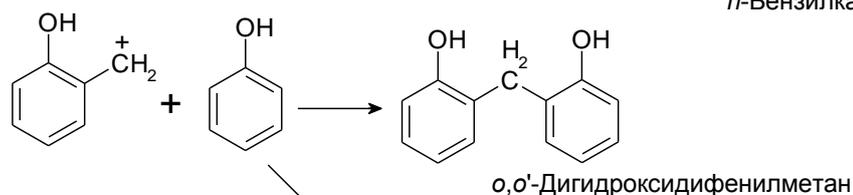
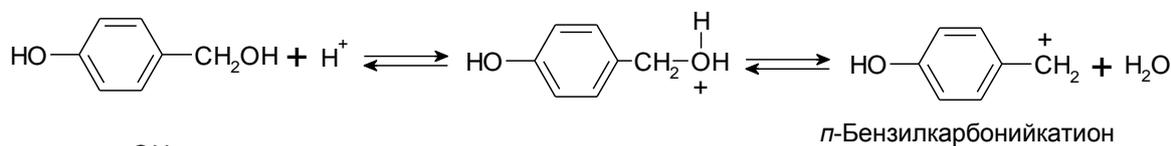
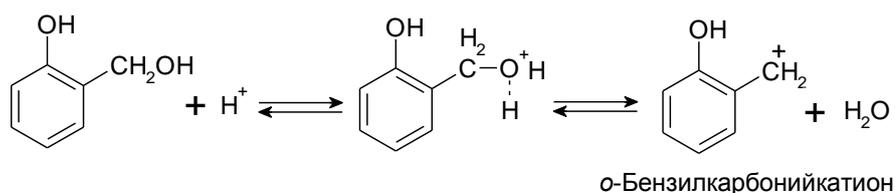


где H^+ – протон кислоты – катализатора.

Карбокатион далее атакует молекулу фенола в орто- или пара-положения, имеющие повышенную электронную плотность. Через промежуточное образование π - и σ -комплексов в результате взаимодействия фенола с карбокатионом образуются о- и п-метиллолфенолы с одновременным выбросом протона:



В кислой среде о- и п-метиллолфенольные производные не стабильны, т. к. они быстро протонируются и образуют сравнительно устойчивые и долго живущие о- и п-бензилкарбониевые ионы, которые, в свою очередь, реагируют как электрофильные агенты фенолом или с его метилольными производными:



Относительные скорости и энергии активации этих реакций приведены в табл. 37.

В сильнокислой среде (рН = 1...2) образуется преимущественно *o,p'*-дигидроксиdifенилметан; увеличение рН приводит к увеличению доли изомера – *o,o'*-изомер.

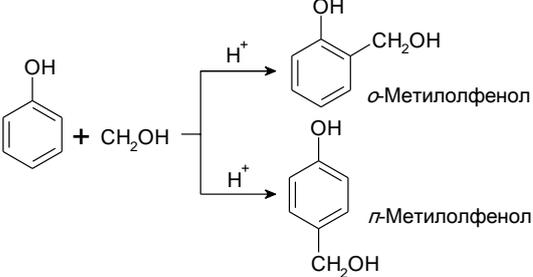
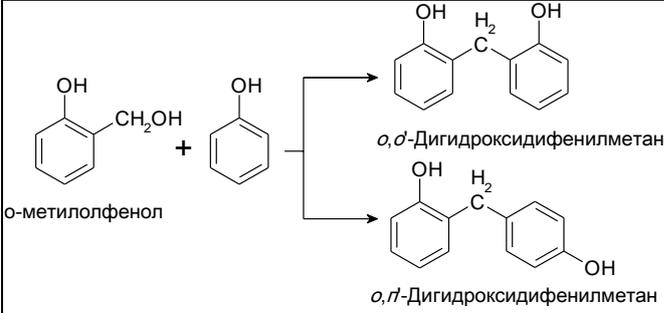
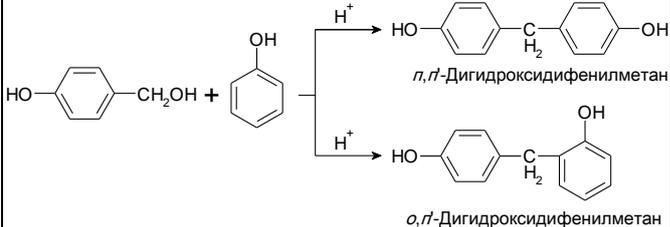
Дальнейший рост макромолекулы происходит в результате последовательного протекания реакций присоединения CH_2O к дигидроксиdifенилметанам с образованием новых метилольных групп и последующей их конденсации (замещения).

Скорость реакции присоединения в 5...8 раз ниже скорости замещения. Поэтому при проведении поликонденсации фенола с формаль-

дегидом в кислой среде в молекулах образующихся олигомеров содержится незначительное количество метильных групп.

Таблица 37

Относительная скорость и энергии активации реакций

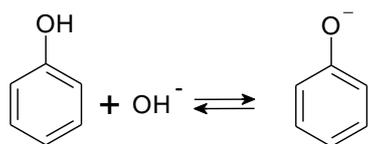
Реакция	Относительная скорость	Энергия активации	
		кДж/моль	ккал/моль
 <p>o-Метилфенол p-Метилфенол</p>	1 1,2	93,5 79,6	22,3 19,0
 <p>o,о'-Дигидроксиdifенилметан o,p'-Дигидроксиdifенилметан</p>	4 24	96,0 78,0	22,9 18,6
 <p>p,p'-Дигидроксиdifенилметан o,p'-Дигидроксиdifенилметан</p>	56 10	72,5 79,3	17,3 18,9

Кинетика поликонденсации фенола с формальдегидом при кислотном катализе удовлетворяет уравнению:

$$r = k \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \text{ArH} \cdot \text{CH}_2\text{O},$$

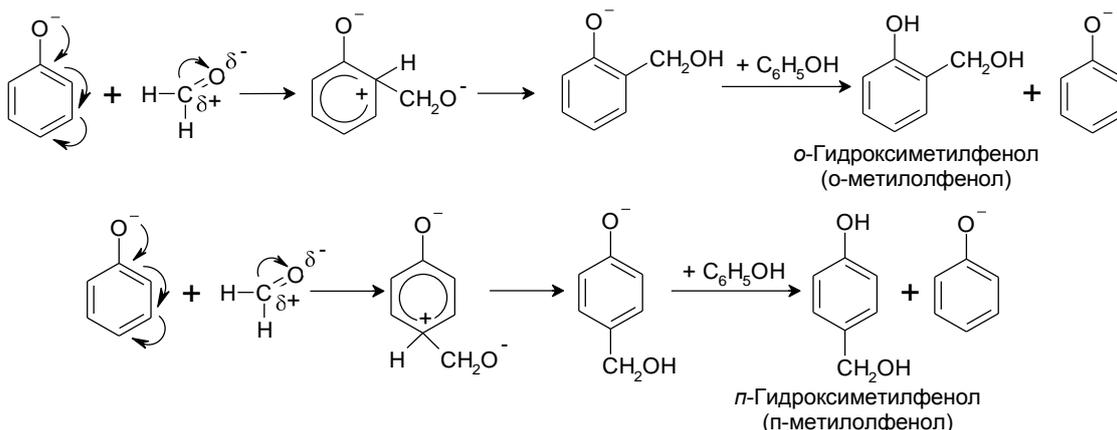
показывающему, что самой медленной стадией является взаимодействие молекулы альдегида, активированной протоном, с ароматическими соединениями.

Фенол взаимодействует с формальдегидом не только при кислотном, но и при щелочном катализе. В присутствии оснований фенолы находятся в виде анионов:

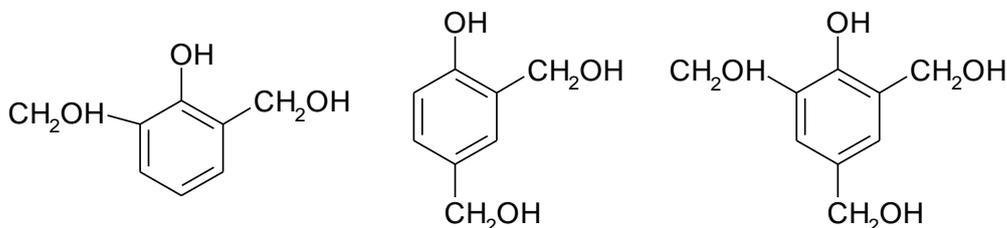


фенолят-анион

При этом ионный заряд распространяется на всю сопряженную систему фенольного кольца, облегчая замещения в орто- и пара-положениях:



В щелочной среде и при избытке альдегида метиллолфенолы взаимодействуют с альдегидом ступенчато с образованием смеси ди- и тригидроксиметилфенолов (ди- и триметиллолфенолов или фенолоспиртов) в соотношениях, зависящих от условий реакции:



o,o'-Дигидроксиметилфенол
(*o,o'*-Диметиллолфенол)

o,p'-Дигидроксиметилфенол
(*o,p'*-Диметиллолфенол)

o,o,p'-Тригидроксиметилфенол
(*o,o,p'*-Триметиллолфенол)

Относительные скорости протекания этих реакций и энергии их активации могут быть охарактеризованы и представлены в табл. 38.

Реакции конденсации фенолоспиртов в щелочной среде протекают сравнительно медленно, поэтому метиллолфенолы относительно устойчивы и могут быть выделены в чистом виде. Соотношение пара- и орто-замещения зависит от pH среды, возрастая с уменьшением pH (при pH = 8, оно равно 1,1, а при pH = 13, оно составляет 0,38), а также от

природы катиона в катализаторе. В ряду катионов оно уменьшается:
 $Mg < Ca < St < Ba < Zi < Na < K$.

Таблица 38

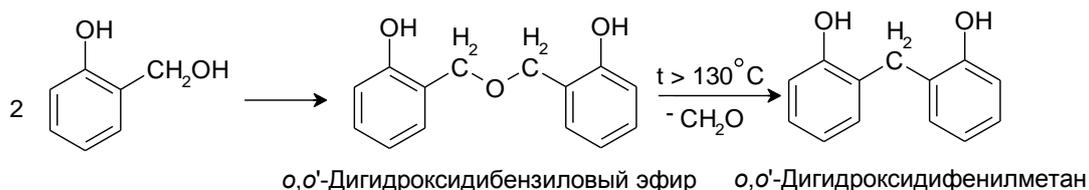
Относительные скорости и энергии активации

Реакция	Относительная скорость	Энергия активации	
		кДж/моль	ккал/моль
<p> <chem>Oc1ccccc1</chem> + <chem>CH2O</chem> $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> (o-Метиллолфенол) $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> (p-Метиллолфенол) </p>	1 0,5	88,2 86,1	21,1 20,6
<p> <chem>Oc1ccccc1CO</chem> + <chem>CH2O</chem> $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1c(CO)ccc(CO)c1</chem> (o,o-Диметиллолфенол) $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1cc(CO)ccc(CO)c1</chem> (o,p-Диметиллолфенол) </p>	0,9 0,7	85,3 79,4	20,4 19,0
<p> <chem>Oc1ccc(CO)cc1</chem> + <chem>CH2O</chem> $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1cc(CO)ccc(CO)c1</chem> (o,p-Диметиллолфенол) </p>	0,9	87,7	21
<p> <chem>Oc1c(CO)ccc(CO)c1</chem> + <chem>CH2O</chem> $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1c(CO)cc(CO)cc1CO</chem> (o,o,p-Триметиллолфенол) </p>	1,5	80,7	19,7
<p> <chem>Oc1cc(CO)ccc(CO)c1</chem> + <chem>CH2O</chem> $\xrightarrow{OH^-}$ <chem>Oc1c(CO)cc(CO)cc1CO</chem> (o,o,p-Триметиллолфенол) </p>	0,6	80,2	19,2

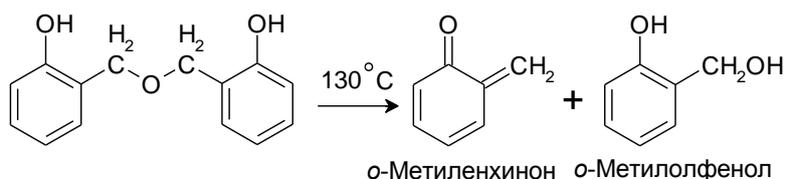
Поскольку при щелочном катализе с альдегидом реагирует не фенол, а феноля-анион, концентрация которого соответствует количеству добавленной щелочи, то скорость реакции не зависит от концентрации фенола:

$$w = k \cdot [\bar{\text{O}}\text{H}] \cdot \text{CH}_2\text{O}.$$

Метилольные группы метилолфенолов, благодаря поляризующему действию кислородного атома фенольных гидроксильных групп, обладают большей реакционной способностью, чем OH-группы ароматических спиртов. В определенных условиях ($\text{pH} > 7$ и $t > 80^\circ\text{C}$) метилолфенолы способны взаимодействовать друг с другом и с исходным фенолом. Взаимодействие фенолоспиртов друг с другом сопровождается образованием продуктов с диметиленэфирными связями, которые при нагревании распадаются с выделением формальдегида и образованием дигидроксибензилметанов. Например,

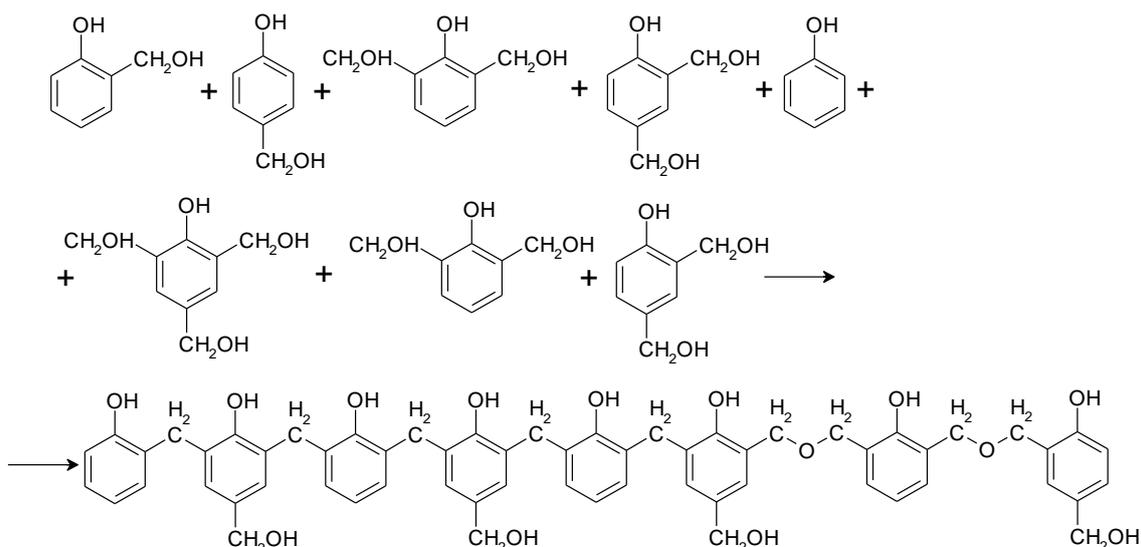


Процесс термического разложения продуктов с диметиленэфирными связями сопровождается образованием хинонметидов (метиленхинонов):



Вследствие высокой активности хинонметиды легко полимеризуются. Доля продуктов с диметиленэфирными связями невелика из-за низкой скорости взаимодействия фенолоспиртов друг с другом.

При взаимодействии метилолфенолов с фенолом и друг с другом образуются олигомерные продукты с метиленовыми и метиленэфирными связями, например:



Реакция конденсации фенолоспиртов в щелочной среде протекает сравнительно медленно, поэтому они могут быть выделены в чистом виде. Однако при повышении температуры выше 70 °С и $\text{pH} < 7$ реакция поликонденсации фенолоспиртов ускоряется.

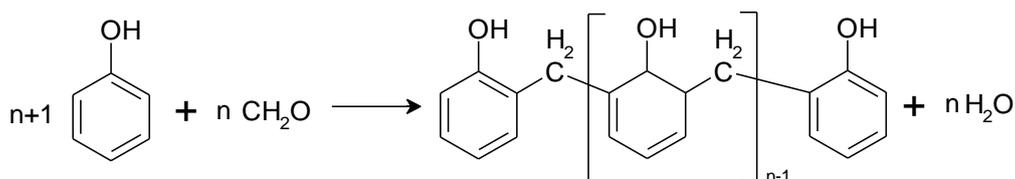
В зависимости от условий при взаимодействии фенола с формальдегидом могут быть получены два типа олигомерных продуктов – олигомеры линейного строения с термопластичными свойствами (новолаки) и олигомеры разветвленного строения с термореактивными свойствами (резолы).

Термопластичные олигомеры образуются при взаимодействии фенолов с формальдегидом в следующих условиях:

- в случае трифункционального фенола при избытке последнего (соотношение фенол : формальдегид = 1 : 0,78...0,86), в присутствии кислотных катализаторов; при отсутствии избытка фенола образуются резольные олигомеры;
- при большом избытке формальдегида (фенол : формальдегид = 1 : 2...2,5) в присутствии сильных кислот в качестве катализаторов; получаемые при этом олигомеры не отверждаются при нагревании, но при добавлении к ним небольшого количества оснований быстро переходят в неплавкое и растворимое состояние;

- новолаки можно получить и поликонденсацией в щелочной среде при температуре выше 135 °С и при значительном избытке фенола. Образовавшиеся вначале фенолоспирты взаимодействуют с избытком фенола с образованием метиленовых связей.

Новолаки – растворимые и плавкие продукты линейного строения. Образование новолаков можно представить схемой:



где $n = 4...8$.

Молекулярная масса новолака находится в пределах 1200...1400, что соответствует 12...13 фенольным ядрам в молекуле. При выборе катализатора поликонденсации важно учитывать коррозионную стойкость материала реактора, возможность удаления остатков катализатора из конечного продукта, а также требования, предъявляемые к цветности полимера. К легко удаляемым катализаторам относятся щавелевая и соляная кислоты и их смеси. Щавелевую кислоту удаляют либо промывкой, либо разложением – нагревают в вакууме при 180 °С с одновременной отгонкой избыточного фенола. При этом получается практически бесцветные новолаки. При использовании серной кислоты получают новолаки с высокой вязкостью расплава. Для смол, не содержащих остатков катализатора, предпочитают применять трихлоруксусную кислоту. Поликонденсацию при этом проводят при 0...85 °С. При дальнейшем нагревании до 100...200 °С под давлением трихлоруксусная кислота разлагается на CHCl_3 и CO_2 .

При получении новолаков на основе фенолов с длинным алкильным заместителем можно применять в качестве катализатора п-толуолсульфо кислоту.

Новолаки на основе резорцина можно получать и без катализатора, а отверждать параформальдегидом без нагревания. Эти новолаки применяются в качестве водостойких клеев для склеивания на холоду.

Наконец, особый интерес представляют новолаки с высоким содержанием орто-связей. Для таких новолаков характерно быстрое отверждение благодаря остающимся свободными реакционноспособным *л*-положениям. Замещению в *о*-положении способствуют следующие факторы:

- присутствие специфических катализаторов, преимущественно ионов двухвалентных металлов (Zn, Mn, Cd, Mg, Ca, Ba), которые могут образовывать комплексы с формальдегидом, а с фенолами – хелатные соединения;
- максимально возможный мольный избыток фенола;
- оптимальное значение pH = 4...5 при 120...140 °С.

Терморреактивные олигомеры (резолы) образуются в следующих случаях:

- при поликонденсации трифункционального фенола с формальдегидом в присутствии основных катализаторов (в щелочной среде терморреактивные олигомеры получаются даже при очень большом избытке фенола, который в этом случае остается в свободном виде растворенным в продуктах реакции);
- при небольшом избытке формальдегида в присутствии как основных, так и кислотных катализаторов.

В щелочной среде фенол может присоединять до трех молекул формальдегида. При избытке формальдегида образуются метилолфенолы, соединенные метиленовыми и диметиленэфирными группами, содержание которых зависит от мольного соотношения реагентов, природы катализатора, концентрации исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции.

В умеренных условиях (температура до 70 °С) при избытке формальдегида (1,5...2 моля на 1 моль фенола) в присутствии гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов образуются сравнительно низкомолекулярные, водорастворимые смолы, содержащие преимущественно метилольные группы. В их состав входят одно- и двухядерные фенолоспирты с высоким содержанием метилольных групп (обла-

дающие поэтому высокой реакционной способностью), свободные фенол и формальдегид.

По мере повышения температуры растворимость низкомолекулярных резолов в воде уменьшается, повышается вязкость. Вязкость повышается даже при их длительном хранении.

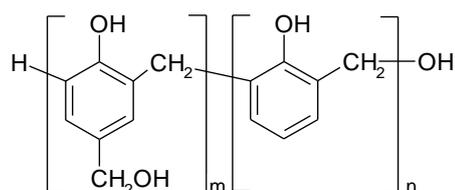
Низкомолекулярные резолы применяют в качестве пропиточных смол, связующих для древесины, тканей, бумаги, стекло- и шлаковаты.

Для высокомолекулярных резолов характерно высокое содержание метиленовых групп, а их структура аналогична структуре новолаков, с той разницей, что у резолов относительно высокое содержание метилольных и присутствие диметиленэфирных групп.

Образование высокомолекулярных смол происходит уже при небольшом избытке формальдегида (1...1,5 моля на 1 моль фенола), незначительных количествах гидроксидов щелочных металлов и повышенных температурах (выше 70 °С).

Высокомолекулярные смолы нерастворимы в воде, но растворяются в спиртах и кетонах. Они применяются в качестве литьевых смол, защитных пленок, связующих для слоистых пластиков, пресспорошков и волокнитов.

Резолы содержат в своей структуре линейные и разветвленные элементарные звенья. Строение резольной смолы можно представить формулой:



где $m = 4...10$ и $n = 2...5$.

Молекулярная масса резолов (от 400 до 800...1000) ниже, чем новолачных олигомеров. При нагревании резолы постепенно отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения.

Отверждение фенолформальдегидных смол

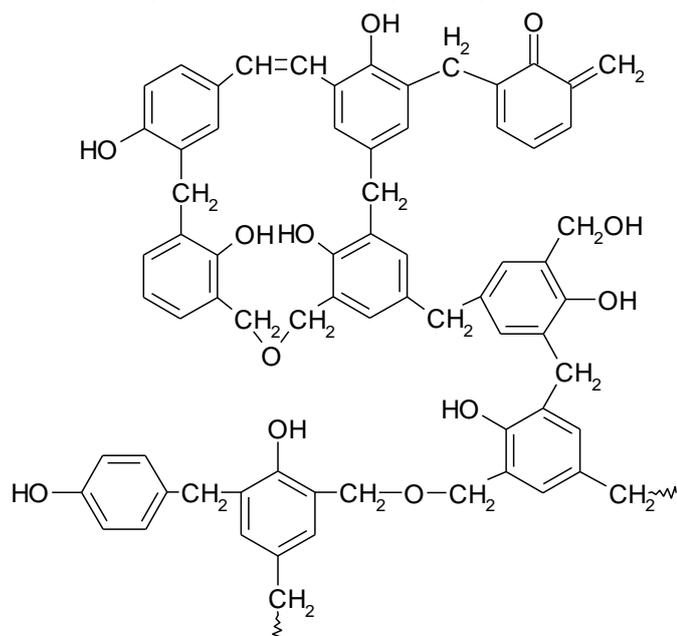
В процессе отверждения резольных олигомеров различают три стадии.

Стадия А, называемая резольной. Олигомер в стадии резола по своим свойствам аналогичен новолачному. Резол, так же, как и новолак, плавится и растворяется в щелочах, спирте и ацетоне. Но в отличие от новолака резол представляет собой нестойкий продукт поликонденсации, который при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Стадия В. Полимер, называемый резитолом, лишь частично растворяется в спирте и ацетоне, не плавится, но еще сохраняет способность при нагревании переходить в высокоэластическое, каучукоподобное состояние (способность размягчаться) и набухать в растворителях.

Стадия С, являющаяся конечной стадией отверждения. Полимер, называемый резитом, представляет собой неплавкий и нерастворимый продукт, не размягчающийся при нагревании и не набухающий в растворителях.

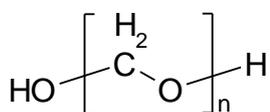
В стадии резита полимер имеет сложное пространственное строение, которое можно охарактеризовать следующим образом:



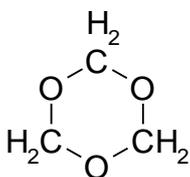
Эта формула характеризует лишь основные группировки, но не отражает их количественного соотношения.

При горячем отверждении резолов (150...180 °С) образуются в основном метиленовые и диметиленэфирные мостики. Последние чувствительны к нагреванию и выше 130 °С переходят в метиленовые с одновременным выделением CH_2O . При 200 °С и выше протекают реакции превращения, сопровождающиеся изменением цвета смолы до темно-коричневого и не влияющие на рост полимерной цепи. При этом наблюдается преимущественно окислительное восстановление хинон-метидов, появляются типичные для подобных процессов группы и соединения: этиленовые ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), виниленовые ($-\text{CH}=\text{CH}-$) и т. д. При температурах выше 300 °С начинается деструкция.

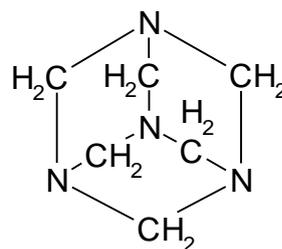
В молекулах новолаков, полученных из трифункционального фенола или смеси фенолов, содержащей хотя бы один трифункциональный фенол, еще остаются активные атомы водорода в орто- и пара-положениях к фенольным гидроксилам. Поэтому при обработке таких новолаков формальдегидом в присутствии щелочного катализатора можно получить резол или непосредственно неплавкий и нерастворимый полимер – резит. Резит получается также при действии на новолак производных формальдегида (параформа, полиоксиметилена, триоксана) или гексаметилентетрамина (уротропина). Уротропин нашел самое широкое применение для отверждения новолачных смол.



полиоксиметилен



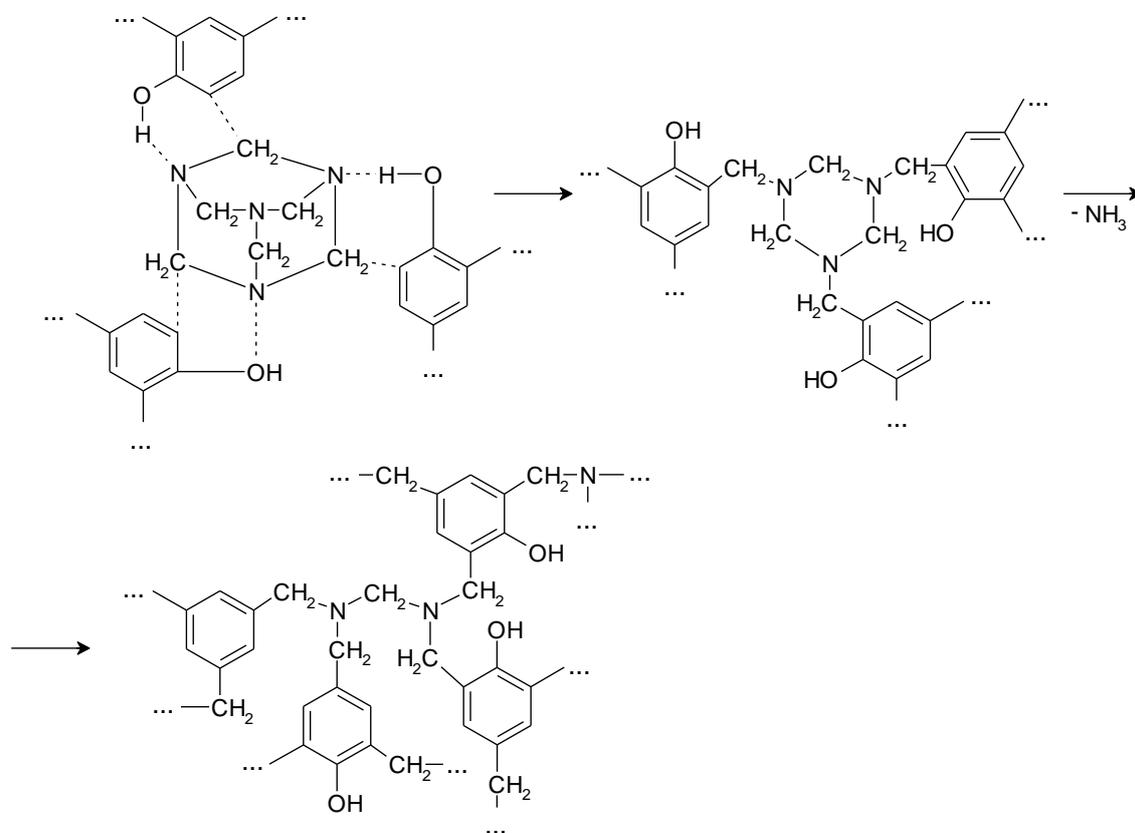
триоксан



уротропин

При отверждении уротропином выделяется небольшое количество аммиака, но не вода, что исключает слабые места в полимерной сетке, в отличие от резолов. Отверждение новолачных смол уротропином

протекает по достаточно сложному механизму и начинается с взаимодействия с уротропином свободного фенола в смоле с образованием бензилиминовых групп. Это можно представить следующей схемой:



При разложении уротропина аммиак образует ди- и триметиламины, которые и участвуют в отверждении. Выделяющийся же свободный аммиак катализирует отверждение.

Новолаки, полученные из бифункциональных фенолов при обработке формальдегидом не переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, медленно отверждаясь лишь при нагревании выше 180 °С.

Новолачные олигомеры находят ограниченное применение в технике, т. к. по теплостойкости, химической стойкости и другим свойствам уступают резолам. Поэтому отверждение новолаков имеет большое практическое значение и реализуется тремя способами:

- смешением жидкого новолачного олигомера с техническим формалином. Этот вариант используется для получения клеев;

- добавлением к ненаполненным твердым новолакам уротропина (реже используют и другие отвердители);
- отверждением новолаков в присутствии наполнителей и отвердителей.

В двух последних способах отверждение осуществляется с высокой скоростью при 160...180 °С. Скорость отверждения новолаков уротропином выше скорости отверждения резолов, что снижает интервал вязкотекучего состояния новолачных материалов и затрудняет изготовление толстостенных и крупногабаритных изделий.

С другой стороны резолы менее стабильны при хранении и уже в процессе хранения постоянно ухудшают свои реологические свойства. Вот почему срок хранения резольных материалов меньше, чем новолачных.

5.4. Получение фенолоальдегидных смол в лабораторных условиях

5.4.1. Получение новолачных фенолоальдегидных смол

Реактивы

Фенол	– 0,1 моль
Формалин 30...40 %-ый	– по расчету
Соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$)	
Щавелевая кислота	
Серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)	
Уксусная кислота	
Ацетат цинка, кадмия, магния	– 1 % от фенола
Уротропин	
Едкий натр	
Ацетон	
Спирт этиловый	
Трикрезол	– 0,1 моль
Контакт Петрова (нефтяные сульфокислоты)	

Ацетальдегид	– по расчету
Бензальдегид	– по расчету
Масляный альдегид (концентрация не менее 98 %)	– по расчету
п-крезол	– 0,1 моль

Приборы и оборудование

Прибор для поликонденсации (рис. 20)

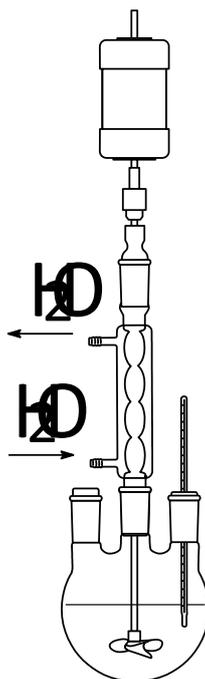


Рис. 20. Прибор для поликонденсации фенолов с альдегидами

Прибор для отгонки воды (рис. 21)

Прибор для определения температуры размягчения

Прибор для определения скорости отверждения

Термометр 0...250 °С

Холодильники прямой и обратный

Аллонж

Колба круглодонная, емкостью 100 мл

Колба двугорлая, емкостью 250 мл

Колба трехгорлая емкостью 350 мл

Механическая мешалка

Водяная и песчаная баня
 Фарфоровые чашки, ступки тигли.

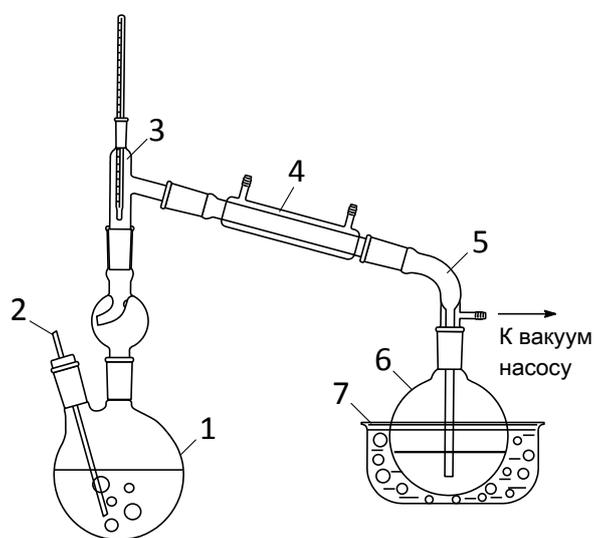


Рис. 21. Прибор для сушки смолы:

1 – колба с реакционной смесью; 2 – капилляр; 3 – насадка; 4 – холодильник;
 5 – аллонж; 6 – приемник; 7 – баня со льдом

В табл. 39 приведены рецепты для получения новолачных фенолоальдегидных смол.

Таблица 39

Рецепты для получения новолачных смол

Номер рецепта	Фенольное сырье, моль	Альдегидное сырье, моль	Катализатор, вес. % от массы фенола
1	2	3	4
1	Фенол; 1,12	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0
2	Фенол; 1,14	Формальдегид; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,3
3	Фенол; 1,16	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,5 и (COOH) ₂ ; 1,0
4	Фенол; 1,18	Формальдегид; 1,0	H ₂ SO ₄ ; 0,3
5	Фенол; 1,20	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0
6	Фенол; 1,42	Формальдегид; 1,0	HCl; 1,0 и (COOH) ₂ ; 1,0
7	Фенол; 4,0	Формальдегид; 1,0	Ацетат магния или кадмия; 1,0
8	п-Крезол; 1,0	Формальдегид; 1,2	HCl; 1,0
9	Трикрезол; 2,27	Формальдегид; 1,0	Контакт Петрова; 3,5

1	2	3	4
10	Фенол; 1,0	Ацетальдегид; 2,0	HCl; 2,0
11	Фенол; 1,0	Бензальдегид; 1,0	HCl; 4,5
12	Фенол; 1,0	Масляный альдегид; 0,87	HCl; 1,6

Примечание: Количество загружаемого катализатора незначительно, поэтому целесообразно его вводить в виде разбавленного раствора (~1 н).

Методика проведения синтеза

Синтез смолы проводят в приборе, представленном на рис. 16. Согласно рецептов 1...6 (табл. 39) в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, загружают фенол, формалин и при перемешивании растворяют фенол. После растворения фенола в колбу, не останавливая мешалку, вносят катализатор. После этого реакционную смесь постепенно нагревают до 60...70 °С. Введение катализатора в нагретую смесь фенола с формалином, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора запрещается, т. к. это приводит к вспениванию и выбросу реакционной массы из колбы.

Реакция экзотермична, и как только смесь вскипит, нагревание прекращают. По окончании кипения реакционной смеси, реакционную массу снова нагревают до тех пор, пока смесь не разделится на два слоя: верхний водный (надсмольная вода) и нижний – густой светло-желтый, представляющий собой продукт поликонденсации.

Содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, верхний слой (водный) сливают, а нижний постепенно нагревают на песчаной бане до 160 °С. После сушки при 160 °С смолу охлаждают и взвешивают. Из полученной смолы в 2 тигля отбирают пробы каждая по 1 г, предварительно истерев смолу в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния. К одной пробе добавляют 10 % от смолы уротропин и тщательно перемешивают его со смолой. Затем оба тигля со смолой выдерживают при температуре 160...180 °С в песчаной бане в течение 1 ч. Обе пробы смолы подвергают анализу, определяя в них температуры размягчения, а также растворимость в 10 %-м водном растворе едкого натра, ацетоне и этаноле.

При получении смолы по рецепту 7 после растворения фенола в формалине вводят растворенный в небольшом количестве воды катализатор и добавляют по каплям уксусную кислоту до pH реакционной

смеси 5,5. Реакционную массу постепенно нагревают и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 1 ч (подставлять баню с горячей водой запрещается). Затем обратный холодильник заменяют прямым, а водяную баню – масляной и при атмосферном давлении отгоняют воду при повышении температуры бани до 130 °С в течение 40...45 мин. После этого установку соединяют с вакуум-насосом, постепенно повышают температуру бани до 140...150 °С и под вакуумом (остаточное давление 100...120 мм рт.ст.) отгоняют оставшуюся воду и часть фенола. Охлажденную до 100...120 °С смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Далее изучают свойства смолы по заданию преподавателя.

Синтез новолачной смолы по рецепту 8 проводят подобно рецептам 1...6, так же постепенно вводят соляную кислоту в виде 1 н или 0,5 н раствора и постепенно нагревают реакционную массу, доводят ее до кипения и выдерживают при кипении до расслоения на смолу и надсмольную воду. По окончании поликонденсации реакционную смесь охлаждают, надсмольную воду сливают. Полученную смолу сушат в приборе для сушки (рис. 21) при 60...70 °С и остаточном давлении 400...500 мм рт. ст. в начале сушки и при 40...50 мм рт. ст. в конце. Высушенную горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают и взвешивают. Изучают свойства смолы в соответствии с заданием.

При получении смолы по рецепту 9 после растворения трикрезола в формалине при перемешивании по каплям вводят контакт Петрова и колбу постепенно нагревают на водяной бане до 95...98 °С, продолжая поликонденсацию в установившемся режиме до расслоения реакционной массы. Удалив надсмольную воду, смолу сушат так же, как описано для рецепта 8.

При получении смолы по рецепту 10 необходимо учитывать летучесть ацетальдегида ($T_{\text{кип}}$ ацетальдегида 20,2 °С) и его более низкую реакционную способность (в сравнении с формальдегидом). Поэтому после загрузки в реакционную колбу (рис. 20) измельченного фенола и расчетного количества соляной кислоты (в виде 1 н или 0,5 н раствора), содержимое колбы охлаждают в бане со льдом и только после этого в

колбу порциями вводят ацетальдегид. После тщательного перемешивания реакционную массу в течение 1 ч нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре до расслоения смеси (3...4 ч). После отстаивания верхний водный слой, содержащий непрореагировавшие фенол и ацетальдегид, сливают. Смолу промывают горячей водой до нейтральной реакции, а затем сушат при 65...70 °С и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 40...50 мм рт. ст. в конце сушки до прекращения выделения воды. Смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и анализируют.

При получении смол по рецептам 11 и 12, учитывается меньшая активность альдегидов. После загрузки фенола, альдегида и катализатора смесь постепенно нагревают до 80...90 °С на водяной бане и выдерживают при установившемся режиме в течение 5 ч. Промывают, выделяют и сушат смолы так же, как в рецепте 10.

Задание

1. Определить чистоту исходных реагентов.
2. Рассчитать загрузку реагентов и получить новолачную смолу по одному из заданных рецептов.
3. Определить выход смолы (в г и в % от фенола).
4. Провести отверждение полученной смолы в заданном режиме.
5. Определить растворимость полученной смолы до и после отверждения в 10 %-м водном растворе NaOH, в ацетоне и этаноле.
6. Определить поведение при нагревании неотвержденной смолы и смолы после отверждения.
7. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию новолачной смолы и ее отверждению.
8. Объяснить причину изменения в свойствах смолы.
9. Смолу использовать для получения полимерных материалов. Полученные результаты представить в виде табл. 40.



Форма записи результатов

Загрузка, г				Выход смолы		Характеристика смолы			
Фенол	Формаль-дегид	Формалин (конц., %)	Катализатор	г	% от фенола	Неотвержденной		Отвержденной	
						T _{РАЗМ} , °C	Растворимость	T _{РАЗМ} , °C	Растворимость

5.4.2. Получение резольных фенолоальдегидных смол

Реактивы

Фенол	– 10 г
Формалин (30...40 %-ый)	– по расчету
Раствор аммиака (25 %-ый)	– по заданию
Трикрезол технический	– 10...12 г
Этиловый спирт	
Дибутилфталат	– 20 % от смолы
Едкий натр	– по выбранному рецепту
Гидроокись бария	– по выбранному рецепту
Ацетон	

Приборы и оборудование

Трехгорлая колба емкостью 300 мл
 Обратный холодильник
 Термометр
 Механическая мешалка
 Водяная и песчаная баня
 Фарфоровые тигли или чашки
 Эксикатор с прокаленным хлористым кальцием

Методика синтеза

В реакционную колбу загружают фенол, формалин и на холоду, при перемешивании растворяют фенол, а затем добавляют катализатор. Реакционную смесь постепенно нагревают на водяной бане до 90...95 °C и выдерживают при этой температуре до конца поликонденсации. По окончании по-

ликонденсации происходит расслоение смеси. После охлаждения до комнатной температуры верхний слой сливают, а смолу осторожно сушат. Если после окончания поликонденсации смесь не расслаивается, смолу подвергают сушке после охлаждения до 60 °С. Синтез смолы проводят в приборе, представленном на рис. 30. Сушку же смолы после ее расслоения проводят в приборе, представленном на рис. 27, при температуре 60...70 °С и остаточном давлении 300...400 мм рт.ст. в начале сушке и 40...50 мм рт.ст. к концу сушки. При сушке резольной смолы, а также при ее синтезе нужно избегать перегрева, т.к. она может перейти при этом в неплавкое и нерастворимое состояние. Сушку ведут до получения прозрачной смолы и прекращения выделения воды.

Горячую высушенную смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и подвергают анализу.

Таблица 41

Рецептуры для получения резольных смол

Номер рецепта	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % от фенола			Продолжительность нагрева с обратным холодильником, мин
			Аммиак	Едкий натр	Гидроокись бария	
1.	1	1,16	1,5	–	–	30...45
2.	1	1,25	1,5	–	–	30...45
3.	1	1,20	–	1,0	–	100
4.	1	1,25	–	–	1,5	40...60
5.	1	1,20	–	–	2,0	60
6.	1	1,10	6,6 мл	–	–	60

Примечание:

а) Для расчета загрузки компонентов нужно знать концентрацию водного раствора аммиака и технического формалина;

б) При синтезе смолы по рецептам 5 и 6 вместо фенола взять технический трикрезол 10...12 г. После доведения реакционной смеси до температуры 90...93 °С по приведенной выше методике нагревание прекращают и конденсацию ведут за счет тепла экзотермической реакции при температуре не выше 90...93 °С (в случае необходимости – охладить). После прекращения кипения реакционную массу выдерживают при 75...80 °С до расслоения. Верхний слой надсмольной воды после охлаждения и отстаивания сливают, а смолу промывают водой до нейтральной реакции и сушат.

Задание

1. Рассчитать количество загруженных реагентов и получить смолу в соответствии с одной из рецептур по заданию преподавателя (табл. 41).

2. Написать реакции образования первичных продуктов и последующие реакции, приводящие к образованию резитола и резита.

3. Определить выход смолы (в г и в % от фенола).

4. Определить скорость отверждения смолы на плитке при 150 °С.

5. Определить возможность размягчения и растворения смолы после синтеза и после отверждения.

6. Объяснить изменение свойств смолы.

Результаты представить в виде таблицы, аналогично форме записи результатов табл. 40.



5.4.3. Получение резорциноформальдегидных смол

Особенность резорциноформальдегидных олигомеров заключается в быстроте отверждения, растворимости их в воде и возможности вводить значительные количества различных пластификаторов. Резорцин не токсичен, что выгодно отличает его от фенола. Наряду с высокой скоростью отверждения олигомеров и полимеров на его основе это качество позволяет использовать его в зубоврачебной технике и пищевой промышленности.

Введение резорцина в совместную конденсацию с фенолами повышает скорость отверждения резолов.

Высокая реакционная способность резорцина позволяет проводить конденсацию его с альдегидами без катализаторов (кислот, щелочей, солей).

Благодаря этому резорцино-формальдегидные полимеры обладают лучшими диэлектрическими свойствами и меньшей термopластичностью, чем феноло-формальдегидные.

Однако резорцин дороже всех прочих фенолов, а потому его не целесообразно использовать в качестве сырья для получения смол общего назначения. На основе резорцино-формальдегидного полимера получают различные клеи, в частности клей холодного отверждения ФР-12 с пластификатором. Клей стоек к машинному маслу и воде. Предел прочности клеевого шва при скалывании не менее 130 кг/см².

Реактивы

Резорцин	– 11 г
Формалин (40 %-ый)	– 10 г
Пластификатор (глицерин)	– 1,5...2 г
Параформ	– 11,5 % от полимер
Фенол	– 10 г
Водный раствор аммиака (25 %-ый)	– 1,5 г
Щавелевая кислота	– 1,5 г
Этанол	
Триэтаноламин	–1,5 г
Едкий натр	– 1,0 г
Универсальный индикатор	

Оборудование

Трехгорлая колба емкостью 300 мл
Обратный холодильник
Термометр на 100 °С
Механическая мешалка
Водяная баня
Фарфоровые тигли или чашки
Деревянные пластинки 40x20 мм
Шпатель

Методики проведения эксперимента

Метод 1. Резорцин и формалин помещают в трехгорлую колбу, медленно при перемешивании нагревают до 70...75 °С на водяной бане и выдерживают при этой температуре до образования густого вязкого сиропа с рН = 7,2...7,4. После этого реакционную смесь сразу же смешивают с глицерином и параформом и разливают в фарфоровые тигли (чашки) для полного отверждения на холоду или при нагревании при 40 °С. Полученная смола после добавления пластификатора и отвердителя пригодная для приготовления клеящих композиций для склеивания металлов, древесины, кожи.

Метод 2. Получение другой марки резорцино-формальдегидной смолы возможно по следующей методике. Нагревают 10 в.ч. резорцина, 3 в.ч. параформа и 27,6 в.ч. этанола в течение 1 ч при 40...43 °С и 2...4 ч при 70...80 °С; рН готовой смолы 5,0...6,6. В синтез загружают 70 % расчетного количества параформа (2,1 в.ч.), остальное количество – по окончании синтеза смолы (0,9 в.ч.).

Для приготовления клея к смоле добавляют 1 в.ч. параформа, а затем 5 %-ый спиртовой раствор едкого натра. Жизнеспособность клея 16 ч, рН = 9...10.

Метод 3. Согласно следующей ниже методике резорциноформальдегидную смолу получают по рецепту:

Резорцин (100 %-ый)	– 100 вес.ч.
Формальдегид (100 %-ый)	– 13,6 вес.ч.
Спирт этиловый (100 %-ый)	– 19,84 вес.ч.
Этиленгликоль	– 9,23 вес.ч.
Натр едкий (20 %-ый)	– 15,0 вес.ч.

В трехгорлую колбу с мешалкой загружают резорцин, этанол и этиленгликоль и перемешивают реакционную массу до полного растворения резорцина, после чего в него загружают формалин. Температуру реакционной смеси поднимают до 40...60 °С и выдерживают в течение 45...70 мин. Затем температуру поднимают до 100 °С. Время конденсации при 100 °С в зависимости от марки смолы 5...30 мин. По окончании конденсации реакционная масса охлаждается до 35...40 °С. При установившейся температуре в реакционную массу загружают 20 %-ый едкий натр, после чего конденсация продолжается 50...60 мин. По завершении поликонденсации смола охлаждается до комнатной температуры. Смолу сливают в фарфоровую чашку, взвешивают. Определяют выход смолы в г и в % от загруженного резорцина.

Метод 4. Резорцино-феноло-формальдегидную смолу, отверждаемую при незначительном нагревании и даже на холоду, получают следующим образом. В колбе с обратным холодильником и мешалкой смешивают 10,0 в.ч. резорцина и 9,85 в.ч. фенола, сплавляют смесь при 50...60 °С, после чего добавляют 0,725 в.ч. NH₄OH (в виде 25 %-го раствора) и после перемешивания реакционную массу охлаждают до 20 °С. Затем постепенно в колбу вводят 14,5 в.ч. формальдегида (в виде 40 %-го раствора формалина). При этом температура реакционной массы не должна подниматься выше 25 °С.

Полученная смола используется для приготовления клеев и замазок.

5.4.4. Получение заливочных феноло-формальдегидных композиций и литых изделий на их основе

Заливочные смолы, применяемые в производстве различных декоративных изделий, а также изделий технического назначения сложной конфигурации и с повышенными эксплуатационными требованиями получают, используя большой избыток формальдегида. Поликонденсацию проводят при соотношении фенол : формальдегид 1 : (2...3), а в качестве катализаторов используют гидроксиды натрия или бария. После завершения реакции из реакционной массы удаляют практически всю воду, а для снижения вязкости и повышения эластичности отливок добавляют разбавитель (например, этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин). Продукт поликонденсации нейтрализуют с помощью слабых органических кислот, доводя рН до 5...7. Для придания желаемого оттенка в смолу вводят пигменты и наполнители.

Выбор подкисляющего агента влияет на прозрачность материала. Так, при использовании молочной кислоты получают непрозрачные изделия, а с феноксиуксусной – прозрачные (*рецепты 3 и 6* в табл. 42). В табл. 42 приведены рецепты для получения заливочных смол резольного типа.

Таблица 42

Рецепты для получения заливочных смол резольного типа

Компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Фенол	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль	0,1 моль
Формальдегид (в виде формалина)	0,24 моль	0,14 моль	0,30 моль	0,20 моль	0,25 моль	0,15 моль
Катализатор	NaOH, 0,07 моль (20 %-й раствор)	NaOH, 2 % от фенола	Ва(ОН) ₂ , 4 % от фенола	NaOH, 3...4 % от фенола	Ацетат Zn или Pb, 0,5...1 % от фенола	Щелочь или нафталинсульфоокислота до рН 5...6
Молочная кислота (50 %-й раствор)	0,09 моль	–	–	Молочная или фталевая кислота до рН 5...6	–	–
Уксусная кислота (50 %-й раствор)	–	Количество, эквивалентное NaOH	–	–	При использовании ацетата Zn или Pb до 0,5 %	–
Феноксиксусная кислота	–	–	До рН 5...6	–	–	–
Тиосульфат натрия Na ₂ S ₂ O ₃	0,09 моль	–	–	Аммиак до рН 7	–	–
Разбавитель	–	Глицерин, 15 % от фенола	Этиленгликоль, 10 % от фенола	–	–	Глицерин, 10...15 % от фенола в смеси с амиловым или изопропиловым спиртом

Методика проведения эксперимента

Согласно рецепта 1 в реакционную колбу прибора для синтеза смолы (рис. 20) загружают 0,1 моль фенола, 0,24 моль формальдегида (в виде 37 %-го водного раствора) и 0,007 моль NaOH (в виде 20 %-го водного раствора), при перемешивании добиваются полного растворения фенола. Затем смесь постоянно нагревают на водяной бане до 55...60 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч.

Нельзя допускать перегрева смеси выше 60 °С, т. к. при этом возможно слишком бурное протекание процесса, а также окисление образующейся смолы, сопровождающееся ее потемнением. В случае необходимости колбу охлаждают водой.

После завершения поликонденсации реакционную массу переносят в прибор для сушки смолы (рис. 21) и отгоняют воду при 40..60 °С и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 20...40 мм рт. ст. в конце сушки в течение 45 мин (вакуум увеличивают постепенно по мере отгонки воды). Затем в колбу при перемешивании добавляют растворенные в небольшом количестве воды молочную кислоту и тиосульфат натрия. Для получения окрашенной смолы добавляют водный или спиртовой раствор красителя. Далее смолу снова обезвоживают в тех же условиях, что и раньше, в течение 2 ч.

Для получения заливочной фенолоформальдегидной смолы по рецепту 2 в реакционной колбе прибора для поликонденсации (рис. 30) при комнатной температуре растворяют при перемешивании 0,1 моль фенола в формалине (0,14 моль формальдегида), а затем постепенно вводят 2 % от взятого количества фенола NaOH (в виде 20 %-го водного раствора). Смесь медленно нагревают на водяной бане до кипения и выдерживают при этой температуре 60...90 мин.

После выдержки в реакционную колбу при перемешивании загружают глицерин (15 % от взятого количества фенола) и уксусную кислоту. Затем из полученной смеси отгоняют воду при 60...65 °С и остаточном давлении 300...400 мм рт. ст. в начале и 40...50 мм рт. ст. в конце сушки до прекращения отгонки воды.

Прозрачную заливочную смолу согласно рецепта 3 получают по методике, описанной для рецепта 2.

Быстро отверждающуюся резольную смолу получают согласно рецепта 4 в три стадии. Первую стадию поликонденсации проводят при

соотношении фенол : формальдегид, равном 1 : 2 в присутствии 3...4 % щелочи от массы фенола, в условиях, описанных для рецепта 2. Вторую стадию ведут в кислой среде после нейтрализации молочной или фталевой кислотой. Заканчивают процесс обработкой кислых олигомеров аммиаком. Готовый продукт после отгонки из реакционной массы воды должен содержать не более 2...3 % свободного фенола.

Медленно отверждающиеся резольные олигомеры получают по рецепту 5 поликонденсацией в присутствии ацетата Zn или Pb. Резолы, полученные при небольшом количестве катализатора (0,25...0,5 %), отверждаются при нагревании медленно, поэтому для ускорения процесса требуется дополнительное введение кислоты или основания. При концентрации ацетатов Zn или Pb свыше 0,5 % дополнительного введения катализаторов для отверждения смолы не требуется.

Прозрачные заливочные фенопласты можно получить одноступенчатой поликонденсацией 1 моль фенола и 1,5 моль формальдегида в присутствии щавелевой или нафталинсульфо кислоты в качестве катализатора с добавлением 10...15 % глицерина от веса фенола. Часто глицерин берется в смеси с изоамиловым спиртом (рецепт 6).

Полученную по одному из рецептов заливочную композицию после сушки в горячем виде заливают в форму (фарфоровые тигли, пробирки, металлические кюветы) и отверждают, предварительно отобрав часть смолы (2...3 г) для анализа. Перед заливкой в формы, в смолу, содержащую 15...20 % воды, можно ввести различные органические и минеральные наполнители.

Отверждение обычно проводят при температуре ниже 100 °С. Так при температуре 75...95 °С отверждение длится от 70 до 200 ч, что зависит от массы отливки. Температуру отверждения можно понизить до комнатной добавлением органических кислот (например молочной, феноксиуксусной или сульфаминовой). Однако в этом случае требуется постотверждение при температуре 40...50 °С.

Задание

1. Определить чистоту исходных реагентов.
2. Рассчитать загрузку реагентов и получить резольную смолу по одному из рецептов табл. 42.
3. Определить выход смолы (в г и в % от массы взятого фенола).
4. Провести отверждение полученной смолы в заданном режиме.
5. Определить растворимость полученной смолы до и после отверждения в 10 %-м водном растворе NaOH, в ацетоне и этаноле.
6. Определить поведение при нагревании неотвержденной смолы и смолы после отверждения.
7. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации и последующие реакции, приводящие к образованию резольной смолы и ее отверждению.
8. Объяснить причину изменений в свойствах смолы до и после отверждения.
9. Смолу использовать для получения полимерных материалов.



5.5. Полимерные материалы на основе фенолоальдегидных смол

Фенолоальдегидные смолы, как и большинство полимеров, выпускаемых в промышленности, не являются конечным потребительским продуктом. Чаще всего они лишь полупродукты при получении различных полимерных композиционных материалов – клеев, пенопластов, пластических масс, лаков и т. д.

Фенолоальдегидные смолы в отвержденном состоянии представляют собой довольно хрупкие продукты и поэтому в ряде случаев применяются в модифицированном виде.

5.5.1. Клеи на основе фенолоальдегидных смол

Фенолоальдегидные смолы являются основной составляющей частью многочисленных клеевых композиций, обладающих сочетанием ценных свойств и нашедших широкое применение при склеивании металлов, древесины, пластмасс и ряда других материалов.

Для получения клеев применяются главным образом фенолоформальдегидные смолы резольного типа с молекулярной массой 700...1000. Новолачные фенолоформальдегидные смолы используются значительно реже, преимущественно в модифицированном виде. Меньший интерес для получения клеев представляют смолы из крезолов и замещенных фенолов.

Фенолоформальдегидные смолы, предназначенные для приготовления клеевых композиций, получают и используют в виде водных или спиртовых растворов.

Клеи на основе немодифицированных фенолоформальдегидных смол

Эти клеи изготавливаются на основе немодифицированных смол резольного типа, отверждаемых при нормальных температурах с помощью кислых катализаторов. Для ускорения процесса отверждения клея температура может быть повышена до 50...60 °С. В качестве кислых катализаторов (отвердителей) чаще всего используют сульфонафтен-овые кислоты (контакт Г.С. Петрова) и соляную кислоту. В некоторые клеевые композиции вводят растворители (ацетон, этанол).

Примерами таких композиций являются клеи марок ВИАМ Б-3, ВИАМ Ф-9, П-600. Клеи готовят путем смешения компонентов согласно рецепта на месте потребления клея.

В табл. 43 приведены рецепты для приготовления ряда клеевых композиций на основе резольных смол.

Таблица 43

Рецепты клеевых композиций на основе резольных смол

Компоненты	Марка клея			
	ВИАМ Б-3	ВИАМ Ф-9	В31 Ф-9	П-600
Смола	Смола ВИАМ Б по рецепту 5 табл. 62 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 21,1 %; содержание воды менее 20 %) 100 в.ч.	Смола по рецепту 4 табл. 62 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 2,5 %; содержание воды менее 32...38 %) 100 в.ч.	Смола по рецепту 4 табл. 62 (вязкость 500...1000 спз; содержание свободного фенола менее 2,5 %; содержание воды менее 32...38 %) 100 в.ч.	Смола по рецепту 3 табл. 62 (в виде 33 %-го раствора в ацетоне) 100 в.ч.
Растворитель	Спирт или ацетон, 8...12 в.ч.	Спирт 10 в.ч.	Спирт 10 в.ч.	Ацетон
Катализатор отверждения	Контакт Петрова, 10...12 в.ч.	Контакт Петрова, 10...12 в.ч.	Контакт Петрова, 10...12 в.ч.	Бензол- или л-толуолсульфокислота, 20 в.ч. в виде 50 %-го водного раствора
Резорцин			10 в.ч.	

Определение жизнеспособности клея

В фарфоровом стакане или чашке взвешивают 5 г смолы добавляют 0,05 г тонкоизмельченного параформа и тщательно перемешивают смесь шпателем. Приготовленную клеевую композицию, периодически перемешивая, выдерживают при 20 ± 1 °С до начала желатинизации.

Время от момента добавления параформа до начала желатинизации клеевой композиции характеризует ее жизнеспособность.

Кроме параформа отвердителями могут служить кислоты (щавелевая, лимонная, *п*-толуолсульфокислота) или основания (триэтаноламин, 20 %-й раствор едкого натра).

Приготовление клеевых композиций

В эмалированной, стеклянной или фарфоровой емкости (стакан или чашка) смешивают охлажденную смолу ВИАМ Б, ацетон (или спирт) и катализатор отверждения – контакт Петрова (керосиновый контакт). Смесь перемешивают в течение 10...15 мин до получения однородной клеевой массы. Недостатком клея ВИАМ Б-3 является высокая токсичность, обусловленная большим содержанием свободного фенола в смоле (~21 %). Этот недостаток исключен при получении клея ВИАМ Ф-9, т.к. смола для его приготовления содержит не более 2,5 % свободного фенола. Клей ВИАМ Ф-9 готовят подобно клею ВИАМ Б-3. Оба эти клея пригодны для склеивания древесины, фанеры, древесностружечных плит, пенопластов и других пористых материалов. Клеи водостойки, но имеют общий недостаток – они гидролизуют целлюлозу. Для устранения этого недостатка получают фенолоформальдегидный клей холодного отверждения – В31 Ф-9, который содержит в своем составе те же компоненты, что и клей ВИАМ Ф-9, а кроме того – резорцин. Клей В31 Ф-9 также готовится смешением компонентов перед употреблением.

Клеевые смолы горячего отверждения, полученные по *рецептам 1, 2, 3 и 6* табл. 43 также пригодны для приготовления клеевых композиций различного назначения. Приготовление клеев требуемой

вязкости осуществляется путем разбавления водой или спиртом готовых смол, содержащих 40...70 % сухих веществ.

Температура склеивания древесных материалов фенолоформальдегидными клеями горячего отверждения составляет 140...150 °С.

Задание

1. Получить смолу по одной из методик по заданию преподавателя.
2. Приготовить клеевую композицию на основе полученной смолы.
3. Определить жизнеспособность клея.
4. Осуществить склеивание образцов.
5. Написать химические реакции, протекающие на стадии образования смолы и отверждения клея.



Резорциноформальдегидные клеи

Резорциноформальдегидные смолы благодаря ряду ценных свойств находят широкое применение в промышленности. Такие смолы ценны как клеи для древесины, поскольку они позволяют обойтись без горячего прессования, химически нейтральны по отношению к древесине, обладают высокими физико-механическими свойствами и устойчивы к воздействию агрессивных сред и атмосферных условий. Важное практическое значение эти клеи приобрели благодаря их возможности отверждаться при комнатных температурах и значениях pH, соответствующих нейтральным условиям.

Резорциноформальдегидные клеи состоят из двух отдельно расфасованных компонентов – смолы и отвердителя – оставляемых потребителю комплектно.

Смолы получают по описанным в разделе 5.4.3 методикам. Отвердитель представляет собой механическую смесь параформальдегида и древесной муки определенного фракционного состава. Древесная мука вводится для улучшения зазорозаполняемых свойств клеевой композиции. Кроме древесной муки в качестве наполнителей в состав

клеевой композиции можно вводить от 10 до 30 % сульфитной целлюлозы или пищевой муки.

Готовят клеевую композицию смешением компонентов непосредственно перед применением. Для повышения жизнестойкости клеев смолы, как правило, получают при недостатке формальдегида (60...70 % от расчетного количества, восполняя недостаток непосредственно перед приготовлением клея).

Различные марки клеев отличаются друг от друга составом смоляной части. Отвердитель для всех марок клеев один и тот же (86,5 в.ч. параформальдегида и 13,5 в.ч. древесной муки).

Наиболее распространенными марками клеев являются ФР-12 и ФРФ-50.

Для приготовления клея ФР-12 на 100 в.ч. резорциноформальдегидной смолы (полученной по *методике 3*) берут 13,5 в.ч. отвердителя. Смола (в виде 60...65 %-го раствора в спирте) может быть модифицирована поливинилацетатами, глицерином, этиленгликолем. Смолу тщательно смешивают с отвердителем до получения однородной прозрачной массы красновато-коричневого цвета. Сухой остаток смолы должен быть не менее 60 %, условная вязкость – 5...30 с, рН – 7,5...8,5. Жизнеспособность полученного клея составляет 2...3 ч.

Приготовление клея ФРФ-50 также осуществляется смешением смолы с отвердителем. Однако используют смолу, полученную по *методике 4* (см. раздел 5.4.3). Смола имеет условную вязкость 8...30 с, содержание свободного фенола не более 5,3 %. Жизнеспособность клея составляет 3...5 ч. Жизнеспособность клея снижается с увеличением рН от 7,5 до 8,5, так как при этом растет скорость растворения параформальдегида и, как следствие, скорость образования макромолекул.

Снижение содержания параформальдегида в составе отвердителя с 83,5 до 50 % не оказывает существенного влияния на прочность клеевого соединения.

Жизнеспособность клеевой композиции согласно ТУ 6-05-1880-79 определяется как время достижения условной вязкости 120 с, определяемой на вискозиметре ВЗ-1. Максимальная прочность клеевой ком-

позиции достигается при соотношении смолы к отвердителю 1 : 0,11 по массе.

Таблица 44

Рецепты клеевых композиций на основе резорциноформальдегидной смолы

Компоненты, г	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Резорциноформальдегидная смола (60 %-й раствор в этаноле)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Параформ	0,40	0,35	0,35	0,40	0,40
Древесная мука	0,07	0,07	–	–	0,07
Пищевая мука	–	–	0,07	–	–
Техническая целлюлоза	–	–	–	0,07	–
Щавелевая кислота	–	0,08	–	–	–
Едкий натр (5 %-й раствор в этаноле)	–	–	0,08	–	–
Гицерин	–	–	–	–	0,1

В табл. 44 приведены рецепты клеевых композиций на основе резорциноформальдегидной смолы, полученной по методике 3 раздела 5.4.3.

Склеивание образцов

Перед склеиванием необходима подготовка склеиваемых поверхностей. *Стеклянные* образцы травят концентрированной азотной кислотой в течение 20...30 мин, после чего промывают проточной водой, сушат и обезжиривают. *Стальные* образцы предварительно зачищенные наждачной бумагой, подвергают фосфатированию путем выдержки в 15 %-м растворе ортофосфорной кислоты в течение 30 мин при 23...25 °С, промывают проточной водой, сушат и обезжиривают. *Деревянные* образцы зачищают наждачной бумагой, обезжиривают спиртом, ацетоном или бензином и сушат.

На склеиваемую поверхность подготовленных образцов размером 40×10 мм наносят клей (кисточкой или шпателем) сплошным равномерным слоем. Режим склеивания для каждой марки клея различен. Например, для клея ФР-12 после выдерживания на воздухе 10...15 мин склеиваемые поверхности соединяют внахлест (как показано на рис. 32), зажимают струбциной и выдерживают под давлением 0,25...0,5 МПа в течение 24 ч при комнатной температуре.

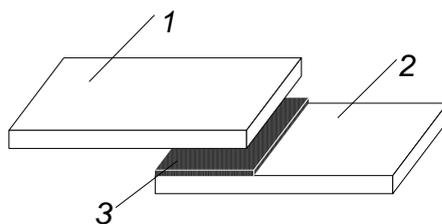


Рис. 22. Схема склеивания:

1, 2 – склеиваемые образцы; 3 – клеевой слой

Детали, склеиваемые клеем П-600, покрывают слоем клеем 0,5 мм, подсушивают клеевой слой при 20...25 °С в течение 40...45 мин, после чего склеиваемые поверхности деталей соединяют, сжимают их с усилием 0,3...0,6 МПа и выдерживают несколько часов до полного отверждения.

Термическая обработка ускоряет процесс отверждения и повышает прочность клеевого соединения. Рекомендуется проведение процесса отверждения при ступенчатом температурном режиме, например:

Температура, °С	40...45	70...80	100...130	150...160
Продолжительность, ч	1	2	1	0,5

Для отверждения клея ФРФ-50 используют подогрев лишь до 70...80 °С.

Прочность склеивания определяют, закрепляя конец одного образца к неподвижной стойке, а другой – к динамометру.

Замазки арзалит

Клеи, содержащие большое количество наполнителей, называют *замазками* или *цементами*. Большое распространение в химической промышленности получили замазки арзалит. Для приготовления кислотостойкой замазки в смолу вводится 10 % бензилового спирта. Щелочестойкая замазка состоит из 75 % щелочестойкой смолы, 5 % бензилового спирта и 20 % дихлорэтана. Последний компонент повышает щелочестойкость смолы. Теплостойкость замазке придает наполнитель – гра-

фит, а устойчивость к действию фтористых соединений – сернокислый барий.

В табл. 45 приведен состав наполнителей для замазок арзалит.

Таблица 45

Состав наполнителей для замазок арзалит

Компоненты, вес. %	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Кварцевая мука	70	20	–	30	–
Кремнезем	20	–	–	10	–
Сернокислый барий	–	70	90	–	–
Графит	–	–	–	50	90
<i>п</i> -Толуолсульfoxлорид	10	10	10	10	10

п-Толуолсульfoxлорид в составе замазки является отвердителем смолы. Продолжительность отверждения зависит от температуры:

Температура, °C	25	80	120
Продолжительность, мин	1800...2400	80...90	5...6

По мере отверждения цвет замазки изменяется от серого до темно-вишневого.

Замазка арзалит обладает высокими антикоррозийными свойствами механической прочностью. Ее теплостойкость достигает 180 °C, а непроницаемость для жидкостей сохраняется при давлении до 0,6 МПа. К недостаткам замазки следует отнести ее короткий срок хранения (не более 1...1,5 ч).

Клеи на основе модифицированных фенолоформальдегидных смол

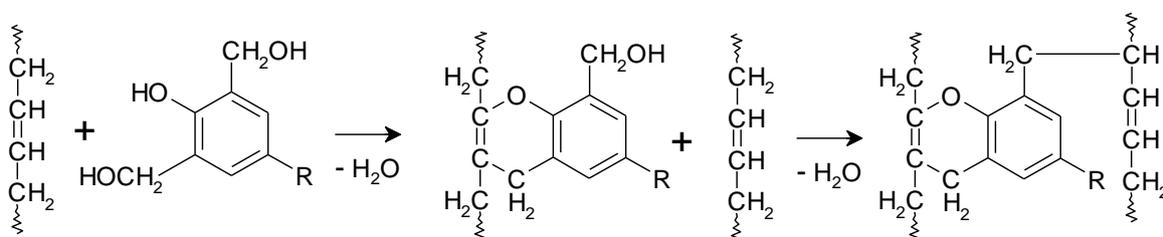
Немодифицированные фенолоформальдегидные смолы представляют собой полимеры с теплостойкостью до 400 °C, не выдерживающие длительного воздействия высоких температур. После нагревания в течение 50 ч при 200 °C показатели прочности фенолоформальдегидной смолы уменьшаются на 65 % при температуре испытания 20 °C. Кроме того, фенолоформальдегидные смолы общего назначения нестойки к ударным нагрузкам.

Для модификации фенолоформальдегидных смол с целью создания клеев, пригодных для склеивания металлов в силовых конструкциях, используют различные термопласты и эластомеры. Чаще всего это синтетические каучуки, поливинилацетали и полиамиды.

Феноло-каучуковые клеи

В результате взаимодействия фенолоформальдегидных смол с каучуками образуются эластичные теплостойкие продукты, обладающие хорошими адгезионными свойствами и представляющие большой интерес для изготовления на их основе конструкционных клеев.

Считают, что фенолоспирты являются вулканизирующими агентами для каучуков. Предложен, например, такой механизм реакции:



Для изготовления клеев наиболее широко применяются крезольные, Фенолофурфуроловые и резорциновые смолы в сочетании с акрилонитрильными каучуками. Лучшие клеящие свойства имеют композиции на основе фенолоформальдегидной смолы и акрилонитрильного каучука, содержащего не менее 40 % акрилонитрила. Примером такой композиции служит клеевой состав, который содержит (вес. ч.):

Фенолоформальдегидная смола	– 90
Бутадиен-нитрильный каучук (СКН-40)	– 100
Оксид цинка	– 5
Сера	– 1,5
Бензотиазолдисульфид	– 1,5
Стеариновая кислота	– 1,5

При небольших скоростях отверждения клеевой композиции происходит взаимодействие смолы с каучуком с образованием клеевых соединений высокой прочности. В табл. 46 приведены рекомендуемые

режимы отверждения клеев из акрилонитрильного каучука СКН-40 и фенолоформальдегидных смол.

Таблица 46

Режимы отверждения клеев из каучука СКН-40 и фенолоформальдегидных смол

Фенолоальдегидная смола	Температура отверждения, °С	Скорость отверждения, с
Резольная смола (раздел 5.4.2)	150	300
Лак бакелитовый (раздел ___)	150	85
Резорциноформальдегидная смола (раздел 5.4.3)	140	10

Примечание: Время вулканизации резиновой смеси на основе СКН-40 при 150 °С составляет 70 мин

Фенолокаучуковые клеи рекомендуются для склеивания резины с металлами, дерева с деревом, стекла и керамики. Ниже приведена композиция для склеивания стекла и металла (вес. ч.):

СКН-40	–	100
ZnO	–	5
Сера	–	1
Меркаптобензотиазол	–	1
Алюминиевый порошок	–	20
Фенолоформальдегидная смола	–	150
Уротропин	–	12

Клеи на основе фенолоформальдегидных смол модифицированных поливинилацетатами

Различные композиции, состоящие из фенолоформальдегидных смол в сочетании с ацетатами поливинилового спирта занимают важное место среди конструкционных клеев, пригодных для склеивания металлов, пластмасс и других неметаллических материалов.

Наиболее широко известны клеи БФ-2 и БФ-4, представляющие собой спиртовые растворы фенолоформальдегидной смолы, смешанной с поливинилбутиралем. Приготовление клеев производится путем смешения 10 %-го спиртового раствора поливинилбутирала с 50 %-м раствором резольной фенолоформальдегидной смолы и последую-

щего нагревания смеси при 50...60 °С до получения однородного и прозрачного раствора.

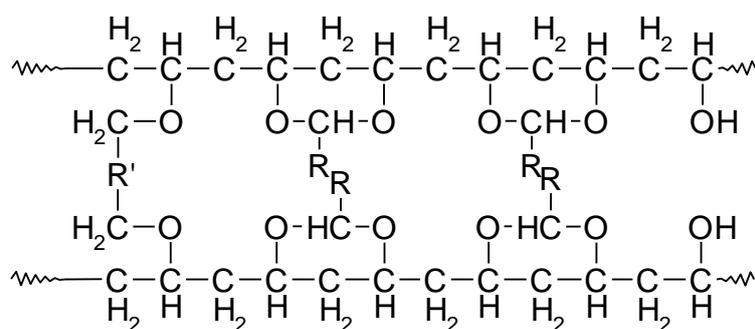
Концентрация сухого вещества в клее БФ-2 составляет 14...17 %, в клее БФ-4 – 10...13 %. Рецептура клеев следующая (вес. ч.):

	БФ-2	БФ-4
Резольная фенолоформальдегидная смола	1	1
Поливинилбутираль	1	5,7

Для получения клеев применяется поливинилбутираль, содержащий 43...48 % бутиральных групп и не более 3 % ацетатных групп. Поливинилбутираль должен полностью растворяться в 95 %-м этиловом спирте.

Резольная смола, используемая для изготовления клеев БФ, получается поликонденсацией 5 моль фенола с 6 моль формальдегида в присутствии 1,5 % аммиака, являющегося катализатором процесса. Смола должна иметь концентрацию 50...65 %, содержание свободного фенола не более 15 % и скорость отверждения при 150 °С менее 90...100 с.

Наиболее вероятной считают следующую схему продуктов взаимодействия поливинилбутираля с резольной смолой:



где R – C₃H₇; R' – остаток фенолоформальдегидной смолы.

Клеи БФ-2 и БФ-4 пригодны для склеивания пластмасс и керамики, органического стекла, дерева, фанеры, фибры, кожи, эбонита, бумаги и т. д.

Известен также клей БФ-6, который применяют для склеивания тканей друг с другом, тканей с металлами и пластмасс с металлами. В

состав клея БФ-6 кроме резольной смолы и поливинилбутираля входят мягчители, пластификаторы и некоторое количество канифоли.

Отверждение клеев БФ-2, БФ-4 и БФ-6 осуществляют при 160...175 °С и давлении 0,5...1,0 МПа в течение 1 ч.

Карбамидо-фенолоформальдегидные клеи

Эти клеи готовят из водных растворов феноло- и мочевиноформальдегидных смол. В состав клеящей композиции вводят катализатор отверждения (двухосновные кислоты или их кислые соли) и для уменьшения усадки добавляют наполнитель. Примерный состав клея может быть представлен следующей рецептурой (вес. ч.):

Мочевиноформальдегидная смола	–	56
Фенолоформальдегидная смола	–	35
Этиловый эфир щавелевой кислоты	–	5
Древесная мука	–	5

В клее обычно содержится от 30 до 50 % воды.

Фенольно-эпоксидные клеи

Введение в фенолоформальдегидный клей эпоксидной смолы придает клею повышенную адгезию к металлам и другим поверхностям и приводит к получению изделий, обладающих высокой прочностью клеевого шва даже при повышенных температурах. При нагревании клеевой композиции фенолоформальдегидная смола взаимодействует с эпоксидной и при этом образуются простые эфирные связи. Отвержденные композиции отличаются высокой степенью сшивки и теплоустойкостью.

Клеящую композицию можно изготовить сплавлением эпоксидной смолы марки ЭД-6 с резольной смолой К-21 в соотношении 60 : 40 при 95...110 °С. Максимальная прочность клея достигается отверждением при 150...160 °С в течение 8 ч.

В состав клеевых композиций вводят различные добавки. Например стабилизаторы термического старения – оксихинолин, триаце-

тилацетонат алюминия, салициловая кислота или этилендиамин. Примерная клеевая композиция содержит (вес. ч.):

Эпоксидная смола (молекулярная масса ≈ 1000)	– 100
Фенолоформальдегидная смола	– 49
Алюминиевая пудра	– 149
Стабилизатор (дициандиаמיד)	– 9

Клей пригоден для склеивания изделий из сплавов алюминия, отверждается при 150...200 °С.

Состав другой клеевой композиции (вес. ч.):

Резольная фенолоформальдегидная смола (60-й сухой остаток)	– 100
Эпоксидная смола (в виде раствора в метиэтилкетоне)	– 20
Уротропин	– 4

Клей отверждается при 160 °С в течение 30 мин.

5.5.2. Пластические массы на основе фенолоформальдегидных смол

Пластические массы – это неметаллические органические материалы, которые частично или полностью состоят из природных, синтетических или модифицированных полимеров и обладающих свойство пластичности, т. е. способностью под влиянием внешних факторов (температуры и давления) принимать заданную форму и сохранять эту форму после устранения внешнего воздействия.

Ассортимент пластических масс на основе фенолоформальдегидных смол очень широк. В качестве связующего при получения пластических масс можно применять новолачные и резольные смолы, фенолоформальдегидные смолы общего и специального назначения, а также различные модифицированные фенолоформальдегидные смолы. Связующие могут быть твердыми и жидкими (водноэмульсионные смолы, растворы смол в органических растворителях, водные растворы фенолоспиртов). Выбирая тип связующего, можно повлиять на многие свойства полимерного материала. Однако, чтобы полимерный матери-

ал удовлетворял по своим свойствам требованиям потребителя, необходимо вводить в состав материала целый ряд других компонентов.

Основными компонентами в составе пластмасс, кроме связующего, являются наполнители, отвердители, ускорители отверждения, смазывающие вещества, красители, специальные добавки. Наполнители могут быть органическими и минеральными, порошкообразными, волокнистыми, листовыми, крошкообразными и могут существенно повлиять как на эксплуатационные, так и на технологические свойства пластмасс. В зависимости от вида наполнителя на основе фенолоформальдегидных смол получают различные типы пластических масс:

- пластмассы с порошкообразными наполнителями;
- пластмассы с волокнистыми наполнителями;
- пластмассы с крошкообразными наполнителями;
- пластмассы с листовыми наполнителями.

Основным методом переработки пластмасс на основе фенолоформальдегидных смол является прессование, поэтому пластмассы с порошкообразными наполнителями получили название «*пресспорошки*».

Таблица 47

Рецептуры пресспорошков на основе различных фенолоформальдегидных смол

Компоненты (в. ч.)	Новолачные смолы		Ортоноволачные смолы		Резольные смолы					Сплавы НР		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Смола	42,8	28,7	41,7	35,0	47,4	34,0	51,6	38,0	38,0	43,0		
Древесная мука	43,6	16,3	49,0	-	45,7	-	40,8	-	32,05	39,5		
Асбест	-	44,2	-	55,0	-	59,5	-	-	-	-		
Каолин	-	-	-	-	-	-	-	52,8	20,0	1,3		
Уротропин	6,5	3,4	5,0	5,0	2,0	2,5	1,0	6,3	6,3	6,5		
Мумия	4,4	-	-	-	-	-	4,4	-	0,35	0,4		
Нигрозин	1,1	2,0	-	-	1,2	2,5	-	-	-	4,0		
СаО или MgO	0,9	3,0	1,0	0,8	2,5	1,5	0,8	1,4	0,8	0,9		
Смазывающие вещества	0,7	2,4	1,55	1,6	1,2	-	1,4	0,7	0,7	1,0		
Газовая сажа	-	-	1,75	1,6	-	-	-	0,8	0,8	1,0		
Оксид цинка	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	0,7		
Сера	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	0,7		

Примечание: Сплав Р – сплав новолачной смол с каучуком СКН

Получение пластических масс с порошкообразными наполнителями

Сырье, рецептура и технология изготовления новолачных и резольных пресспорошков во многом сходны. В табл. 47 приведены рецептуры некоторых пресспорошков на основе различных фенолоформальдегидных связующих общего назначения.

В качестве наполнителя чаще других используют древесную муку. Минеральные наполнители (кварцевая или слюдяная мука, каолин, порошкообразный асбест и др.) применяют для получения изделий с улучшенными тепло- и водостойкостью, диэлектрическими свойствами. Оксиды кальция или магния ускоряют процесс отверждения, повышают теплостойкость и водостойкость, а мумия, нигрозин и газовая сажа вводятся для окрашивания изделий.

С целью повышения текучести прессматериала и предотвращения прилипания его к прессформам в процессе изготовления изделий. В состав композиции добавляют смазывающие вещества: олеиновую кислоту, стеарин, стеарат кальция или цинка. Уротропин является основным отвердителем смолы.

В лабораторных условиях можно изготовить пресспорошки на основе различных смол. Однако удобнее приготовить ряд пресспорошков на основе смолы, полученной по одному из рецептов в предыдущей работе. В табл. 48 приведены рецепты ряда пресспорошков на основе фенолоформальдегидной смолы, полученной по рецепту 3 (раздел 5.4.1).

Таблица 48

Рецептура пресспорошков на основе новолачной фенолоформальдегидной смолы

Компоненты (в. ч.)	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5	Рецепт 6
Смола (20 %-й раствор в этаноле)	15	15	15	15	15	15
Древесная мука	3,1	–	–	–	–	–
Пищевая мука	–	3,1	–	–	–	–
Техническая целлюлоза	–	–	3,1	–	–	–
Тальк	–	–	–	4,7	–	–

Окончание табл. 48

Слюдяная мука	–	–	–	–	4,7	–
Кварцевая мука	–	–	–	–	–	4,7
Уротропин	0,44	0,44	0,44	0,4	0,4	0,4
Олеиновая кислота	0,048	–	–	0,036	–	–
ОП-10	–	0,048	0,048	–	0,136	0,136
Нигрозин	–	0,08	–	–	0,08	–
Краситель синий	–	–	0,30	–	–	0,30
Мумия	0,10	–	–	0,10	–	–
СаО или MgO	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5

Получение пресскопозиций

Рецепты пресскопозиций, приведенные в табл. 47 и 48, можно широко варьировать путем использования различных смол в качестве связующих. Так, резольные смолы, полученные по одному из рецептов раздела 5.4.2, и представляющие собой водные эмульсии с разной концентрацией смолы, следует разбавить спиртом до необходимой концентрации ($\approx 20\text{...}40\%$). Твердые смолы растворяют в этаноле, а сплавы НР – в ацетоне. Подготовленные таким образом связующие тщательно смешивают с жидкими компонентами композиции, например с олеиновой кислотой. Количество всех компонентов композиции рассчитывается исходя из количества взятого связующего по соответствующему рецепту (табл. 47 и 48).

Все твердые компоненты композиции предварительно измельчают в фарфоровой ступке и затем приступают к смешению компонентов. В фарфоровую чашку выливают жидкие компоненты и добавляют к ним измельченную твердую составляющую порциями, подавая следующую порцию только после того, как будет тщательно перемешана и пропитана связующим предыдущая порция. После загрузки всех компонентов смесь перемешивают до получения равномерно пропитанной композиции, а затем сушат композицию при температуре $60\text{...}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до получения легко растирающейся в порошок массы.

Оценка качества полученного пресспорошка

Главным критерием качества пресскомпозиции является ее пригодность к переработке в изделия. Целесообразнее всего проводить такую оценку непосредственно в процессе прессования.

В качестве прессизделия, подвергаемого оценке качества, обычно берут брусок или таблетку. Зная размеры изделия (определяемые исходя из размеров имеющейся прессформы для изготовления образца), вычисляют его объем, после чего вычисляют массу загружаемого на прессование пресспорошка (плотность пресспорошков с древесной мукой составляет 1,25...1,40 г/см³, а с минеральными наполнителями – 1,60...1,95 г/см³).

Прессформу предварительно нагревают, смазывают олеиновой кислотой формирующую поверхность формы, загружают в нее навеску пресспорошка и прессуют при 165±5 °С, удельном давлении 20...30 МПа и выдержке 1,0...1,5 мин на 1 мм толщины образца (для резольных связующих выдержка менее 1 мин/мм, а для ортоноволаков – 20...40 с/мм).

Если нет возможности изготовить прессизделие (отсутствует оборудование или недостаточно пресспорошка), то можно оценить способность пресспорошка к прессованию по его способности размягчаться при нагревании.

Получение прессматериалов на основе модифицированных каучуками фенолоформальдегидных смол

В качестве связующего в прессматериалах используют не только фенолоформальдегидные смолы общего назначения, но и модифицированные смолы. Выбор способа модификации зависит от ее цели. Одним из недостатков фенолоформальдегидных смол является их недостаточная прочность к ударным нагрузкам (хрупкость). Добавление к фенолоформальдегидной смоле каучука позволяет повысить прочность на удар и стойкость к вибрации. Сплавы новолачной смолы с бутадиеннитрильным каучуком СКН-26, известные как сплавы НР, используют в качестве связующего в составе прессматериалов ФКП (табл. 47). Содержание

каучука в сплавах НР составляет от 5 до 30 %. В зависимости от содержания каучука сплавам присваивают индекс 5, 10, 120 и 30. Сплавы НР можно приготовить по рецептам, приведенным в табл. 49.

Таблица 49

Рецепты для приготовления сплавов НР

Компоненты, вес.ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4
Новолачная смола	70	80	90	95
Каучук СКН-26	30	20	10	5

Методика приготовления сплава НР

В фарфоровом стакане растворяют новолачную смолу и при температуре 100...120 °С небольшими порциями при перемешивании добавляют измельченный каучук. Смесь перемешивают до получения однородной композиции. Горячий сплав выгружают в фарфоровую чашку или картонную коробку, предварительно выложенную калькой.

Задание

1. Изучить свойства исходной новолачной смолы.
2. Получить сплав НР по заданной рецептуре.
3. Определить температуру плавления сплава и растворимость в органических растворителях.
4. Получить прессматериал ФКП по заданной рецептуре (табл. 47).
5. Определить теплостойкость по Вика, предел прочности при изгибе и ударную вязкость по Динстату полученного изделия.



Получение прессматериалов на основе новолачной смолы и поливинилхлорида

Фенолформальдегидные смолы устойчивы в кислых средах, однако в щелочных средах (особенно при нагревании) недостаточно устойчивы. Совмещение новолачной смолы с поливинилхлоридом, обладающим универсальной химической стойкостью, дает возможность получать прессматериалы с повышенной водо- и химической стойкостью,

особенно к кислотам, разбавленным содовым раствором и щелочным мылам, и известных под названием фенолиты и декорозиты.

Получение этих прессматериалов начинают с приготовления смеси новолачной фенолформальдегидной смолы с поливинилхлоридом и уротропином.

Совмещение новолачной смолы с поливинилхлоридом

Необходимое количество новолачной смолы (50 г), суспензионный поливинилхлорид (1 г) и уротропин (0,1 г) смешивают в шаровой мельнице в течение 60 мин. Определяют время отверждения совмещенного продукта на плитке при 150 °С и используют для приготовления пресскомпозиции.

Приготовление пресскомпозиций

Однородная порошкообразная смесь поступает на вальцы. В полученную смесь вводят наполнители (5 г) – древесную муку, подвергнутую гидрофобизации обработкой фенолоспиртами, кизельгур, тальк, слюду, асбест. Декорозит в качестве наполнителя содержит виброизмельченный кокс. Кроме наполнителя в состав композиции вводят оксид магния (0,1 г) и стеарат кальция (0,08 г). вальцевание смеси ведут 3...5 мин. при температуре рабочего вала 100...120 °С и холостого вала 78...85 °С. Провальцованные листы охлаждают, подвергают дроблению и размолу в шаровой мельнице.

Прессование образцов для испытаний

Прессование образцов проводят при 160...170 °С, удельном давлении 250...300 кгс/см² и выдержке 1 мин/мм толщины образца.

Задание

1. Получить новолачную фенолформальдегидную смолу, определить ее растворимость и температуру плавления.
2. Получить композицию новолачной смеси с поливинилхлоридом и уротропином.

3. Получить прессматериалы из полученной смеси с разными наполнителями.
4. Оценить свойства полученного прессматериала посредством изготовления образцов или иным доступным способом.

Получение новолачной фенолформальдегидной смолы типа «Пульвербакелит» и абразивный материал на ее основе

Один из рецептов абразивной композиции содержит (вес. ч.):

Связующее (Пульвербакелит)	50...70
Абразивный наполнитель (например, песок)	800...900
Регулятор поверхностного натяжения – фурфурол	8...12
Смазку (силиконовая жидкость №4 и №5)	2
Наполнитель и опудриватель (кварцевая мука)	20...30
Борную кислоту (катализатор отверждения)	0,5...0,7.

В состав любой образцовой композиции входит связующее «Пульвербакелит». Для его получения необходимо выбрать подходящий рецепт и режим из предложенных в разделе 5.4.1 и табл.. «Пульвербакелит» представляет собой смесь твердой порошкообразной новолачной смолы с уротропином. Смола для «Пульвербакелита» должна иметь температуру каплепадения по Уббелоде 105...120 °С против температуры 95...105 °С, характерной для новолачных смол общего назначения. Для достижения заданных параметров необходимо сушку смолы провести более глубоко и завершить ее термообработкой смолы при 120 °С. После охлаждения полученной смолы ее тщательно измельчают в фарфоровой ступке, после чего тщательно смешивают с уротропином.

Содержание уротропина в «Пульвербакелите» может составлять от 6 до 10 % к массе смолы. «Пульвербакелит» затем используют для приготовления абразивной композиции по приведенному выше рецепту. На основе полученной абразивной композиции далее необходимо получить абразивный материал типа «наждачной шкурки». В качестве подложки можно использовать плотную ткань или плотную бумагу. Для закрепления абразивной композиции на подложке можно использовать фенолформальдегидный или резорцино-формальдегидный клей.

После нанесения на подложку абразивную композицию вместе с клеем отверждают при 150 °С.

Волокнистые материалы

Как правило, наполнитель увеличивает прочность пластмассы (в том числе на удар) по сравнению с прочностью чистой смолы, но среди наполнителей порошкообразные оказывают наименьшее влияние. Волокнистые наполнители позволяют получить пластики с большей прочностью на удар, а поэтому пригодные для изготовления ответственных деталей приборо- и машиностроения, несущих значительные динамические напряжения. В качестве связующих для волокнистых материалов применяют резольные фенолоформальдегидные смолы в виде водных или водно-спиртовых эмульсий, водорастворимых фенолоспиртов, лаковые феноло-крезол-формальдегидные смолы.

Получение водно-эмульсионной резольной смолы СФ-021 (Л-6) описано в разделе 5.4.2., а в табл. 41 приведен рецепт для ее получения из фенола и формальдегида в присутствии едкого натра в качестве катализатора. Фенолоспирты можно получить по рецепту: фенол – 100 в.ч., формалин – 48 в.ч., едкий натр – 1,5 в.ч. При перемешивании реакционную смесь медленно нагревают до 60 °С и выдерживают 14...16 ч, а затем охлаждают до 20 °С и используют для получения волокнитов.

Волокнистые полимерные композиционные материалы могут содержать волокнистые наполнители органического происхождения (хлопковые очесы, хлопковую целлюлозу, химические волокна – вискоза, нитрон и др.), а также минеральные волокна (асбестовое волокно, стекловолокно). В табл. 50 приведены рецепты волокнитов на смоле К-6.

Таблица 50

Рецепты для волокнитов на смоле К-6

Компоненты, вес. ч.	Волокнит светлый	Волокнит черный
Смола К-6	43,0	43,0
Хлопковая целлюлоза	49,0	47,0
Олеиновая кислота	2,0	2,0
Тальк	5,25	5,0
Оксид магния	0,50	1,0
Оксид кальция	0,25	-
нигрозин	-	1,5

Примечание: смола и целлюлоза указаны в пересчете на сухой вес.

Можно также приготовить асбоволокнистые полимерные композиционные материалы различного назначения по рецептам, приведенным в табл. 51.

Таблица 51

Рецепты для асбоволокнитов разного назначения

Компоненты, вес. ч.	Асбоволокнит для фрикционных изделий	Асбоволокнит для электроизоляционных изделий	Асбоволокнит для теплопроводных изделий (графит)	Асбоволокнит кислотоустойчивый	Асбоволокнит подслоный
Резольная фенолоальдегидная смола	32,0	33,0	100	100	100
Асбоволокно	61,0	60,0	Асбест кризотилловый, 20...26	Асбест антофилитовый, 95...165	Асбест кризотилловый, 35
Каолин или кизельгур	5,0	-	-	Асбест кризотилловый, 5...10	-
Тальк молотый	-	5,0	-	-	135
Мыло «Монополь»	2,0	-	-	-	-
Олеиновая кислота	-	2,0	-	Стеарин, 0...3	Стеарин, 3
Графит	-	-	80...105	-	-
Песко	-	-	-	-	10

Примечание: смола и асбоволокно указаны в пересчете на сухой вес.

Можно получить один из типов жидкого резольного связующего и приготовить на основе одного и того же связующего волокниты с разными волокнистыми наполнителями. В табл. 52 представлены рецепты для получения волокнистых композиций с различного типа волокнами в качестве наполнителя. В качестве связующего для этих композиций взята фенофурфурольная смола резольного типа в виде водной эмульсии с содержанием сухого остатка 60 %. Смолу, полученную по рецепту 3 (табл. 41), необходимо разделить на 5 равных частей и использовать для приготовления волокнитов.

Таблица 52

Рецепты для получения волокнитов с различными наполнителями

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Смола СФ-021 (К-6)	21	21	21	21	21
Асбестовое волокно	38	-	-	-	-
Хлопковые очесы	-	23	-	-	-
Волокно нит- рон	-	-	19,9	-	-
Волокно ре- пейника	-	-	-	23-	-
Стекловолокно	-	-	-	-	38
Краситель	0,7	0,7	-	0,7	0,7
Олеиновая кислота	1,3	1,0	1,0	1,0	1,3
тальк	3,2	2,44	2,6	2,44	3,2
Оксид кальция	-	-	0,0125	-	-
Оксид магния	-	0,5	0,025	0,5	-

Примечание: смола и наполнители указаны в расчете на сухой вес.

Методика выполнения эксперимента

Первая стадия процесса – подготовка компонентов. Синтез связующего проводят по методик, описанной в разделе 5.4.2. затем изучают свойства полученной смолы (ее растворимость в ацетоне, этаноле, 20 %-ом водном растворе едкого натра, а также скорость отверждения смолы при 150 °С). Непосредственно перед смешением связующее разбавляют до 40ой концентрации и смешивают с олеиновой кислотой.

Наполнители нарезают на волокна одинаковой длины – 6 мм. Остальные твердые компоненты композиции тщательно истирают в ступке.

Подготовленные компоненты дозируют в соответствии с заданным рецептом весовым методом.

Смешение композиции проводят в фарфоровой чашке, куда загружают смесь смолы со смазывающим веществом, а затем порциями загружают волокнистый наполнитель, добиваясь смачивания связующими добавками. Асбест плохо смачивается связующим, поэтому для углубления этого процесса композицию целесообразно провальцевать. Сушат волокниты при температуре не выше 70 С при постоянном перемешивании.

Задание

1. Получить связующее и изучить его свойства.
2. Получить волокниты по заданным рецептам.
3. Оценить пригодность волокнитов к переработке в изделия.
4. Сравнить свойства волокнитов, полученных из разных связующих и разных наполнителей.



5.5.3. Фенолеиновая кислотаолформальдегидные лакокрасочные материалы

Лакокрасочные оксид кальция материалы из немодифицированных фенолоформальдегидных смол

В качестве пленкообразующих веществ в производстве фенолоформальдегидных лакокрасочных материалов, применяют фенолоальдегидные смолы, представляющие собой продукты поликонденсации формальдегида (или параформа) с фенолом и его производными (крезол, ксиленолом), алкил- и арилзамещенными фенолами (п-третбутилфенолом, п-диметилфенилкрезолом и др.) с добавкой модифицирующих веществ или без них. Наиболее широко применяются следующие фенолоформальдегидные смолы:

- немодифицированные смолы на основе алкил- и арилзамещенных фенолов, так называемые 100 %-е фенольные смолы марки 101;
- модифицированные растительными маслами (например, смола 241);
- модифицированные канифолью (смола ФЛ-326);
- бутанолизированные – модифицированные бутанолом, хорошо совмещаемые с маслами и растворимые в углеводородных растворителях (например, смола ФПФ-1).

Фенолоальдегидные смолы общего назначения растворимы в спирте, ацетоне, спирто-бензольной смеси и некоторых других полярных растворителях.

Растворением твердых резольных фенолоальдегидных смол в этиловом спирте получают бакелитовые лаки. В зависимости от содержания смолы различают три марки лаков: марка А (50...60 %), марка Б (60...70 %) и марка ЭФ (60...70 %) смолы с содержанием свободного фенола 14 % для лаков марок А и Б и не более 12 % для марки ЭФ. Отверждение смолы при 150 °С должно происходить за 50...115 сек. Бакелитовые лаки на основе фенолоформальдегидной смолы применяются для пропитки наполнителей или получения покрытий.

Для антикоррозионных покрытий получают бакелитовые лаки на основе резольной крезолоформальдегидной смолы в виде 50...55 %-ых растворов в этаноле марок СКС-1 и СБС-1ФФ.

Для антикоррозионных покрытий применяют бакелитовый лак 86, который готовят по рецепту (вес. ч.):

Бакелитовый лак	– 100;
Бензол	– 15
Нафталин	– 9
Каолин	–18

Бакелитовые лаки образуют защитные покрытия для защиты труб высокого давления от воздействия охлаждающей воды, кислых газов и паров.

На основе фенолоформальдегидных смол изготавливают спиртовые и масляные новолачные лаки. Для получения спиртовых лаков пригодна смола идитол. Смолу идитол получают по методике, описанной в разделе 5.4.1 поликонденсацией фенола с формальдегидом в присутствии в качестве катализатора щавелевой кислоты (0,6 вес. ч. на 100 вес. ч. фенола). Количество свободного фенола в смоле снижают, продувая ее острым паром. В лаках и политурах количество ее колеблется от 10 до 40 %. Кроме смолы и спирта, как растворителя, в состав их обычно входит 5...15 % канифоли.

Задание

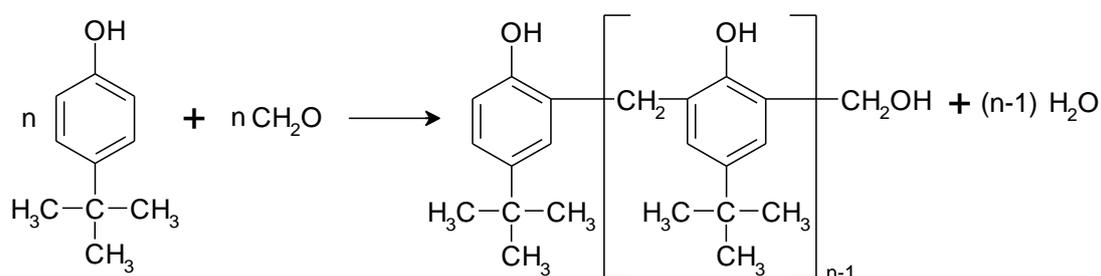
1. Получить твердую резольную или новолачную феноло- или крезолоформальдегидную смолу.
2. Изучить свойства полученной смолы (растворимость, скорость отверждения, содержание в смоле свободного фенола).
3. Приготовить лаковую композицию по одному из рецептов.
4. Получить покрытие на различных поверхностях. Лаки нанести на очищенные поверхности из металла, дерева, бетона. Отверждение лакового покрытия выполнить при 150 °С.
5. Привести схемы реакций, объясняющие сущность процессов, протекающих на отдельных стадиях.



Высококачественные лаки готовят из продуктов поликонденсации формальдегида с *p*-алкил- или *p*-арилзамещенными фенолами, например *p*-*трет*-бутил- или *p*-*трет*-алилзамещенными фенола. Эти смолы получили название стопроцентных вследствие того, что они содержат исключительно фенольные смолы.

Одним из видов 100 %-ых смол являются продукты конденсации *p*-*трет*-бутилфенола с формальдегидом – смола для лака 101.

Вероятной схемой образования смолы может служить реакция:



p-*трет*-Бутилфенол может быть получен из фенола и изобутилена в присутствии хлористого алюминия или из фенола и *трет*-изобутилового спирта в присутствии серной кислоты. методика получе-

ния смолы типична для новолачных смол, описанных в разделе 5.5.4.1. В табл. 53 приведены составы ряда лаковых фенолоальдегидных смол.

Смола марки 101 окрашена в светло-желтый или коричневый цвет, температура плавления 55...75 °С. Она растворяется в бензине, бензоле, ксилоле, этилацетате и др. растворителях. Содержание свободного бутилфенола в смоле не должно превышать 3,5 %.

Стопроцентные смолы применяют для изготовления лаков и эмалей, отличающихся хорошим блеском, высокой стойкостью к действию ультрафиолетовых лучей, атмосферных условий и т.п. Лаки воздушной сушки для внешних покрытий готовят совмещением смол с тунговым или полимеризованным льняным маслом при 175...260 °С. Процесс совмещения, видимо, заканчивается взаимодействием метилольных групп смолы с триглицеридами масел (реакция переэтерификации).

Получение смолы 101 включает следующие операции:

- синтез метилольных производных при 65 °С в реакторе путем растворения п-трет-бутилфенола в 10 %-ом растворе едкого натра при 90 °С при перемешивании, введения 37 %-ого формалина при 50 °С и добавления воды и 25 %-го водного раствора серной кислоты;
- расслоение продукта после отстаивания на верхний слой – маточник, удаляемый сифонированием, и нижний слой – смолу;
- растворение смолы (после отделения маточника) в толуоле при 65...70 °С;
- сушка азеотропным методом толуольного раствора смолы при 80...95 °С с последующей частичной отгонкой толуола при 110...115 °С;
- очистка от выпавшего в осадок (после охлаждения раствора до 50...60 °С) сульфата натрия фильтрованием;
- вакуум-отгонка смолы при 80...110 °С;

Таблица 53

Состав ряда лаковых фенолоальдегидных смол (масс. %)

Марка смолы	п-трет-Бутил-фенол	Формалин (37 %-й)	Дифенилпропан	Едкий натр (10 %-й)	Серная кислота (96 %-я)	Фенол	Аммиак (25 %-й)	Бутиловый спирт	Ксилол	Тунговое масло	Канифоль
101	40	34,5	–	21,5	4	–	–	–	–	–	–
ФПФ-1	17,5	30	–	2,5 (20 %-й)	7 (10 %-я)	8	–	35	–	–	–
ФЛ-326	–	10,5	45	–	–	–	–	–	–	–	44,5
241	–	23	–	–	–	13,5	0,5	11	45	7	–

- получение готового продукта после термообработки при 120...140 °с, удаления реакционной воды, быстрого охлаждения смолы и измельчения ее.

Получение смолы ФПФ-1 включает следующие стадии:

- синтез метилольных производных фенола и п-трет-бутилфенола в реакторе при 60...80 °с с использованием 75 %-го водного раствора фенола и 37 %-го формалина в щелочной среде 20 %-го раствора едкого натра;
- выделение смолы добавлением к реакционной массе бутанола и подкислением 10 %-ым раствором серной кислоты;
- расслоение реакционной массы с удалением нижнего слоя – маточника;
- отмывка бутанольного раствора смолы водой с последующим обезвоживанием его в вакууме при 90 °с азеотропным методом и удаление азеотропной смеси из системы;
- фильтрация бутанольного раствора смолы;
- удаление избытка бутанола вакуум-отгонкой при 70...90 °с.

Получение смолы 241 в виде раствора в ксилоле с содержанием нелетучих веществ 40...55 % проводят с применением 37 %-го формалина или параформа. Процесс изготовления смолы с использованием формалина включает операции:

- получение диметилфенола путем перемешивания в реакторе расплавленного фенола с предварительно приготовленной смесью формалина с водным раствором аммиака при 50...60 °с с одновременной отгонкой воды в вакууме;
- синтез фенолоформальдегидной смолы путем модификации диметилфенола тунговым маслом в присутствии бутанола при 125...130 °с в среде инертного газа;
- растворение полученного продукта в ксилоле с получением смолы, содержащей 40...55 % нелетучих веществ;
- фильтрация готовой смолы.

Получение смолы ФЛ-326 включает следующие стадии:

- смешение предварительно расплавленной канифоли с дифенилолпропаном при 140 °С;
- синтез (после заливки 37 %-го формалина при 80 °С) смолы, модифицированной канифолью;
- удаление воды вакуум-сушкой;
- уплотнение смолы при 140 °С;
- быстрое охлаждение и измельчение готовой смолы.

Практический интерес представляет крезолоформальдегидная смола К-212-01, на основе которой выпускают электроизоляционные и бензостойкие лаки. Поликонденсацию трикрезола в смеси формалина с аммиаком проводят при 65...70 °С в течение 2 ч.

Получение фенолоформальдегидных лаков на основе описанных выше и других фенольных смол, а также фенолоалкидных и других совмещенных лаков сводится в основном к добавлению в состав смол растворителей или к растворению смол в органических растворителях с введением добавок или без них. Смешение смол с растворителями и добавками выполняют в смесителях или реакторах.

Лакокрасочные материалов на основе модифицированных фенолформальдегидных смол

Для того, чтобы фенолоформальдегидные смолы могли растворяться в ароматических и нефтяных углеводородами совмещаться с маслами, необходимо снизить их полярность. Уменьшение полярности достигается этерификацией полярных гидроксильных групп смолы и изготовлением смолы на замещенных фенолах, особенно на тех, которые содержат большие неполярные группы в *п*-положениях к гидроксиму. Примером смол на *п*-замещенных фенолах являются рассмотренные выше смолы 101 и ФПФ-1. На основе этих смол можно получить масляные лаки высшего качества, обеспечивающие покрытия светлый тон, светостойкость, твердость, водо- и химстойкость.

Другим способом улучшения растворимости фенолоформальдегидных олигомеров в маслах является блокирование фенольного гидроксима, которое на практике проводится сплавлением фенолофор-

мальдегидных или крезолоформальдегидных смол с канифолью при 180 °С. Для снижения кислотного числа продуктов, полученных после сплавления, их этерифицируют многоатомными спиртами (глицерин или пентаэритрит). Такие смолы называются искусственными копалама. В табл. 54 приведены рецепты для получения некоторых копалов.

Таблица 54

Рецепты для изготовления копалов

Компоненты, вес. ч.	Фенольный 44	Крезольный ЛК-1	Ксиленольный
Фенол	100	–	–
Крезол	–	100	–
Ксиленол	–	–	100
Формальдегид	28	30	32
Канифоль	180	230	220

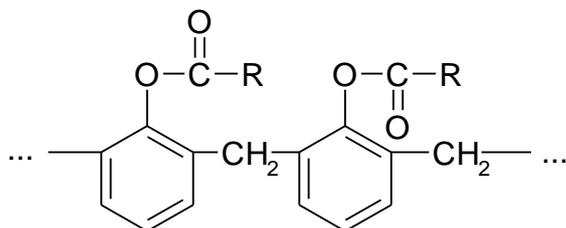
Получение копалов включает следующие стадии:

- Поликонденсация фенолов (крезола или ксиленола) с формальдегидом при 105...110 °С в присутствии канифоли в среде углекислого газа в течение 5...7 ч до расслоения;
- Сушка смолы в вакууме;
- Предварительная пропарка пропусканием острого пара в реакционную массу; канифоль при этом взаимодействует со смолой, а пар отгоняет фенол, формальдегид и воду;
- Этерификация глицерином в два приема: при 200...220 °С и при 240...250 °С при перемешивании реакционной массы в среде углекислого газа в течение 12 ч;
- Окончательная пропарка при 280...300 °С, при этом происходит отгонка глицерина перегретым паром до температуры плавления копала 125...140 °С.

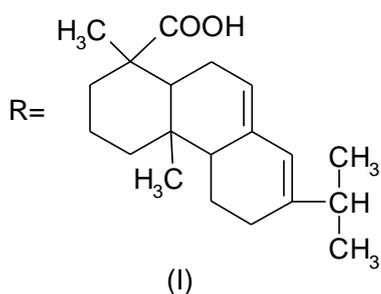
Искусственные копалы всех марок растворяются в бензоле, смеси бензола со спиртом, хлорированных углеводородах, совмещаются с растительными высыхающими маслами (льняными, тунговыми и др.).

Масляные лаки на копалах готовят, совмещая последние с льняным или тунговым маслом при повышенных температурах (230...280 °С). Лаки пригодны для консервирования пищевой тары, эмалей, изоляции кабелей.

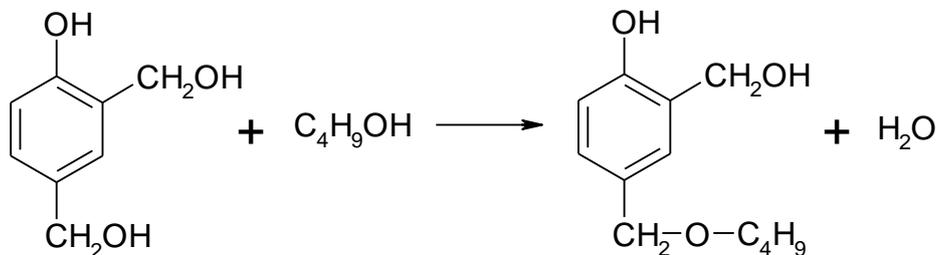
Продукты реакции представляют собой этерифицированные нолучные смолы:



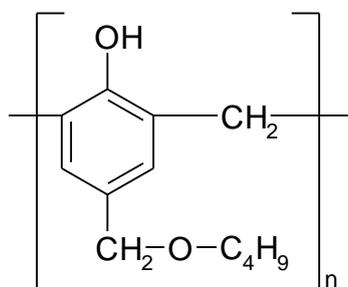
А так как основной компонент канифоли – абиетиновая кислота (I), то



Алкилированием фенолоспиртов бутиловым, амиловым и др. высшими спиртами также получают растворимые в бензине, бензоле и растительных масел смолы, пригодные для лаков. Процесс бутанолиза (бутоксирования) первичного продукта поликонденсации фенола с формальдегидом – диметилолфенола протекает по реакции:



При последующей поликонденсации образуется продукт:



Методика получения таких смол рассмотрена на примере смолы 241.

Задание

1. Получить один из типов модифицированных смол.
2. Изучить свойства смолы.
3. Приготовить пленкообразующую композицию на основе получения смолы.
4. Получить покрытия на разных поверхностях (дерево, металл и стекло).
5. Объяснить химические превращения, протекающие на отдельных стадиях процесса, вплоть до высыхания пленки.
6. Определить адгезию пленок, их эластичность и химическую стойкость.
7. Для ускорения высыхания масляных лаков в их состав можно ввести сиккатив.



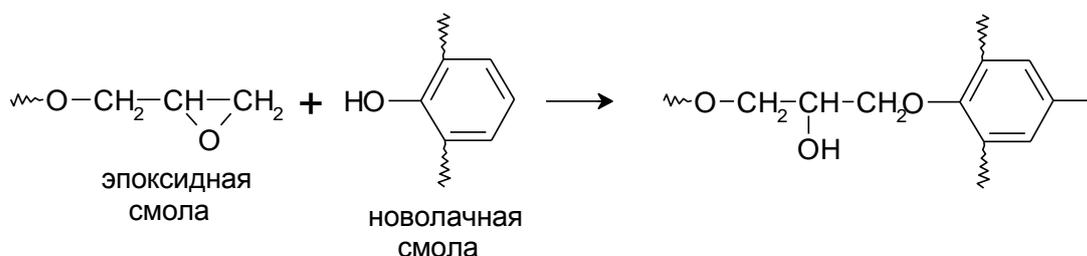
Полимерные материалы из фенолформальдегидных смол, совмещенных с эпоксидными олигомерами

Выше уже было сказано о том, что введение эпоксидной смолы в фенолоформальдегидные клеевые композиции придает клеям повышенную адгезию и приводит к получению высокой прочности склейки.

Для получения лаковых покрытий с высокой кислото- и щелочестойкостью, а также слоистых пластиков с повышенной термостойкостью (по сравнению с пластиками только на эпоксидном связующем или только на фенолоформальдегидном связующем) используют эпоксидные олигомеры, совмещенные с фенолоформальдегидными.

Фенолоформальдегидные смолы, совмещенные с эпоксидными смолами, готовят как совмещением растворов смол, так и с предварительной сополимеризацией при 100...120 °С расплавленной новолачной смолы с эпоксидными смолами. Для получения блоксополимеров могут быть использованы различные эпоксидные смолы (ЭД-5, ЭД-6, ЭД-40, ЭД-49 и др.) и новолачные (17, 18, 101, 102, 211, идитол и др.). Ново-

лачные смолы для эпоксидирования готовят с более низкой температурой каплепадения (75...90 °С) и с меньшим содержанием свободного фенола (не более 0,5 %). При нагревании эпоксидной и новолачной смол выше 100 °С в результате взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными группами новолачной смолы образуются блоксополимеры:



До отверждения блоксополимеры плавки и растворимы в большинстве органических растворителях.

В качестве добавок к эпоксидным олигомерам чаще всего применяют резольные феноло- или крезолоформальдегидные олигомеры (25...40 %).

Фенолоформальдегидные смолы как новолачного, так и резольного типа играют роль отвердителей для эпоксидных олигомеров. Отверждение происходит при 175...200 °С в течение 20...30 мин за счет взаимодействия между гидроксильными и эпоксидными группами олигомеров. Температуру отверждения можно понизить до 150 °С при введении в состав полимерных композиций в качестве катализаторов третичных аминов, например, 0,5 % α -метилбензилдиметиламина или 1...2 % фосфорной кислоты.

Совмещенные продукты из фенолоформальдегидных и эпоксидных смол применяются в качестве клеев, заливочных материалов, связующего для стеклопластиков, покрытий и пенопластов.

Наибольшее практическое применение в лакокрасочной промышленности нашли фенолоформальдегидные олигомеры резольного типа. Эпоксиднофенольные композиции, приготовленные с использованием резолов, широко применяются для хемостойких лаков, предназначенных для внутренней защиты тары пищевых консервов и аэрозольных упаковок в бытовой химии. При использовании резолов в по-

лимерных композициях при отверждении возможны реакции также метилольных групп с вторичными гидроксильными эпоксидной смолы и гомоконденсация самого резольного олигомера по метилольным группам. Эти реакции в значительной степени подвержены кислотному катализу.

В табл. 55 представлены рецепты для эпоксидноноволачных блоксополимеров.

Получение блоксополимеров эпоксидноноволачного типа

В фарфоровом стакане нагревают на песчаной бане до 80...100 °С навеску эпоксидной смолы и при перемешивании порциями загружают измельченную новолачную смолу. Температуру бани повышают до 120 °С и продолжают перемешивание при этой температуре 0,5...2,5 ч.

С увеличением продолжительности нагревания молекулярный вес блоксополимера повышается. Горячий блоксополимер выливают в фарфоровую чашку, охлаждают, взвешивают и подтверждают анализу.

Полученный блоксополимер можно далее использовать для приготовления различных полимерных материалов. Полученный эпоксидноноволачный блоксополимер может быть использован в качестве заливочных масс например при изготовлении печатных плат.

В этом случае блоксополимер заливают в форму (тигель, пробирку, металлическую кювету) и отверждают при 180...200 °С в течение 15 ч. Можно использовать блоксополимер в качестве связующего в наполненных композициях. В этом случае измельченный после охлаждения блоксополимер смешивают в фарфоровой ступке с наполнителем (кварцевая мука, асбест, тальк, слюдяная мука, кизельгур), взятым в количестве 100...120 % от блоксополимера. Отверждение таких композиций требует нагрева при 180 °С в течение 15 ч.

Для приготовления клеящих или пленкообразующих композиций блоксополимер растворяют в органических растворителях.

Таблица 55

Рецепты для получения эпоксиодноноволачных блоксополимеров (вес. ч.)

Тип ново- лачной смо- лы	Новолачная смо- ла : смола ЭД 5	Новолачная смо- ла : смола ЭД 6	Новолачная смо- ла : смола ЭД 40*	Новолачная смо- ла : смола ЭД 49*	Новолачная смо- ла : смола ЭД 16	Новолачная смо- ла : смола ЭД 20
17	50 : 50	40 : 60	50 : 50	50 : 50	90 : 10	90 : 10
18	60 : 40	40 : 60	40 : 60	40 : 60	80 : 20	80 : 20
101	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	70 : 30	70 : 30
102	50 : 50	40 : 60	40 : 60	40 : 60	60 : 40	60 : 40
211	40 : 60	40 : 60	40 : 60	40 : 60	50 : 50	50 : 50
Идитол	60 : 40	40 : 60	50 : 50	40 : 60	40 : 60	40 : 60

Примечание: * – в эпоксидных смолах может содержаться до 10 % толуола, поэтому при расчете загрузки эпоксидной смолы необходимо внести поправку.

В табл. 56 приведены рецепты для приготовления клеевых композиций на основе резольных фенолоформальдегидных смол, совмещенных с эпоксидными.

Таблица 56

Рецепты для эпоксидно-резольных клеевых композиций

Компоненты, вес. ч.	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Резольная смола по рецепту 2, табл. 62	100	100	100
Эпоксидная смола ЭД-16	20	30	30
Уротропин	4	4	–
Параформ	–	–	4
Пищевая мука	3	–	–
Растворитель этанол	150 г	150 г	150 г

Методика приготовления эпоксидно-резольных композиций

Навеску резольной смолы растворяют в этиловом спирте с образованием 40 %-го раствора. В полученный раствор при перемешивании вводят навеску эпоксидной смолы, а затем остальные компоненты согласно рецепта. Приготовленную клеевую композицию используют для склеивания образцов из металла, стекла и дерева. Клей наносят на подготовленные склеиваемые поверхности тонким слоем и отверждают при 160 °С.

В табл. 56 приведены рецепты для приготовления лаковых эпоксидно-резольных композиций. Навеску резольной смолы согласно *рецептов 1...3* растворяют при перемешивании в этаноле. Добавляют в раствор навеску эпоксидной смолы и добиваются ее полного растворения, после чего вносят в раствор остальные компоненты композиции. Добавлением этанола доводят концентрацию композиции до 20 %-ой концентрации.

На тщательно подготовленные поверхности методом полива из раствора тонким ровным слоем наносят лак. Образцы помещают на плоскую металлическую поверхность и выдерживают подложки с пленками 30 мин при комнатной температуре, после чего постепенно нагревают до 160 °С и выдерживают при этой температуре 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры изучают свойства пленок (адгезию, эластичность, химическую стойкость).

Таблица 57

Рецепты для приготовления лаковых эпоксиднорезольных композиций

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. Ч.								Температура отверждения, °С
	Резольная смола	Эпоксидная смола	Растворитель	Отвердитель	Пластификатор	Краситель	7	8	
1	2	3	4	5	6	7	8		
1.	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 3 г	Этанол, 65 г	Уротропин, 0,4 г; О-фосфорная кислота, 0,1 г	–	–	–	160	
2.	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 3 г	Этанол, 65 г	Уротропин, 0,4 г	–	0,005 г	–	160	
3.	Смола по рецепту 2 табл. 41, 10 г	ЭД-16, 4 г	Этанол, 70 г	Уротропин, 0,4 г	–	–	–	160	
4.	Смола по рецепту 3 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 10 г; Растворитель, 40 г	–	ОП-7, 1 г	0,005 г	–	190	
5.	Смола по рецепту 3 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 10 г; Растворитель, 40 г	–	–	–	–	190	
6.	Смола по рецепту 3 табл. 41, 2 г	ЭД-20, 8 г	Этанол, 90 г	–	Дибутилфталат, 1 г	0,005 г	–	180	
7.	Смола по рецепту 3 табл. 41, 2 г	ЭД-20, 8 г	Этанол, 90 г	–	–	–	–	180	

Окончание табл. 57

1	2	3	4	5	6	7	8
8.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 5 г	ЭД-20, 5 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20
9.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 3 г	ЭД-20, 7 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20
10.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 7 г	ЭД-20, 3 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20
11.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 6 г	ЭД-20, 4 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20
12.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 8 г	ЭД-20, 2 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20
13.	Смола по рецепту 1 табл. 41, 9 г	ЭД-20, 1 г	Этанол, 40 г; Этилцеллозольв, 15 г	-	-	-	20

Для приготовления лаковых композиций по рецептам 4 и 5 был подготовлен растворитель, содержащий в своем составе: этилацетат – 50 масс. %; этиловый спирт – 10 масс. %; изопропиловый спирт – 20 масс. %; толуол – 20 масс. %.

Навеску эпоксидной смолы растворяют в приготовленном смесовом растворителе. Затем при перемешивании вносят навеску резольной смолы и необходимые добавки (в рецепте 4) и продолжают перемешивание до получения однородной гомогенной композиции. Для уменьшения вязкости лака композицию разбавляют этанолом до 20 %-го содержания сухого остатка.

Пленки на стеклянные подложки наносят методом полива, а на полоски алюминиевой фольги – методом окунания. Пленки на стеклянных подложках выдерживают в горизонтальном положении (а на алюминиевых – в вертикальном) при комнатной температуре 30 мин после чего постепенно нагревают до 190 °С до полного отверждения. После охлаждения образцов до комнатной температуры определяют адгезию пленок, эластичность и химическую стойкость пленок.

Для приготовления лаковых композиций по рецептам 6 и 7 готовят 10 %-ый раствор смеси эпоксидной и резольной смолы по методике, описанной для рецептов 4 и 5, используя в качестве растворителя этанол. Пленки на стеклянных и алюминиевых подложках готовят аналогично и отверждают при температуре 180 °С.

Лаковые композиции по рецептам 8...13 получают смешением эпоксидной смолы в смеси этанола и этилцеллозольва. Сначала растворяют навеску эпоксидной смолы в этаноле, добавляют в раствор навеску резольной смолы согласно рецепта. При комнатной температуре и перемешивании добиваются гомогенности композиции, после чего разбавляют композицию до 15 %-ой концентрации этилцеллозольвом. Из полученного лака готовят пленки и изучают свойства пленок.

Задание

1. Получить лаковую композицию смешением фенолоформальдегидной смолы с эпоксидной смолой по одному из рецептов в табл. 57. Для работы можно использовать фенолоформальдегидную смолу, полученную ранее.
2. Приготовить пленки из полученной лаковой композиции на стеклянных и алюминиевых подложках.
3. Изучить адгезию, эластичность и химическую стойкость пленок.
4. Привести схемы химических реакций, протекающих в процессе отверждения пленок.
5. Сравнить свойства пленок, полученных по различным рецептам и объяснить причины различий в свойствах.



5.5.4. Пенопласты на основе фенолоальдегидных смол

Пенопластами называют пластмассы, в которых газ заполняет не сообщающиеся между собой макро- или микроскопические полости (ячейки), образовавшиеся в результате вспенивания исходного материала.

Пенопласты можно получать из водных растворов продуктов первичной конденсации фенола и формальдегида, жидкой или расплавленной смолы. Во всех случаях вспененный продукт необходимо перевести в неплавкое и нерастворимое состояние, что достигается применением кислых катализаторов или повышенной температуры.

Для вспенивания могут быть применены твердые газообразователи (карбонат или бикарбонат аммония, азосоединения и др.), низкокипящие жидкости (вода, эфиры, метанол, ацетон) или газы (азот, диоксид углерода, аммиак).

Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных смол

В промышленности производят на основе новолачной смолы пенопласт ФФ, а для снижения хрупкости пенопласта в состав пенообразующей композиции вводят модифицирующий компонент (например, нитрильный каучук в составе пенопластов ФК-20 и ФК-40) или наполнители (например, стекловолокно в пенопласте Ф-7). Процесс получения таких пенопластов включает стадии:

- подготовка компонентов;
- смешение композиции и загрузка ее в форму;
- вспенивание и отверждение композиции.

В табл. 58 приведены рецепты для приготовления пенообразующих композиций на основе новолачной фенолоформальдегидной смолы.

Методика получения пенопластов на основе новолачных фенолоформальдегидных смол

Твердую новолачную смолу, уротропин, твердые вспениватели и порошкообразные наполнители тщательно измельчают, стекловолокно нарезают на короткие волокна длиной 5 ± 1 мм. Все компоненты дозируют в соответствии с рецептом и тщательно перемешивают в фарфоровой ступке при комнатной температуре.

Пенообразующую смесь далее загружают в фарфоровую чашку, фарфоровый тигель или металлическую форму и нагревают на песчаной бане.

Таблица 58

Рецепты для приготовления пенообразующих композиций из новолачных смол

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.					
	Новолачный олигомер	Отвердитель	Вспениватель	Модификатор	Наполнитель	
1	2	3	4	5	6	
1.	Новолачная смола по рецепту 3, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,3 г	–	–	
2.	Новолачная смола по рецепту 3, табл. 39, 15 г	Уротропин, 2,25 г	ДАК, 0,75 г	–	Стекловолокно, 1,05 г	
3.	Новолачная смола № 18, 30 г	Уротропин, 3 г	ДАК, 0,6 г	–	–	
4.	Новолачная смола № 18, 40 г; Эпоксидная смола ЭД-6, 60 г	Триэтанолламин (катализатор отверждения), 0,5 г	ДАК, 3 г на 50 г блоксополимера	Эмульгатор – ОП-7, 2 г; Глицерин, 2,5 г	–	
5.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	$\text{NH}_4 \text{CO}_3$, 0,15 г	–	–	
6.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,15 г	–	–	
7.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	NaHCO_3 , 0,15 г; Уксусная кислота, 0,1 г	–	–	
8.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 0,15 г	–	–	

Окончание табл. 58

1	2	3	4	5	6
9.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,75 г	–	Стекловолокно, 1,05 г
10.	Новолачная смола по рецепту 5, табл. 39, 15 г	Уротропин, 1,5 г	ДАК, 0,75 г	–	Пищевая мука, 1,05 г
11.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	ДАК, 0,2 г	Полиэтиленсебацинат, 0,5 г	–
12.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	NaHCO ₃ , 0,2 г; Уксусная кислота, 0,14 г	Полиэтиленсебацинат, 0,5 г	–
13.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,0 г	NH ₄ CO ₃ , 0,2 г	Полиэтиленсебацинат, 0,5 г	–
14.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	ДАК, 0,5 г	–	Стекловолокно, 0,5 г
15.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	NH ₄ CO ₃ , 0,5 г	–	Пищевая мука, 0,5 г
16.	Новолачная смола по рецепту 1, табл. 39, 10 г	Уротропин, 1,2 г	NH ₄ CO ₃ , 0,5 г	–	Тальк, 0,5 г

Согласно *рецептов 1 и 2* пенообразующую композицию постепенно нагревают до 80...90 °С, не прекращая перемешивание. Связующее плавится и пропитывает все компоненты. Постепенно температуру повышают до 110 °С, вспениватель разлагается, происходит образование пенопласта, который при дальнейшем повышении температуры до 150...180 °С происходит отверждение пенопласта.

Пенообразующую композицию, приготовленную согласно *рецепта 3*, отверждают по следующему режиму:

Температура, °С	80...90	90...110	150
Продолжительность, мин	40	60	90

Получение пенопласта по рецепту 4 начинают с приготовления эпоксидно-новолачного блоксополимера. Для этого в фарфоровом стакане нагревают до 120 °С навеску эпоксидной смолы. К эпоксидной смоле при перемешивании добавляют измельченную новолачную смолу. Расплав охлаждают до 100 °С и при перемешивании в него вводят эмульгатор ОП-7 и глицерин. При 80 °С к смеси добавляют триэтаноламин, быстро перемешивают и выливают в фарфоровую чашку или на противень для охлаждения.

Для получения пенопласта 50 в. ч. охлажденного блоксополимера тщательно измельчают в фарфоровой ступке, смешивают с 3 в. ч. порофора. Пенообразующую композицию помещают в фарфоровую чашку, фарфоровый тигель или металлическую форму и нагревают постепенно до 80 °С, выдерживают при этой температуре 30 мин, а затем – при 100 °С в течение 5 ч. Пенообразующие композиции 5...10, приготовленные как описано для рецептов 1...3, вспенивают и отверждают при постепенном нагревании до 180 °С и перемешивании. Этанол, являющийся вспенивателем в рецепте 8, добавляют при интенсивном перемешивании в расплавленную композицию. Вспенивание и отверждение композиций 11...16 также проводят постепенным нагреванием до 150...200 °С.

Пенопласты на основе резольных фенолформальдегидных смол

При получении пенопластов из резольных олигомеров процесс отверждения совмещают с процессом газообразования.

В качестве газообразователей в производстве пенопластов на основе резолов можно использовать твердые вещества, выделяющиеся газы при взаимодействии с кислотами (например, бикарбонат натрия) или низкокипящие углеводороды (н-пентан, фреоны и др.). В последнем случае вспенивание происходит за счет тепла, выделяющегося при отверждении олигомеров.

Катализаторами отверждения пенопластов на основе резолов служат кислоты. Для снижения хрупкости пенопластов в состав вспенивающихся резольных композиций вводят термопластичные полимеры (поливинилацеттаная эмульсия, поливиниловый спирт, поливинилбутираль). Для получения высокопрочных пенопластов в композиции добавляют нитриты металлов и амины: анилин, метиламин, диметиламин, гексаметилендиамин, карбамид. При взаимодействии этих веществ с нитритами выделяются азот и кислота, способствующие одновременно и вспениванию массы и отверждению олигомера.

Способность резольных композиций вспениваться и отверждаться без подвода тепла извне при температуре 15...25 °С обеспечивает им востребованность в качестве полипродуктов при получении заливочных материалов рулонного типа на различных подложках (бумага, рубероид, алюминиевая фольга), а также без основы. Основное назначение резольных пенофенопластов – легкие, жесткие, тепло- и звукоизоляционные материалы для судостроения, радиотехники, строительства, а также в качестве заполнителя стеновых панелей, перекрытий и тепловой изоляции трубопроводов.

Компонентами таких пенообразующих композиций являются: жидкая резольная фенолоальдегидная смола, растворимая в воде, ацетоне, спирте, с вязкостью при 20 °С от 2 до 20 Па·с; вспенивающий и отверждающий агент, содержащий смесь соляной и о-фосфорной кислоты с мочевиной; легкокипящая жидкость (фреон-11, фреон-113, петролей-

ный эфир и др.). Например, можно приготовить композицию по следующему рецепту (вес. ч.):

резольная смола	– 100
вспенивающий и отверждающий агент	– 15...50
легкокипящая жидкость	– 3...8

В табл. 59 приведены рецепты для приготовления пенопластов на основе резольных смол.

Методика получения резольных пенообразующих композиций и пенопластов

В фарфоровой чашке тщательно смешивают навеску резольной смолы со вспенивающими и отверждающими агентами и модифицирующими добавками, рассчитанными в соответствии с рецептом. Чашку с приготовленной пенообразующей композицией помещают в песчаную баню и постепенно нагревают, не прекращая перемешивания, наблюдая стадии плавления смолы, вспенивание массы и отверждение пенопласта. После охлаждения до комнатной температуры изучают свойства полученного пенопласта.

Задание

1. Получить фенолоформальдегидную смолу по одному из рецептов, изучать свойства полученной смолы (ее растворимость, скорость отверждения). Можно использовать смолу, полученную в предыдущей лабораторной работе, или смолу промышленного производства.
2. Приготовить пенообразующую композицию и пенопласт на ее основе по одному из рецептов.
3. Изучить свойства пенопластов.
4. Охарактеризовать химические процессы, протекающие на стадии синтеза смолы, вспенивания и отверждения композиции с помощью химических реакций.



Таблица 59

Рецепты для приготовления пенопластов из резольных смол

Номер рецепта	Исходные компоненты, вес. ч.			Температура вспенивания и отверждения пенопласта, °С
	Резольная смола	Вспениватель и отвердитель	Модификатор	
1.	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	NaHCO ₃ , 2,4 г; CH ₃ COOH, 1,94 г	Поливиниловый спирт, 4 г	60...100
2.	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	Мочевина+HCl+H ₃ PO ₄ , 2,4 г; Ацетон, 2,4 г	–	60...100
3.	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	(NH ₄) ₂ CO ₃ , 1,2 г	ОП-7, 4 г	60...100
4.	Смола по рецепту 1, табл. 62, 12 г	Уротропин+HCl+H ₃ PO ₄ , 2,4 г; Ацетон, 2,4 г	–	60...100
5.	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	(NH ₄) ₂ CO ₃ , 0,2 г	–	60...160...180
6.	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	Алюминиевая пудра+HCl, 0,2 г+0,2 г	–	60...160...180
7.	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	ДАК, 0,2 г	–	60...160...180
8.	Смола по рецепту 5, табл. 62, 10 г	NaHCO ₃ , 0,2 г	–	60...160...180

Глава 6. Аминоальдегидные смолы и композиционные материалы на их основе

Впервые продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом были получены еще в 1884 г., однако промышленное производство этих полимеров началось в 20-е годы XX века. Позже началось производство пресс-порошков с использованием карбамино-формальдегидных смол в качестве связующего. В 30-х годах XX века было освоено промышленное производство слоистых пластиков на основе этих олигомеров и бумаги. Позднее было начато промышленное освоение нового вида смол – меламино-формальдегидных.

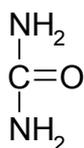
Большой вклад в развитие производства карбамино- и меламино-формальдегидных смол внесли советские ученые Г.С.Петров и А.А.Ваншейдт.

По своим физико-механическим свойствам амино-альдегидные полимеры имеют много общего с феноло-формальдегидными. Особенностью амино-альдегидных полимеров является их бесцветность и светостойкость, отсутствие запаха и безвредность, что дает возможность использовать эти полимеры для изготовления изделий бытового назначения.

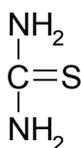
По объему выпуска карбамино-формальдегидные олигомеры занимают первое место среди термореактивных смол. Так в 70-х годах прошлого столетия в мире уже производилось более 2 млн тонн этих олигомеров, в том числе в СССР до 600 тыс. тонн.

6.1. Теоретические особенности образования и отверждения аминоальдегидных смол

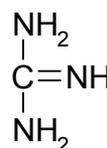
Аминоальдегидные полимеры могут быть получены поликонденсацией с формальдегидами ряда аминов:



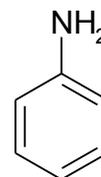
мочевина
(карбамид)



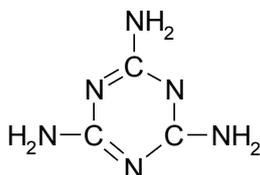
тиомочевина



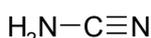
имиDOMочевина
(гуанидин)



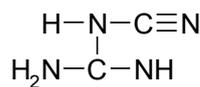
анилин



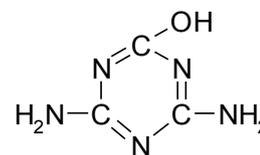
2,4,6-триамино-1,3,5-триазин
(меламин)



цианамид



дицианамид



аммелин

В промышленности производят мочевино-, меламино- и анилинформальдегидные смолы. Наибольший практический интерес представляет и наиболее изучена реакция формальдегида с карбамидом. Реакция присоединения формальдегида к карбамиду и образование смол исследовалось, главным образом, в водных растворах, т.к. они прежде всего имеют практическое значение.

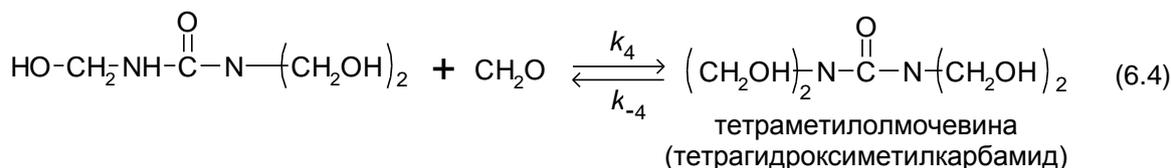
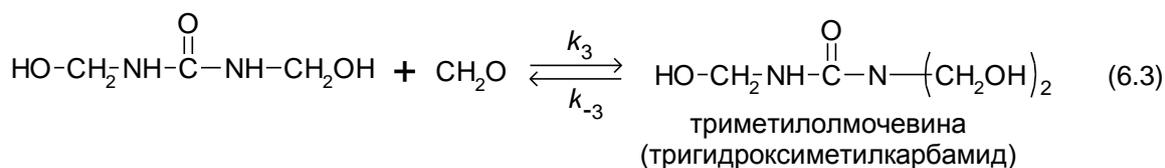
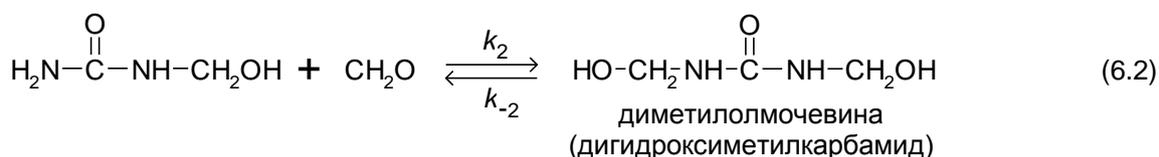
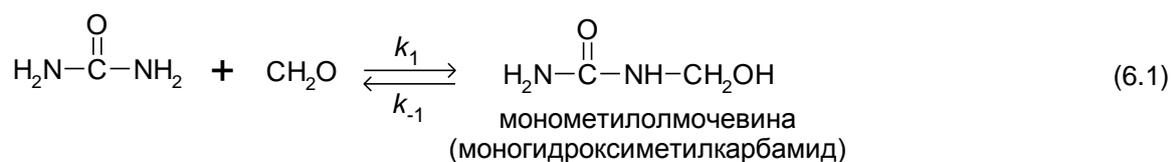
6.1.1. Особенности образования и отверждения карбамидных смол

Карбамид хорошо растворяется в водном растворе формальдегида (формалине) даже при комнатной температуре и очень быстро – при нагревании. После перехода карбамида в раствор реакция протекает в гомогенной среде.

В зависимости от температуры, pH среды и соотношения компонентов в водных растворах мочевины и формальдегид образуют различные продукты:

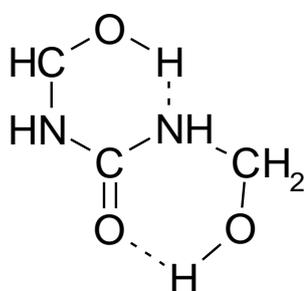
- кристаллические водорастворимые индивидуальные вещества;
- нерастворимые аморфные полимеры, выпадающие из раствора в виде порошка или геля;
- смолообразные водорастворимые олигомеры, способные при определенных условиях переходить в неплавкое и нерастворимое состояние.

Взаимодействие карбамида с формальдегидом (также как и других аминов) протекает в несколько стадий. Первая стадия процесса – присоединение формальдегида. Независимо от условий протекания реакции в первой стадии образуются гидроксиметильные (метилольные) группы. Карбамид имеет четыре реакционноспособных атома водорода и теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида (CH₂O). Образование метилолмочевин можно представить уравнениями:

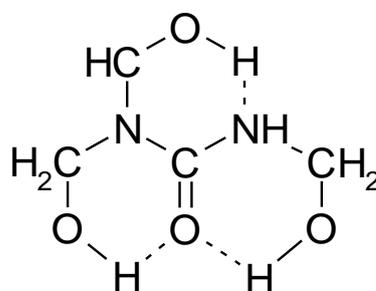


Эти реакции в водном растворе обратимы и протекают до установления равновесия. При pH ≈ 7 и при комнатной температуре моно- и

диметилолмочевину можно выделить в виде чистых кристаллических соединений. Другие производные карбамида с двумя метилольными группами при атоме азота, например, триметилолмочевину, выделить нельзя, поскольку константа равновесия реакции их образования гораздо больше, чем константа равновесия реакции образования групп $\text{NH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Это объясняется тем, что водороды двух метилольных групп в диметилолмочевине (I) стабилизированы за счет образования внутримолекулярных водородных связей с разными атомами (углерод, азот). В триметилолмочевине (II) стабилизация атомов водорода метилольных групп значительно слабее, т. к. две из них должны стабилизироваться с одним атомом кислорода:



(I)



(II)

Экспериментально установлено, что введение каждой очередной метилольной группы уменьшает реакционную способность оставшихся атомов водорода аминной (иминной) группы, как при реакциях присоединения, так и при реакции конденсации. Константы равновесия реакции образования моно-, ди- и триметилолмочевины при $50\text{ }^\circ\text{C}$ равны соответственно $1 \cdot 10^3$, $2,5 \cdot 10^2$, $0,2 \cdot 10^2$ л/моль. Константа равновесия тетраметилолмочевины должна иметь еще меньшую величину. Соотношение констант скоростей моно-, ди- и триметилолмочевины оставляют приблизительно $9 : 3 : 1$.

Реакции образования метилолмочевин являются бимолекулярными, а реакции диссоциации – мономолекулярными. Равновесие реакций практически не зависит от pH реакционной среды.

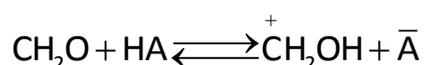
Реакции образования и диссоциации метилолмочевин катализируются ионами H_3O^+ , OH^- , а также кислотами, основаниями и их солями.

Механизм кислотного катализа

На примере реакции образования монометилолмочевины его можно представить следующим образом:

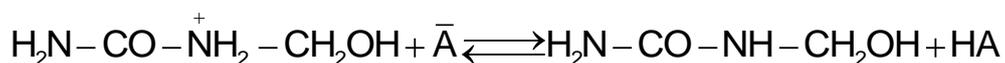
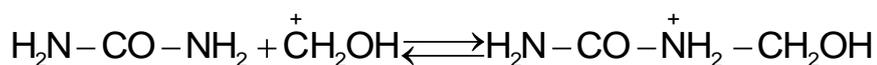


Формальдегид в водном растворе существует главным образом в виде метилегликоля, однако в реакцию с карбамидом формальдегид вступает в реакцию в безводной альдегидной форме. Это объясняется тем, что скорость реакции дегидратации метилегликоля так велика, что не влияет на скорость взаимодействия формальдегида с карбамидом:



где $\text{HA} = \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HCOOH}, \text{H}_2\text{CO}_3$ и другие кислоты-катализаторы.

Роль кислоты-катализатора состоит в активации молекулы формальдегида, переводя альдегид посредством протонирования в высокореакционно способную частицу – карбокатион. Карбокатион затем атакует молекулу карбамида по атому азота, имеющему неподеленную пару электронов:

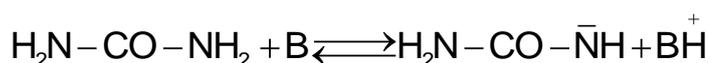


Промежуточный продукт присоединения карбокатиона к карбамиду стабилизируется отрывом протона с образованием монометилольного (гидроксиметильного) производного карбамида. Кажущаяся энергия активации реакции получения как моно- так и диметилолмочевины (13...14,8 ккал/моль) является сложной функцией энергии актива-

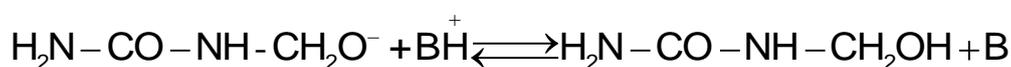
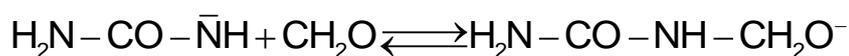
ции промежуточной стадии (6.6) и теплоты промежуточной стадии реакций (6.7) и (6.8). Энергия диссоциации моно- и диметилломочевины составляет 19 ккал/моль. Конечная стадия реакции (6.8) как наиболее медленная определяют скорость всей реакции.

Механизм основного катализа

Для реакции присоединения формальдегида к мочеvine он представляется следующим образом:



Карбамид является слабым основанием, однако в присутствии более сильного основания В (В – основание-катализатор) карбамид диссоциирует по типу кислот с образованием аниона и сопряженной кислоты BH^+ . Анион карбамида далее присоединяет молекулу формальдегида, стабилизируясь затем отнятием протона от сопряженной кислоты с образованием метилломочевины:



Диссоциация метилломочевины протекает, вероятно, аналогично, но только в обратном направлении: через отщепление протона и образования аниона метилломочевины.

Зная скорость образования метилломочевины в кислой и щелочной средах, можно вычислить общую константу скорости образования метилломочевины (в $\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$), например, при 35 °С:

$$k_1 = 0,56 \cdot 10^{-4} + 0,14 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1,7 [\text{OH}^-]$$

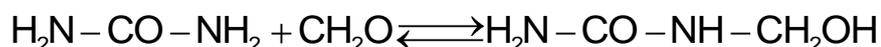
И константу скорости реакции диссоциации (в $\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$) при этой температуре:

$$k_2 = 0,18 \cdot 10^{-5} + 0,004 [H_3O^+] + 0,05 [^-OH]$$

Константа равновесия равна $K = \frac{k_2}{k_1}$.

Как следует из значений энергии активации образования и диссоциации монометилолмочевины, теплота реакции составляет $13 - 19 = -6$ ккал/моль, а для диметилолмочевины $14,8 - 19 = -4,2$ ккал/моль.

Поэтому равновесие реакции



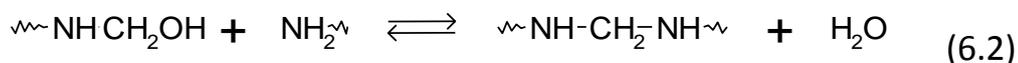
смещается влево с повышением температуры.

Метилольные группы обуславливают растворимость карбамидной смолы в воде. Они образуют, вероятно, водородные связи, вызывающие ассоциацию молекул карбамидной смолы, кажущийся рост ее молекулярной массы и нарастание вязкости.

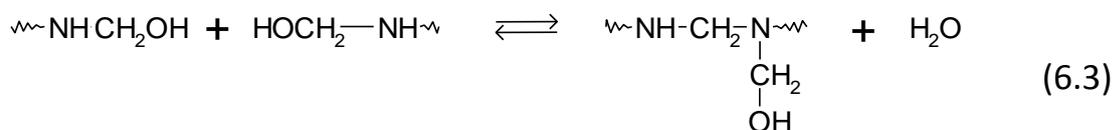
Связи, образованные метилольными группами с карбамидом, наименее стабильны среди всех химических связей в карбамидной смоле. На стабильность метилольных групп и их реакционную способность большое влияние оказывает pH среды. Наиболее стабильны метилольные группы в нейтральной или слабощелочной среде, особенно при наличии свободного CH_2O . При $pH < 7$ происходит их конденсация.

Вторая стадия процесса – реакции конденсации метилольных групп. Реакции метилольных групп являются основными реакциями процессов конденсации. Можно выделить несколько типов реакций конденсации:

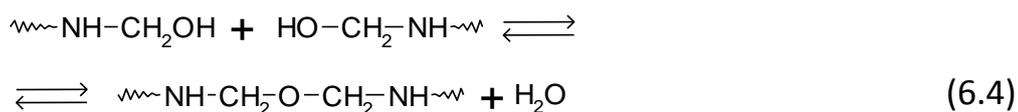
- конденсация метилольных групп с первой аминогруппой с образованием метиленовых связей:



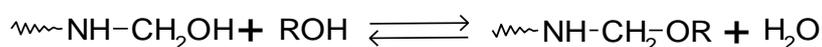
- конденсация метилольных групп во вторичной аминогруппой с образованием метиленовых связей:



- конденсация метиленовых групп друг с другом с образованием диметиленэфирных связей:

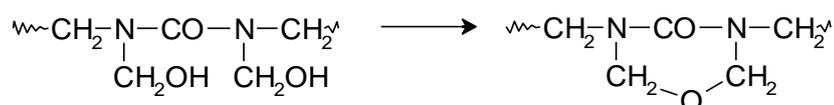


- возникновение алкилэфирных связей:

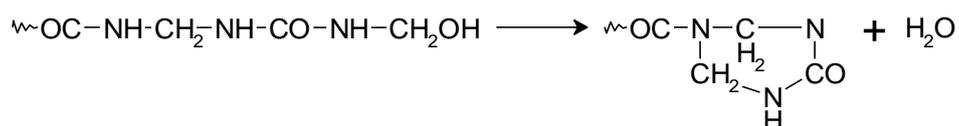


- внутримолекулярная конденсация метилольных групп:

а) друг с другом с образованием уроновых колец:



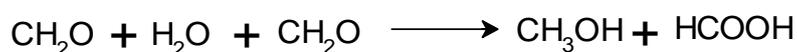
б) со вторичными аминогруппами с образованием концевых циклических группировок:



Для получения карбамидных смол важны прежде всего реакции 6.2, 6.3 и 6.4, направление и глубина протекания которых существенно зависит от pH реакционной среды.

При взаимодействии мочевины с формальдегидом в сильнощелочной среде (pH = 11...13) образуется монометилолмочевина (моногидрокарбамид, реакции 6.1), представляющая собой твердое бесцветное вещество с температурой плавления 111...113 °С, хорошо растворимое в воде, метаноле и этаноле и нерастворимое в эфире.

Побочными процессами при образовании монометилолмочевины является реакция Канниццаро-Тищенко:



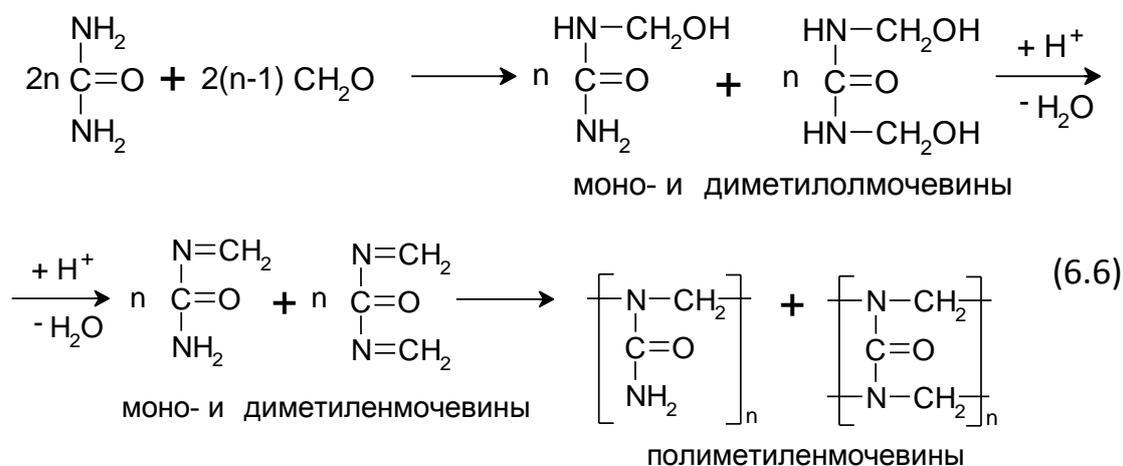
и окисление формальдегида кислородом воздуха:



За счет побочных реакций pH среды может снижаться, т.е. происходит «самораскисление» реакционной среды.

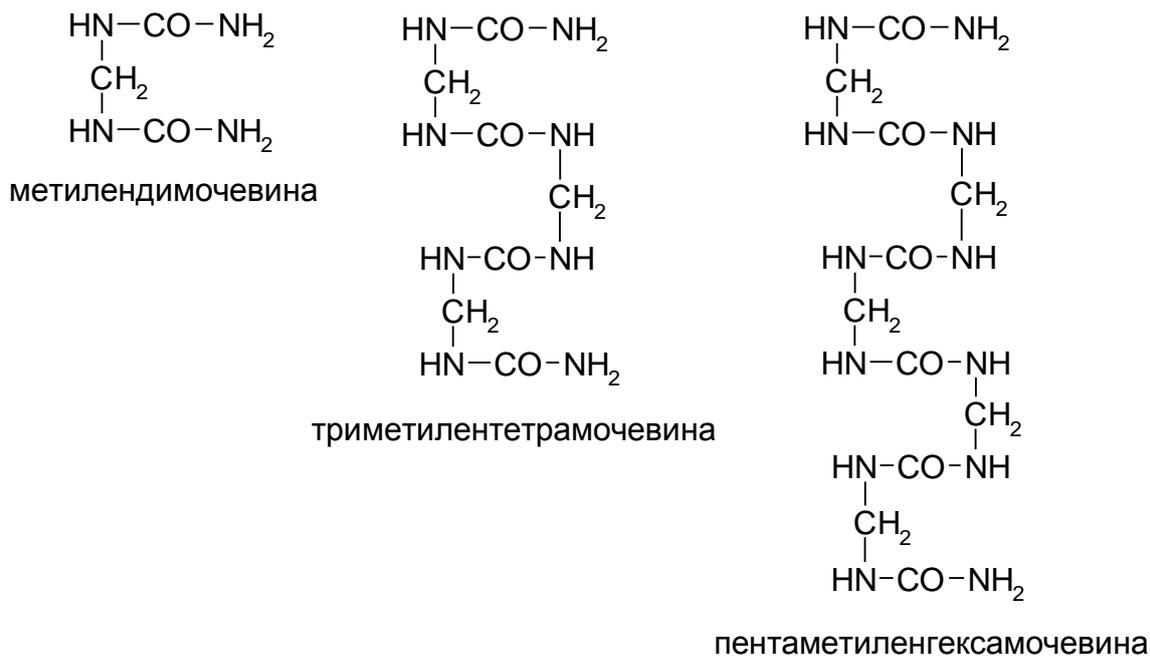
В нейтральной и слабощелочной средах (pH = 7...8) и умеренных температурах образуются моно- и диметилолмочевина. Диметилолмочевина – твердое бесцветное вещество, хорошо растворимое в воде (лучше монометилолмочевины). При 20...50°C и соотношении мочевины : формальдегид = 1 : 1 (моли) образуется практически монометилолмочевина. При молярном соотношении реагентов 1 : 2 и повышении температуры выше 50 °C к монометилолмочевине присоединяется еще один моль CH₂O и образуется диметилолмочевина.

В сильнокислых средах (pH = 1...3) взаимодействие мочевины с CH₂O сопровождается образованием нерастворимых порошкообразных полимеров аморфной структуры. Предполагается следующая схема их образования:

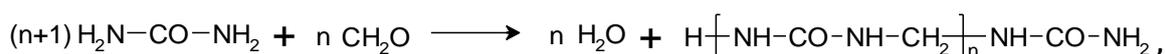


Моно- и диметилолмочевины в чистом виде не выделены, но при подкислении моно- и диметилолмочевин получены подобные продукты. Это очень важно учитывать, т.к. pH среды может произвольно понизиться за счет самораскисления (реакции 6.5 и 6.6).

В слабокислых средах (pH = 4...6,5) из мочевины и формальдегида при избытке мочевины образуются полиметиленполимочевины:



В общем виде схема их образования следующая:



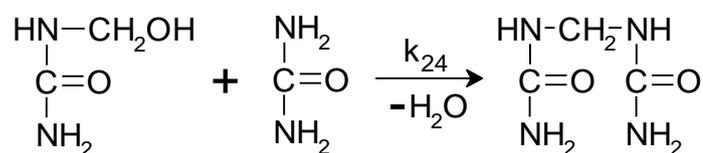
где $n = 1...5$. Практического интереса полиметиленполимочевины не представляют.

В слабокислой среде (pH = 4...6,5) из мочевины и формальдегида при избытке альдегида образуются низкомолекулярные смолы (олигомеры), строение и молекулярная масса которых определяются температурой, продолжительностью процесса и соотношением мочевины и формальдегида. При pH = 7 метилольные группы взаимодействуют с атомами водорода аминных групп, образуя метиленовые мостики

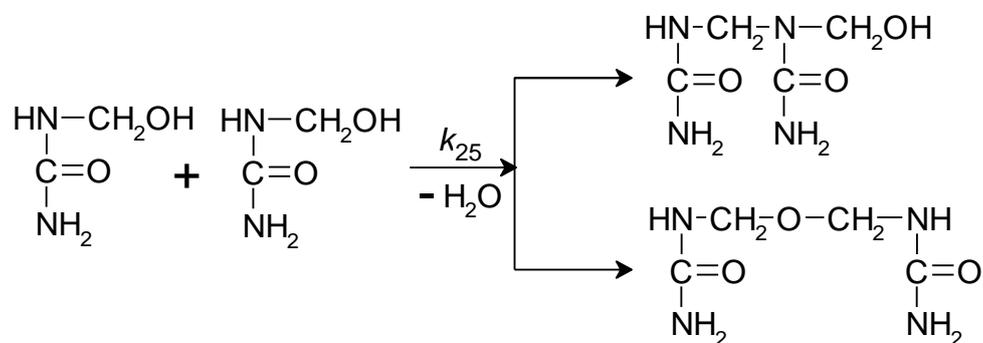
–NH–CH₂–NH–. Реакции образования метиленовых связей являются основными реакциями образования карбамидных смол. При pH < 4 возникают практически только эти связи, а при pH = 4...7 еще и диметиленэфирные.

Реакция образования метиленовых связей является бимолекулярной и катализируется кислотными ионами, например, H₃O⁺. По мере снижения pH скорость ее возрастает. Реакция конденсации обратима, образующиеся метиленмочевины могут в соответствующих условиях подвергаться гидролизу.

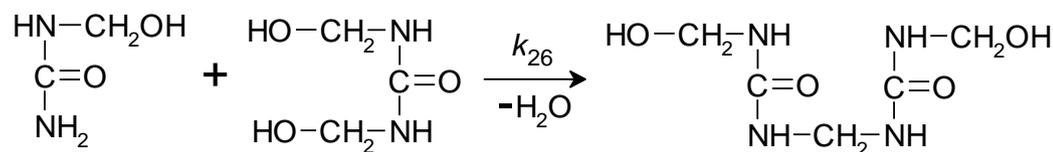
Существует несколько возможностей протекания стадии конденсации метилолмочевин (pH = 4; T = 35 °C):



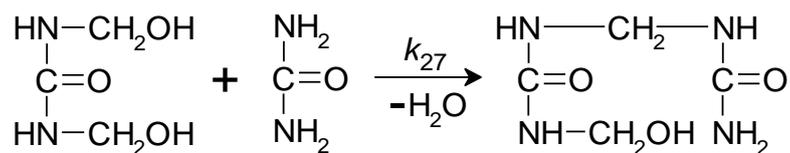
$$k_{24} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$$



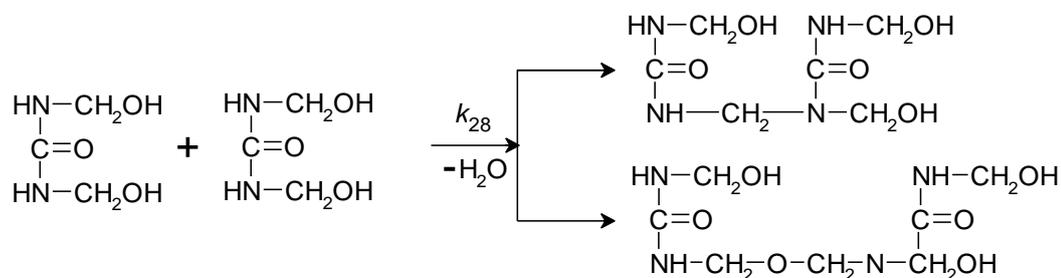
$$k_{25} = 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$$



$$k_{26} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$$



$$k_{27} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$$



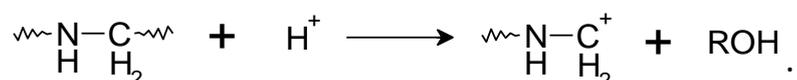
$$k_{28} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$$

Как следует из сравнения констант скоростей приведенных выше реакций, реакционная способность группы NH_2 монометилолмочевины в реакции конденсации вдвое меньше, чем в карбамиде, а реакционная способность метилольной группы в диметилолмочевине в 3 раза ниже, чем в монометилолмочевине. Исходя из этого, реакция конденсации в системе карбамид – формальдегид происходит с большой скоростью при низком мольном соотношении формальдегида и мочевины. Например, при соотношении 1 : 1 реакция происходит в 3 раза быстрее, чем при соотношении 2 : 1. Чтобы при более мольных соотношениях достигнуть той же степени поликонденсации, как при низких, следует продлить время поликонденсации, повысить температуру или снизить pH реакционной среды. Так, при $\text{pH} = 4,5$ скорость реакции присоединения и конденсации при 35°C одинаковы. При более низком pH скорее протекает процесс конденсации, при более высоком – процесс присоединения. При $\text{pH} > 7$ образование метиленовых связей не происходит.

Диметиленэфирные связи $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ образуются, главным образом, в нейтральной или щелочной среде, где скорость возникновения метиленовых связей практически равна нулю. Они воз-

никают также наряду с метиленовыми связями при pH = 4...7, особенно при достаточно больших мольных соотношениях CH₂O : карбамид.

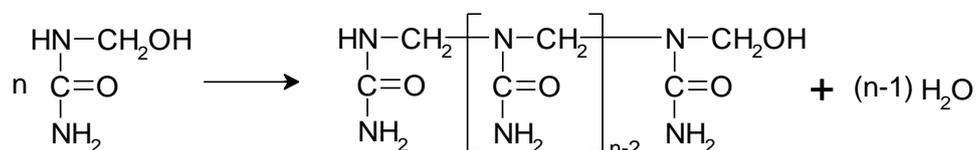
Метилольные группы метилолмочевины или карбамидной смолы могут конденсироваться со спиртами с образованием алкилольных связей –NH–CH₂–OR. Эта реакция протекает в кислой среде или сильнощелочной среде, а также в нейтральной в присутствии обезвоживающих средств. Чем выше температура реакции и больше концентрация спирта, тем выше степень этерификации. При нагревании в кислой среде алкоксиметиленовые связи подвергаются расщеплению и происходит поликонденсация с образованием связей между молекулами карбамида. Этому способствует удаление выделяющегося спирта:



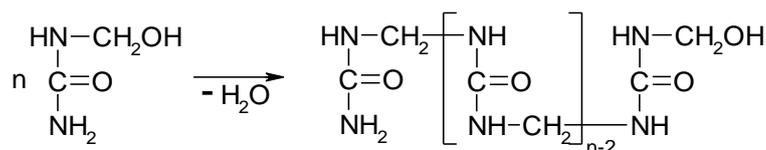
Ион карбония, стабилизированный мезомерически, может присоединить воду с образованием метилольной группы или непосредственно присоединиться к амино-, имино- или другой группе с активным протоном.

Уроновые кольца появляются в карбамидных смолах, главным образом, при высоких мольных соотношениях CH₂O и карбамида.

В результате реакций конденсации первичных продуктов взаимодействия мочевины с формальдегидом в слабокислых средах образуются олигомеры, строение которых может быть различным. Так, из нометилолмочевины образуются олигомеры линейного строения:

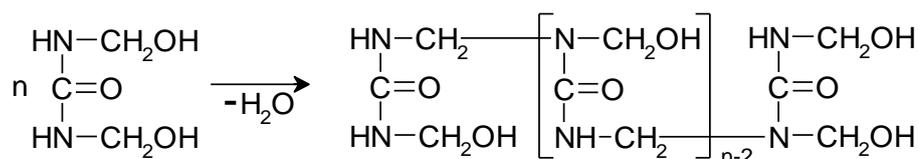


или

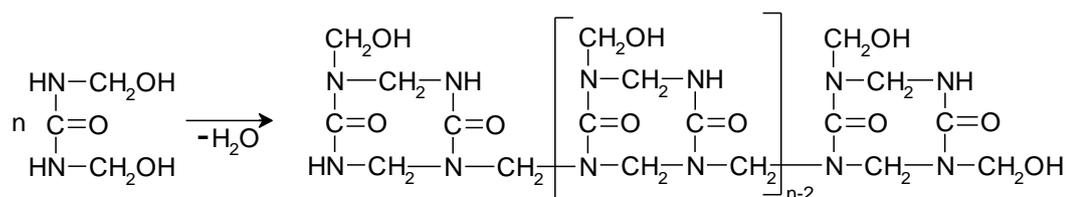


где $n > 5$.

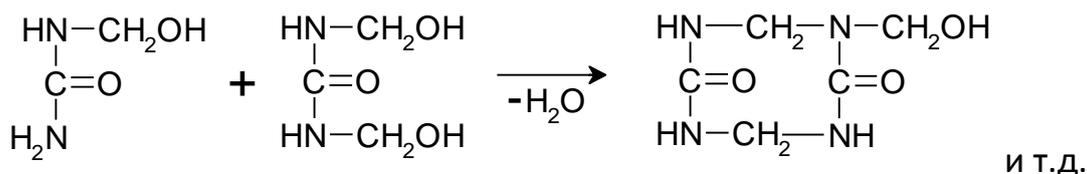
Из диметилолмочевины могут образоваться смолы как линейного строения:



так и циклоцепного строения:



Вступают в реакцию также моно- и диметилолмочевина друг с другом:



На основании изложенного выше следует помнить:

1. процесс конденсации мочевины с формальдегидом в значительной степени определяется значением pH среды;
2. pH среды в ходе процесса может самопроизвольно меняться, а потому требует пристального внимания на протяжении всего процесса;
3. в нейтральных и щелочных средах образуются лишь индивидуальные низкомолекулярные вещества;
4. для получения олигомерных продуктов целесообразны два пути: первый путь – проводить конденсацию мочевины с формальдегидом в слабокислой

среде при избытке альдегида; второй путь – проводить взаимодействие в две ступени, причем первую осуществить в нейтральной или слабощелочной среде, а вторую – в слабокислой;

5. основная особенность олигомеризации продуктов – способность переходить в неплавкое и нерастворимое состояние (отверждаться).

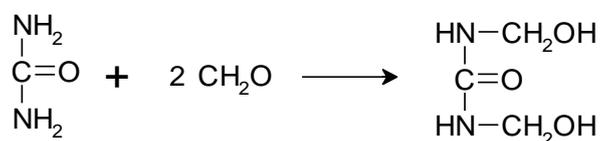
Отверждение карбамидных смол

В промышленности карбамидные смолы выпускают в разных товарных формах.

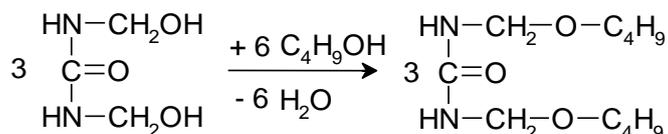
Если процесс взаимодействия карбамида с формальдегидом остановится на первой стадии, то реакционная масса будет содержать смесь метилольных производных карбамида, растворенных в воде. Такая товарная форма носит название – конденсационные растворы. Чаще взаимодействие проводят глубже, завершая его образованием продуктов поликонденсации, растворимых в воде. Эти продукты содержат полимерных цепи разного строения, что объясняется разнообразием путей протекания процессов, рассмотренных выше. Однако в большинстве случаев продукты поликонденсации представляют собой водные растворы, содержащие от 30 до 70 % продуктов поликонденсации карбамида с формальдегидом олигомерного характера с молекулярной массой около 700. Водные растворы являются самой востребованной на данный момент товарной формой карбамидных смол. В целях экономии затрат при транспортировке растворов потребителям представляется целесообразным получение твердых (сухих) карбамидных смол. Однако получение карбамидных смол в твердой форме не нашло практического применения в силу имеющихся объективных трудностей: во-первых, выделение карбосмол из растворов в твердом виде потребует значительных энергетических затрат (на создание вакуума и испарение воды), что безусловно отразится на себестоимости смол и, как следствие, на стоимости полимерных материалов из них; во-вторых, любое нагревание терморезистивной карбамидной смолы (даже в вакууме) может отрицательно сказаться на ее свойствах, наконец, в силу своей полярности карбамидные смолы гигроскопичны, а поэтому при хранении и транспортировке сухих смол влажность их измениться. Произво-

дят в промышленности также не растворимые в воде карбамидные смолы, но растворимые в органических растворителях и пригодные для приготовления лакокрасочных композиционных материалов. Изменение растворимости достигается путем модификации карбамидных смол в процессе их получения высшими спиртами, начиная с бутилового (метоксильные и эпоксильные производные карбосмол водорастворимы). Этот процесс проводят при избытке формальдегида в среде бутанола, являющегося одновременно и реагентом и растворителем (например, при соотношении карбамид : формальдегид : бутанол = 1 : 2 : 10), и его можно представить рядом последовательных реакций.

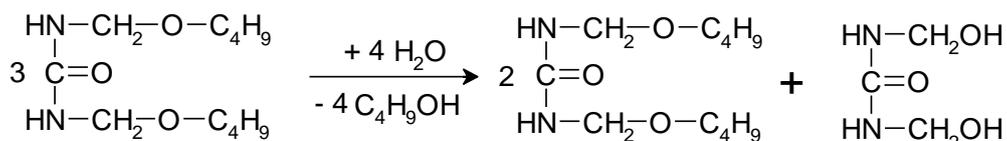
- образование в нейтральной среде диметилолмочевины



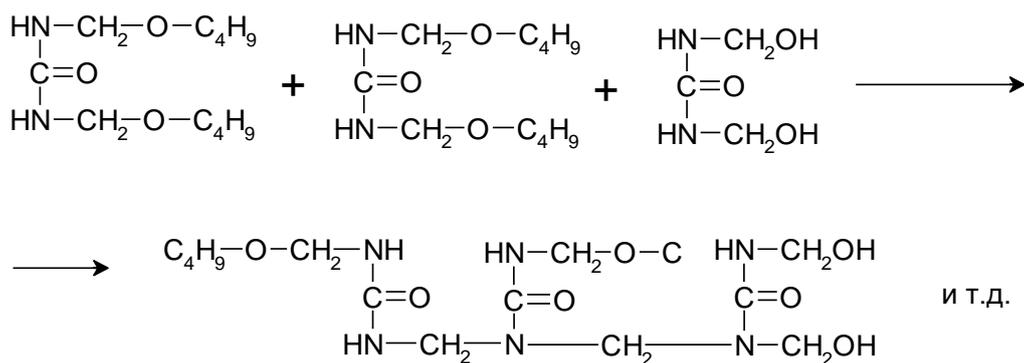
- эфиризация диметилолмочевины бутиловым спиртом с образованием диэфира



- дальнейший процесс поликонденсации при нагревании с слабокислой среде; при этом происходит частичное отщепление молекул спирта

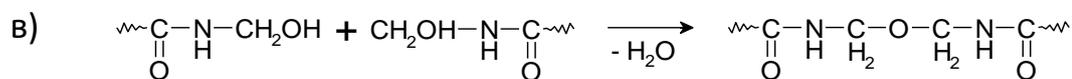
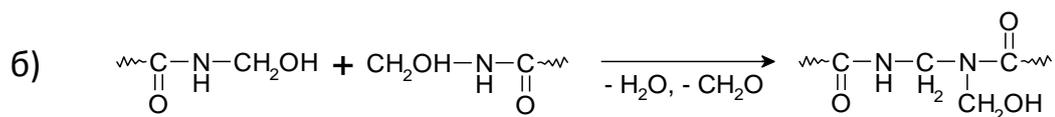
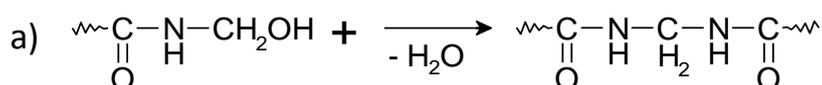


- за счет восстановления метилольных групп идет смолообразование

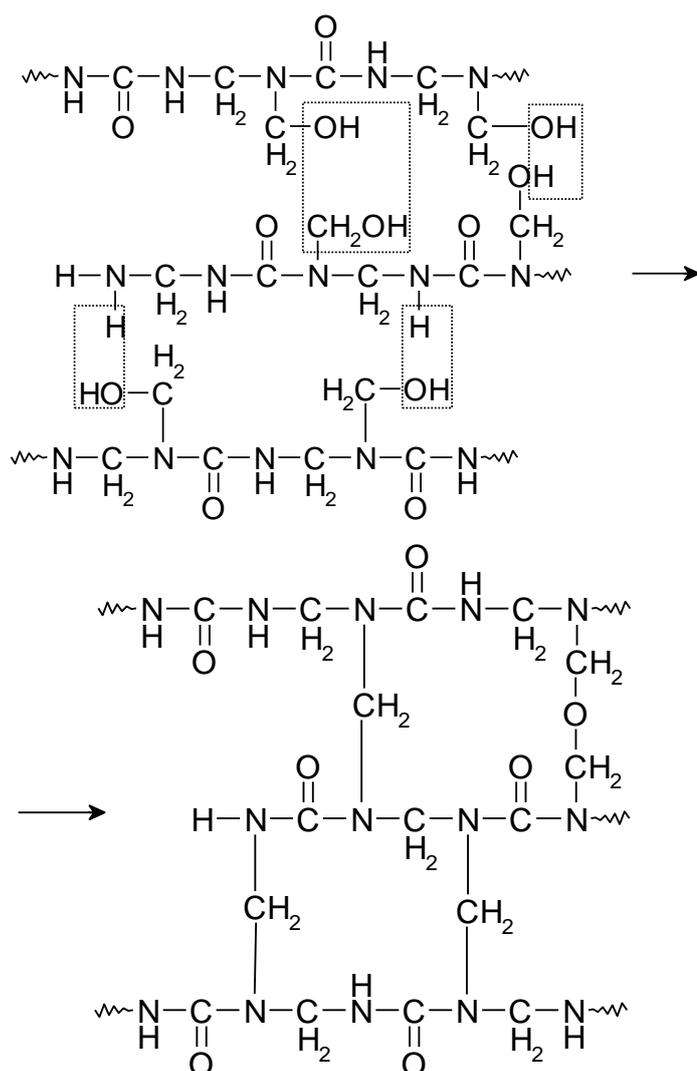


Любые твердые формы карбамидных смол не являются конечными продуктами потребления, они лишь полупродукт для получения различных полимерных материалов (пластических масс, клеящих материалов, пенопластов, лакокрасочных композиций, аппретирующих составов).

Применение и переработка полимерных материалов неизбежно сопровождаются переходом карбамидных олигомеров в пространственный полимер сшитой (сетчатой) структуры, т.е. отверждением. Сшивка молекул происходит в результате взаимодействия метилольных групп одной олигомерной цепи: с водородами первичных (а) или вторичных аминогрупп, а также с метилольными группами соседних связей (б); с образованием межцепных метиленовых (в) или диметиленэфирных связей (г).



Изменение структуры олигомерных цепей в процессе их отверждения можно представить следующей схемой:



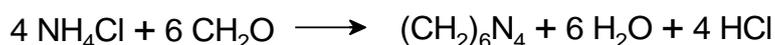
Скорость реакции межцепного взаимодействия, приводящих к отверждению, повышают температура и катализаторы кислотного характера.

Если не требуется повышенной водостойкости отвержденных материалов, с помощью кислотных катализаторов можно понизить температуру отверждения карбамидной смолы до 5...20 °С. Однако при низких температурах даже в присутствии значительных количеств катализатора не удастся получить водостойкие отвержденные продукты. Лучшая водостойкость достигается при отверждении выше 130 °С.

Катализаторами холодного отверждения мочевиноформальдегидных смол являются сильные минеральные кислоты (соляная, серная, фосфорная), эфиры серной кислоты (дибутилсульфат), ароматические

сульфокислоты (бензол-, толуол- и нафталинсульфокислоты), а при нагревании ускорить отверждение смол могут сильные органические кислоты (щавелевая, бензойная, лимонная и др.). использование кислот в качестве отвердителей не всегда удобно, особенно в быту, гораздо удобнее применять в качестве отвердителей кислые соли (хлориды магния, цинка или аммония, нитрат цинка), из которых наиболее практическое применение нашел хлорид аммония.

В растворах смол соли кислот реагируют со свободным формальдегидом, освобождая соответствующую сильную кислоту. Например,



Выделение кислоты приводит к снижению pH среды, обуславливающему ускорение межцепных реакций, рассмотренных выше, и как следствие, отверждение олигомера. Особенно быстро смола отверждается при $\text{pH} < 3,1$. Вводимое количество катализатора определяет жизнеспособность композиции.

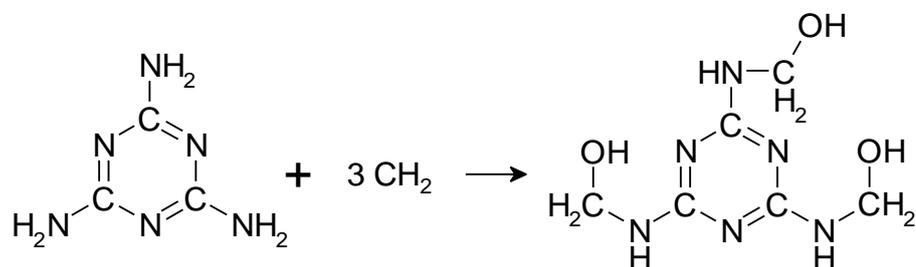
Отверждение смолы протекает через три стадии. В стадии А смола представляет собой вязкую жидкость легко растворимую в воде с температурой стеклования не ниже -5°C . В стадии Б смола представляет собой рыхлое, набухшее в воде студнеобразное тело, переходящее при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. В стадии В смола представляет собой твердое и плотное вещество, не растворимое и неплавкое. Переход смолы из стадии А в стадию Б сопровождается ухудшением растворимости в воде, низших спиртах и глицерине. При переходе смолы в стадию В происходит выделение воды и потеря растворимости. Однако даже отвержденная смола набухает в воде, спирте, формалине и глицерине, что свидетельствует о небольшом числе поперечных связей. В отличие от фенолоальдегидных мочевиноформальдегидные смолы прозрачны даже при содержании в них 10...15 % воды. Вода находится в полимере в диспергированном состоянии и постепенно испаряется из смолы даже при комнатной температуре, в результате чего происходит усадка и растрескивание материалов на основе карбамидных смол. Для ускорения этих недостатков в материалы на основе мочевиноформальдегидных олигомеров вводят либо наполнители гид-

рофильного характера, способные удерживать влагу (например, поливиниловый спирт, крахмал), либо повышающие их прочность (древесная мука, сульфитная целлюлоза и др.).

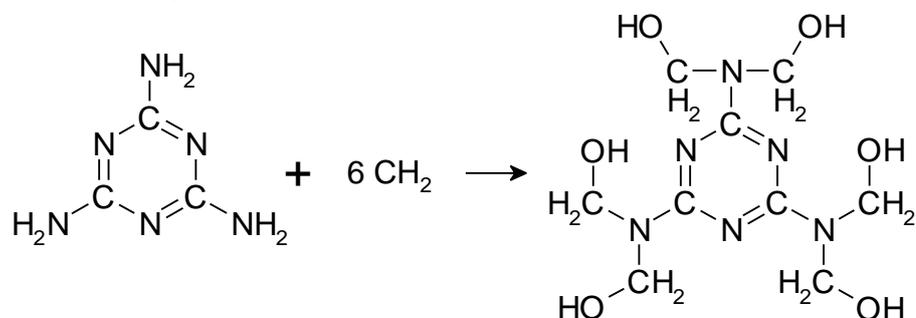
6.1.2. Особенности образования и отверждения меламиноформальдегидных смол

Меламиноформальдегидные смолы получают взаимодействием меламина с формальдегидом.

Исследователи исходят из того, что первичным актом взаимодействия исходных компонентов является образование метилольных производных меламина, которых по числу способных к замещению водородов в NH_2 -группах молекулы меламина может быть 6. Уже при температуре 40°C происходит энергичное присоединение формальдегида к меламину, ускоряющееся при увеличении температуры. Первые три молекулы формальдегида присоединяются быстро и с выделением тепла. Уже при температуре 40°C происходит энергичное присоединение формальдегида к меламину, ускоряющееся при увеличении температуры:



Следующие метилольные группы присоединяются труднее. При большом избытке формальдегида (около 12 молей) и температуре 80°C может быть получен гексаметилолмеламин:



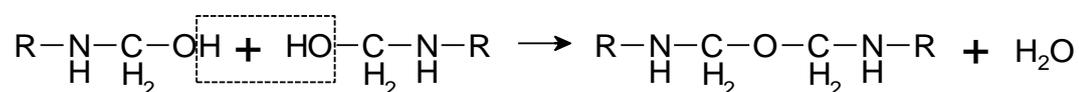
Метилольные производные меламина кристаллические вещества, не имеющие определенной температуры плавления. Они лучше растворимы в щелочной среде, чем в нейтральной и кислой, в водных растворах наиболее устойчивы при pH = 7...8. Метилолмеламины трудно-растворимы в холодной воде и хорошо – в горячей.

Температура не только ускоряет присоединение формальдегида к меламину, но и влияет на растворимость меламина и метилольных производных меламина в воде: до 60 °С процесс гетерофазен, поэтому поликонденсацию меламина с формальдегидом ведут при температуре выше 60 °С.

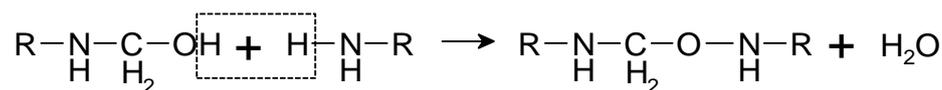
При нагревании метилольные производные меламина вступают в конденсацию друг с другом с образованием смолы.

Взаимодействие метилольных производных меламина возможно по нескольким направлениям (подобно метильным производным карбамида):

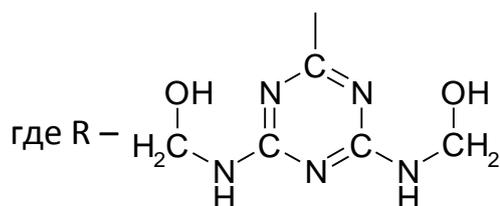
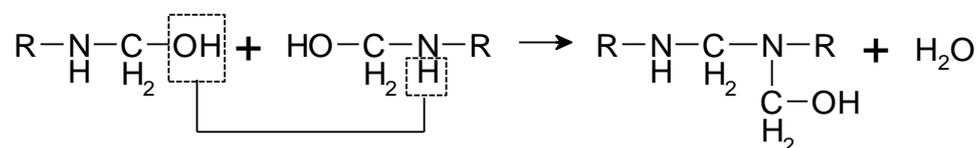
- взаимодействие метилольных групп друг с другом с образованием диметиленэфирных связей:



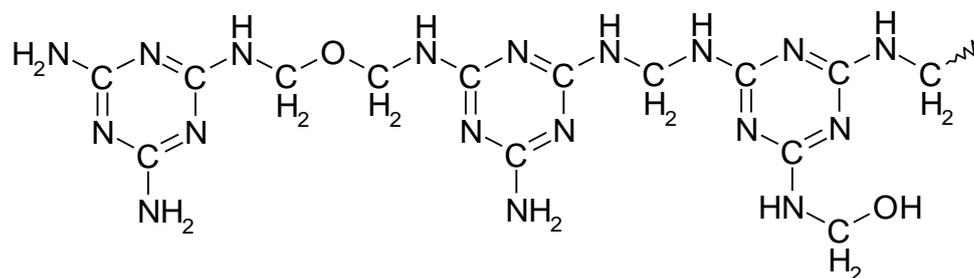
- взаимодействие метилольных групп с первичными аминогруппами с образованием метиленовых связей:



- взаимодействие метилольных групп со вторичными аминогруппами с образованием метиленовых связей:



Строение меламинаформальдегидной смолы можно представить следующим образом:



Исследователи утверждают, что триазиновые кольца меламина соединяются в олигомерной цепи преимущественно метилэнэфирными мостиками и реже метиленовыми. Вследствие большого числа реакционных центров в молекуле меламина меламинаформальдегидные смолы имеют более разветвленное строение, а в отвержденном состоянии содержат более частые сшивки, чем мочевиноформальдегидные. Этим и объясняется их повышенная теплостойкость и водостойкость, твердость, блекс и другие свойства.

Меламинаформальдегидные смолы получают подобно карбамидным, как периодическим, так и непрерывным способами при мольном соотношении меламина : формальдегид = 1 : 2,2...3.

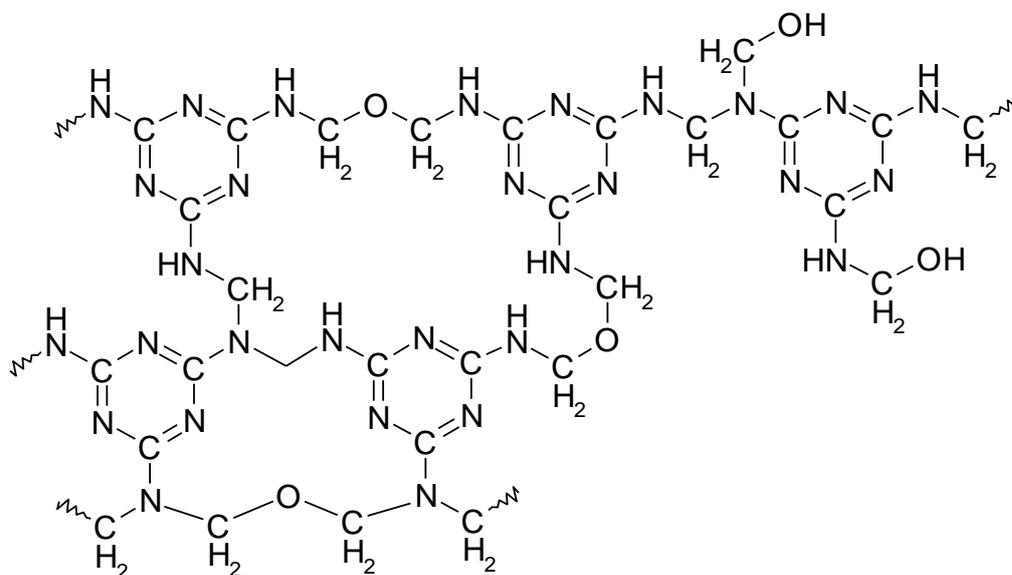
Первую стадию – синтез метилолмеламинов – ведут при $\text{pH} = 8...8,5$ и температуре $70...90\text{ }^\circ\text{C}$, а вторую стадию – синтез водорастворимого олигомера – при такой же температуре и $\text{pH} = 5...6$, контролируя процесс по водному числу (как правило, до водного числа $5...10$).

Водное число – количество мг воды, израсходованное на титрованием 1 мл реакционного раствора до четкого помутнения.

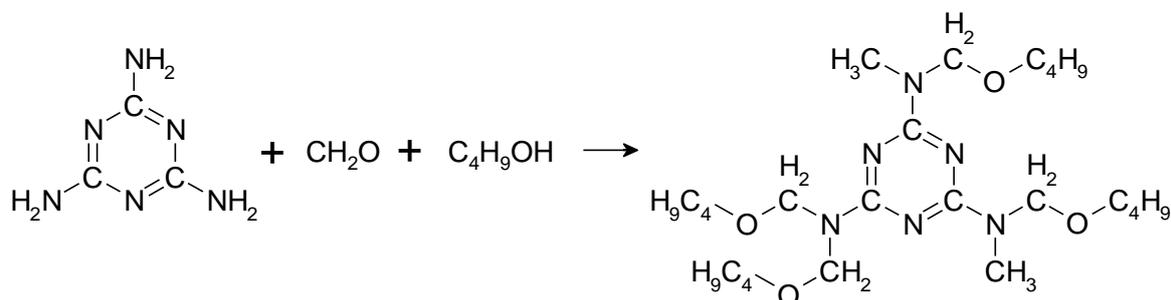
При хранении меламинаформальдегидных олигомеров вязкость их увеличивается вплоть до превращения раствора в гелеобразное состояние, характеризующееся наличием поперечных связей в структуре смолы. Для предотвращения этих процессов при хранении и транспортировке смол pH растворов смолы поддерживают на уровне $9...9,5$.

Длительное хранение смолы, снижение pH до 3 (за счет самораскисления или добавления катализаторов, описанных ранее для карбосмол), а также повышение температуры (выше $130...150\text{ }^\circ\text{C}$) ускоряют от-

верждение смолы, сопровождающееся образованием продуктов сетчатой структуры, например:



Получают также меламиноформальдегидные смолы модифицированные бутанолом. Образование таких смол можно представить схемой:

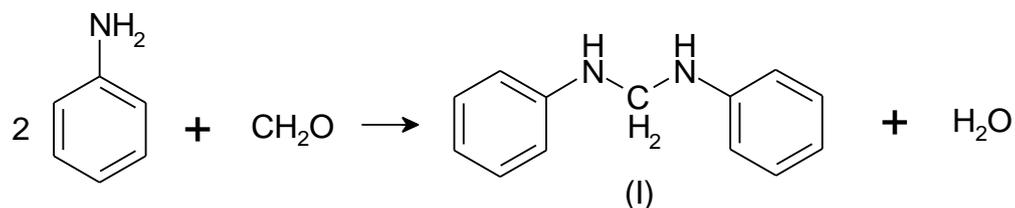


6.1.3. Особенности взаимодействия анилина с формальдегидом

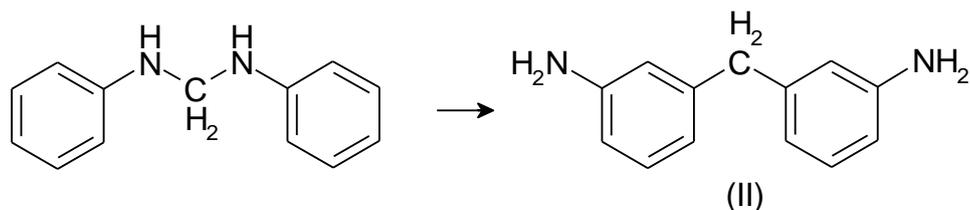
При взаимодействии анилина с формальдегидом в зависимости от pH среды и соотношения компонентов образуются продукты с различной структурой и различными свойствами. Некоторые продукты взаимодействия олигомерного характера обладают ценным комплексом свойств, а потому представляют практический интерес.

При взаимодействии формальдегида с анилином в слабощелочной, нейтральной и слабокислой средах и соотношении меньше, чем 1 : 1 (при недостатке формальдегида), образуются растворимые (не-

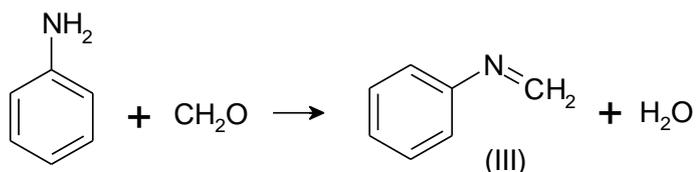
смолообразные) низкомолекулярные продукты, состоящие из метиленадифениламина (I):



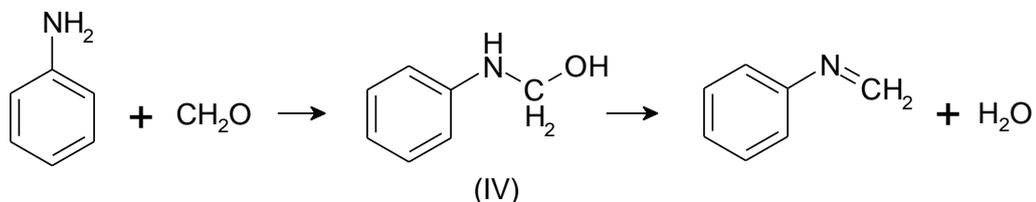
который перегруппировывается в диаминодифенилметан (II):



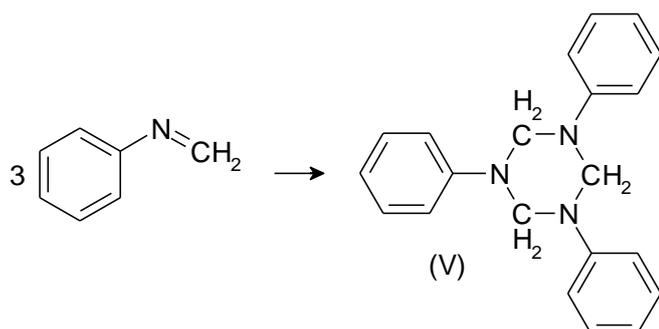
При взаимодействии анилина с формальдегидом в нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах и соотношении 1 : 1 образуется метиленаанилин (III):



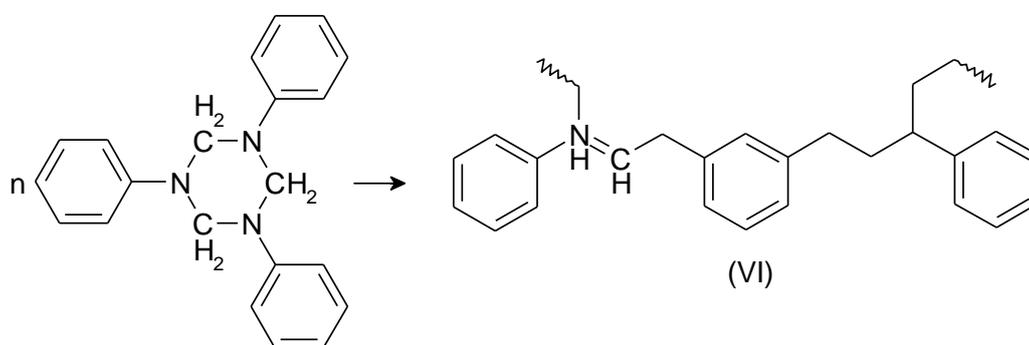
Образование метиленаанилина, вероятно, происходит через образованием метилоланилина (IV):



Метиленаанилин, а также метилоланилин в чистом виде не выделены. Получающиеся в результате взаимодействия белый кристаллический порошок с температурой плавления 143 °С представляет собой тример метиленаанилина, которому приписывают гетероциклическое строение, известный под названием ангидроформальдегиданилин (V):



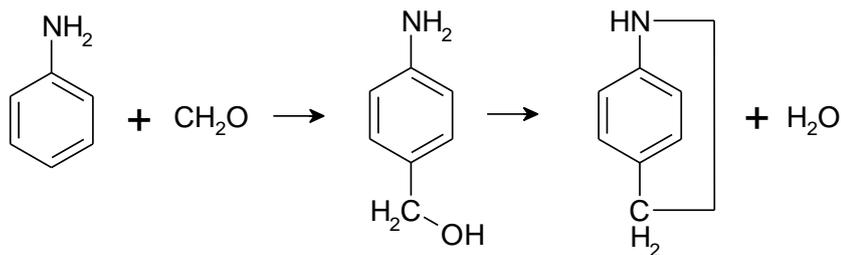
При нагревании ангидроформальдегиданилина в кислой среде образуется смола желто-красного цвета (VI), являющаяся полимером метилениланилина:



Эта смола имеет температуру каплепадения 75...80 °С и хорошо растворяется в смеси спирта с бензолом. Смола напоминает новолачную фенолоальдегидную смолу, но менее полярна, обладает высокими диэлектрическими свойствами и щелочестойкостью. Однако вследствие хрупкости и низкой температуры плавления аниноформальдегидные смолы типа полиметилениланилина практического применения не нашли.

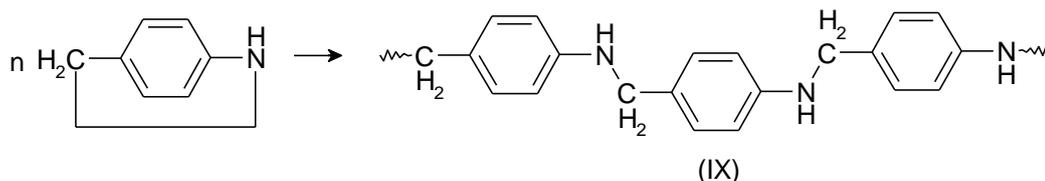
При реакции анилина с избытком формальдегида (около 1,5 моля на 1 моль анилина) в сильноокислой среде (рН < 4) образуются аниноформальдегидные смолы (IX) линейного строения, обладающие высокой температурой размягчения, прочностью и способностью к своеобразному процессу отверждения, напоминающему переход резолов в резиты.

Взаимодействие анилина с формальдегидом в сильноокислой среде происходит через промежуточное образование п-аминобензилового спирта (VII), переходящего в ангидроаминобензиловый спирт (VIII):



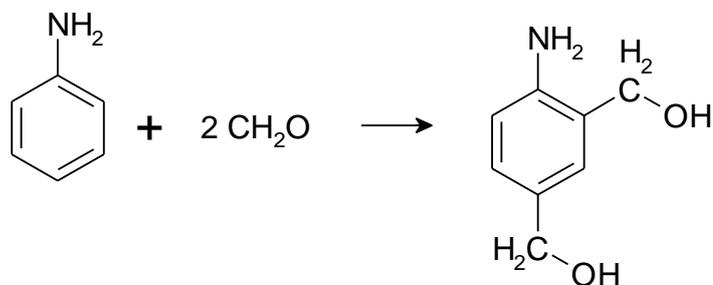
(VII, Тпл. = 65 °С) (VIII, Тпл. = 214...216 °С)

При нагревании ангидроаминобензиловый спирт образует линейный полимер (IX) следующей структуры:

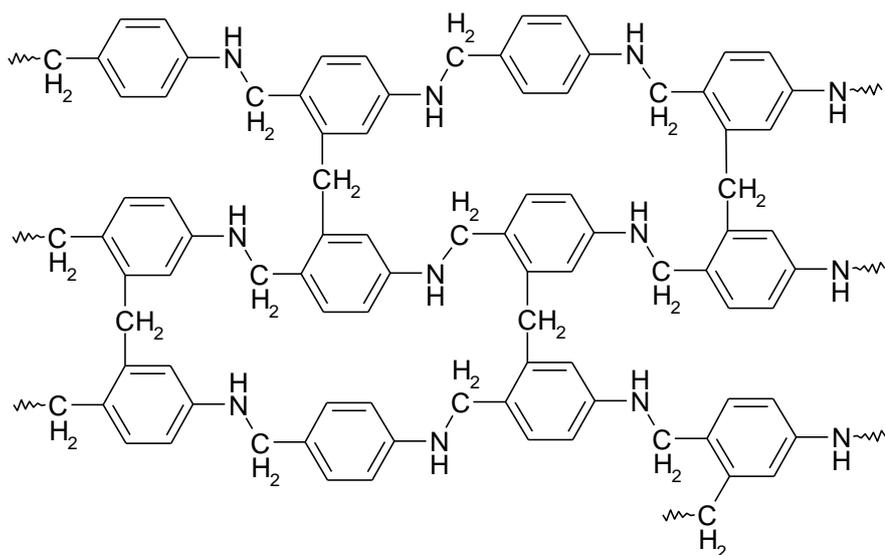


Линейный полимер получается в результате присоединения метиленовых групп к NH-группам, что определяет основную неразветвленную группировку $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ и положение бензольных колец в основной полимерной цепи.

При избытке формальдегида 2 и более моля на 1 моль анилина в сильноокислой среде формальдегид реагирует с водородами бензольного кольца, образуя метиленовые группы не только в *п*-, но и в *о*-положении:

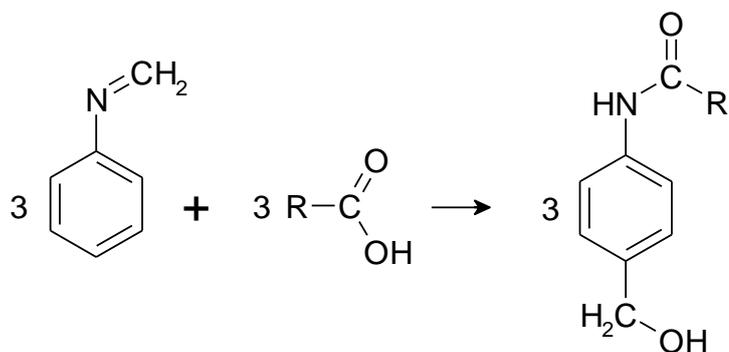


Наличие небольшого количества диметиленовых производных приводит к «сшивке» линейных цепей с образованием полимера пространственной структуры:



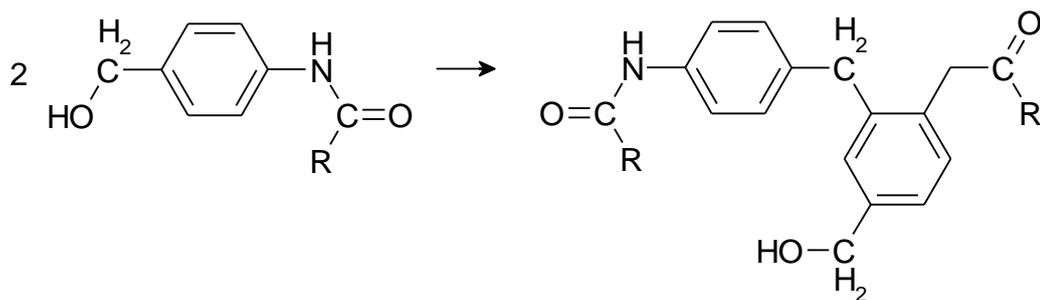
Эти полимеры неплавки и нерастворимы, способные однако размягчаться.

Интересными свойствами обладают аниноформальдегидные смолы, получаемые поликонденсацией с формальдегидом анилидов ненасыщенных и насыщенных кислот. Для практического осуществления процесса можно исходить из ангидроформальдегиданилина (V), который конденсируют с жирными кислотами при 230...240 °С, или проводят взаимодействие с жирными кислотами метиленамина (III), что можно представить следующим уравнением:



где R – радикал жирной кислоты.

Метиленамин присоединяет жирную кислоту по месту аминогруппы, а метиленовая группа мигрирует в пара-положение, образуя п-метилольное производное, способное к дальнейшим процессам конденсации по схеме:



В результате поликонденсации твердые эластичные и гибкие полимеры, способные переходить в неплавкое отвержденное состояние при участии С=С-связей жирных кислот. Эластичность и гибкость смол объясняется введением в их структуру радикалов жирных кислот. Такие смолы отличаются также высокими диэлектрическими свойствами и водостойкостью. Лаки на основе этих смол не нуждаются в пластификаторах, т. к. наличие радикала жирной кислоты обуславливает «внутреннюю» пластификацию, и как следствие, гибкость и эластичность планки. Смолы с высоким содержанием жирных кислот растворимы в бензоле, уайт-спирите, дихлорэтано и других неполярных растворителях. Они пригодны в качестве пленкообразующей основы для электроизоляционных лаков, а также в качестве связующего для производства гибких слоистых пластиков электротехнического назначения.

6.2. Получение аминокальдегидных смол и полимерных материалов на их основе в лабораторных условиях

6.2.1. Получение аминокальдегидных связующих и пластических масс на их основе

В табл. 60 приведены рецепты для получения аминокальдегидных связующих.

Методики проведения синтеза смол

Согласно рецептов 1 и 2 формалин загружают в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, нагревают до 30...35 °С, при перемешивании загружают водных раствор уротропина по универсальному индикатору. При достижении значения рН 7,4...7,5 постепенно вводят в раствор карбамид, поддерживая температуру смеси в пределах 30...35 °С. После рас-

творения карбамида рН реакционной смеси возрастает. При необходимости поддержания начального значения рН среды в заданных пределах по окончании растворения карбамида добавляют щавелевую кислоту в виде 20 %-го раствора и продолжают реакцию до достижения заданного конечного значения рН среды: 6,8...7,4 – в рецепте 1 и 5,5...6,0 – в рецепте 2. Далее полученных раствор охлаждают до комнатной температуры и применяют для получения прессматериалов.

Повышение температуры во время конденсации выше 35 °С может вызвать экзотермическую реакцию и образование твердых нерастворимых продуктов (гель). Последние также могут образовываться при длительном хранении полученного конденсационного раствора даже при комнатной температуре за счет снижения содержания в нем свободного формальдегида (играет роль стабилизатор) и снижения рН до 5,2...5,5 вследствие протекания реакции Канниццаро и образования кислот.

Связующее для слоистого пластика можно получить по *рецепту 8* согласно следующей методики.

В трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и мешалкой, вносят формалин, карбамид и аммиачную воду. Содержимое колбы нагревают на глицериновой бане (или кремнеорганической жидкости № 5) до 110...120 °С и кипятят 2 ч. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, определяют рН, значение которого должно быть в пределах 7,3...7,5. Если рН < 7,3, смесь подщелачивают 10 %-ым раствором соды и переливают в колбу для перегонки в вакууме. Обезвоживание реакционной массы производят в вакууме 600...700 мм рт. ст. при 50...55 °С до отгона 25 мл воды.

Таблица 60

Рецепты для получения аминоальдегидных связующих

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид, моль	Нейтрализующий агент	Стабилизатор рН среды	Значение рН среды		Температура, °С	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1.	Мочевина, 1	1,5	Уротропин (20...30 %-ый раствор), 7...9 % от мочевины	Щавелевая кислота (15...20 %-ый раствор), 0,5...0,8 % от мочевины	7,5...8	6,8...7,4	30...35	20
2.	Мочевина, 1	1,75	Уротропин (20...30 %-ый раствор), 5...7 % от мочевины	Щавелевая кислота (20 %-ый раствор), 0,5 % от мочевины	7,4...8,2	5,5...6,0	30...35	20
3.	Меламин, 1	3,0	Едкий натр (NaOH) (10 %-ый раствор)	–	7...7,5	–	Кипение (40 мин)	20
4.	Мочевина, 1; Меламин, 0,2	2,1	Уротропин, 8,5 г	Моноурейд фталевой кислоты, 2 г	8	–	70	20
5.	Мочевина, 1; Меламин, 0,5	3,0	Уротропин, 13 г	Моноурейд фталевой кислоты, 2,8 г	8	–	70	20
6.	Меламин, 1	2,2...3,0	Na ₂ CO ₃ (10 %-ый раствор)	Едкий натр (10 %-ый раствор)	8...8,5	5,5...6,5	90...95 (40...60 мин)	70...75 (35...45 мин)
7.	Анилин, 1	1,5...2	Соляная кислота (ρ=1,19 г/см ³) NH ₄ OH	Едкий натр (25 %-ый раствор)	< 4	7	30...40	20
8.	Мочевина, 0,5	1,45	(25 %-ый раствор), 7 % от мочевины	10 %-ый раствор Na ₂ CO ₃	7,0...8,0	7,3...8,0	110...120	20

После охлаждения добавляют 2,5 г натриевой соли хлоруксусной кислоты (получается нейтрализацией хлоруксусной кислоты сухим натром) или хлорацетамида, растворенного в небольшом количестве воды. Раствор фильтруют и оставляют на хранение для дальнейшей обработки. Вязкость раствора должна быть 15...20 спз, содержание сухого остатка – 50...55 %.

Сухой остаток определяют при 110 °С в отличие от фенолоформальдегидных полимеров, где определение производится при 150 °С, т.к. мочевино-формальдегидные полимеры при более высоких температурах разлагаются.

Согласно *рецепта 3* в колбу загружают формалин и при перемешивании раствор NaOH до pH = 7...7,5. Затем вводят измельченный меламин, нагревают смесь при кипении 40 мин. Поликонденсацию заканчивают, когда разбавление пробы реакционной смеси равным объемом воды будет вызывать выпадение осадка. Полученный раствор охлаждают и применяют для получения пресскомпозиции.

Согласно *рецептов 4 и 5* в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании добавляют уротропин, доводя pH до 8. Затем загружают измельченную мочевины и меламин и при перемешивании нагревают смесь при 70 °С в течение 50...60 мин. Через 30 мин после достижения температуры 70 °С в колбу вводят моноуреид фталевой кислоты. По окончании конденсации раствор смолы охлаждают и применяют для получения пресскомпозиции.

Моноуреид фталевой кислоты катализирует отверждение смолы лишь при прессовании. Получают моноуреид сплавлением эквимольных количеств фталевого ангидрида и мочевины. Тщательно перемешанную смесь компонентов постепенно (во избежание сублимации ангидрида) нагревают до 140 °С и выдерживают при этой температуре до затвердевания.

Согласно *рецепта 6* в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают формалин и нейтрализуют его 10 %-ым раствором Na₂CO₃ до pH = 8...8,5, далее загружают измельченный меламин и при температуре 70 °С происходит синтез метилолмеламинов. Посте-

пенно температуру повышают до 90 °С, за счет самораскисления рН среды снижается до 5...6. При этих условиях поликонденсацию ведут с образованием водорастворимого олигомера, контролируя завершенность процесса по водному числу, до водного числа 5...10. Водное число – это количество мг воды, израсходованное на титрование 1 мл реакционного раствора до помутнения. Полученный раствор смолы охлаждают до 60 °С и используют до получения прессматериалов. Для стабилизации смолы на период ее хранения ее стабилизируют 25 %-ым раствором NaOH до 9...9,5.

Согласно рецепта 7 в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают анилин, при перемешивании и охлаждении медленно вносят соляную кислоту ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$) в соотношении анилин : HCl = 1 : 1 (моли). Для снижения теплового эффекта и растворения получившейся соли в колбу вводят воду. После тщательного перемешивания при температуре 30...40 °С медленно загружают формалин (1,5 моль CH_2O на 1 моль анилина). После загрузки формалина при перемешивании и температуре 30...40 °С реакцию продолжают 60...90 мин. По окончании реакции смолу нейтрализуют 25 %-ым раствором NaOH. Смола выделяется в виде дисперсного порошка. Смолу отфильтровывают и тщательно промывают водой от NaCl (до отрицательной реакции на Cl-ионы в помощьью AgNO_3). Далее смолу измельчают и сушат при 60...70 °С в вакууме (остаточное давление 60...160 мм рт. ст.).

Смолу далее используют для изготовления полимерных материалов.

Получение пресспорошков на основе аминокальдегидных связующих

Для получения порошкообразных пластмасс можно использовать связующие, полученные по рецептам 1...6 табл. 61.

В состав пресспорошка входит аминокальдегидная смола, наполнитель, пигменты и красители, смазочные вещества и катализаторы от-

верждения. Процесс получения пресспорошков включает следующие стадии:

- подготовка компонентов;
- дозировка компонентов в соответствии с рецептом прессматериала;
- смешение и пропитка компонентов связующим;
- сушка композиции;
- измельчение, стандартизация материала.

В табл. 61 приведены рецепты для получения пресспорошков на основе аминокальдегидных связующих.

Методика приготовления пресспорошков

Все твердые компоненты, входящие в состав прессматериала, тщательно измельчают в фарфоровой ступке, а связующее доводят разбавлением до заданного содержания сухого остатка. В фарфоровой чашке в соответствии с рецептом смешивают навеску связующего со смазывающим веществом и красителем. Туда же при перемешивании порциями загружают наполнитель до получения однородно пропитанной композиции. Сушку сырой композиции проводят при атмосферном давлении и температуре 75...105 °С в течение 2...3 ч до образования хрупкой при охлаждении композиции. Высушенный материал измельчают в фарфоровой ступке и изучают свойства.

Анализ пресспорошка на влажность

Навеску пресспорошка 1,0 г помещают в термостат и нагревают в течение 30 мин при 105 °С. Потеря в весе не должна быть больше 5 %. Расчет влажности w ведут по формуле:

$$w = \frac{b - a}{b} \cdot 100,$$

где a – вес порошка после сушки, г; b – вес порошка до сушки, г.

Таблица 61

Рецепты для получения пресспорошков из аминокальдегидных связующих

Номер рецепта	Основные компоненты пресскомпозиции					
	Связующее	Наполнитель	Смазка	Краситель, пигмент	Другие добавки	
1	2	3	4	5	6	
1.	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 59, 23 г (30 % сухого остатка)	Древесная мука хвойных пород, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель красный, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5 % от сухого остатка конденсационного раствора	
2.	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 59, 23 г (30 % сухого остатка)	Древесная мука лиственных пород, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель зеленый, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5 % от сухого остатка конденсационного раствора	
3.	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 59, 23 г (30 % сухого остатка)	Пищевая мука, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель синий, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5 % от сухого остатка конденсационного раствора	
4.	Конденсационный раствор по рецепту 2, табл. 59, 23 г (30 % сухого остатка)	Мука репейника, 5,75 г	Олеиновая кислота, 0,46 г	Краситель оранжевый, 0,23 г	Na-КМЦ, 0,5 % от сухого остатка конденсационного раствора	
5. *	Карбамидная смола по рецепту 4 и 5, табл. 59, 100 в. ч.	Сульфитная целлюлоза, 65...72 г	Стеарат цинка, 1,0 г	Краситель, 2,0 г	–	
6.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Слюдяная мука, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора	
7.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Тальк, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора	
8.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Мука репейника, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Олеиновая кислота, 0,08 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора	

Окончание табл. 60

1	2	3	4	5	6
9.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Пищевая мука, 6,8 г	ОП-7, 0,5 г; Стеарат кальция, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора
10.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Мука репейника, 3,4 г; Пищевая мука, 3,4 г	ОП-7, 0,5 г; Силоксановая жидкость, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора
11.	Конденсационный раствор по рецепту 1, табл. 59, 9,48 г (41,2 % сухого остатка)	Пищевая мука, 3,4 г; Тальк – 3,4 г	ОП-7, 0,5 г; Силоксановая жидкость, 0,07 г	Краситель, 0,1 г	ПВС – 1,0 % от сухого остатка конденсационного раствора
12.	Смола по рецепту 3, табл. 59, 100 г (меламина в смоле)	Сульфитная целлюлоза, 60...75 г	Стеарат цинка, 0,8...1,2 г	Краситель, 0,8...1,2 г	–
13.	Смола по рецепту 3, табл. 59, 100 в. ч. (меламина в смоле)	Слюдяная мука, кварцевая мука или порошкообразный асбест, 120...150 г	Стеарат цинка, 0,8...1,2 г	Краситель, 0,8...1,2 г	–
14.	Смола по рецепту 6, табл. 59, 100 г (меламина в смоле)	Асбест порошок., 60 г; Сульфитная целлюлоза, 60 в. ч.	Стеарат цинка, 1,2 г	Краситель, 1,0 г	Кремнийорганическая жидкость, 0,5 г
15.	Смола по рецепту 6, табл. 59, 100 г (меламина в смоле)	Тальк, 100 г	Стеарат цинка, 1,0 г	Краситель, 1,0 г	–

Примечание: Na-КМЦ – натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; ПВС – поливиниловый спирт; * – загрузка связующего указана в расчете на сухой остаток

Способность пресспорошка к переработке

Из полученной пресскомпозиции методом прессования изготавливают таблетки диаметром 50 мм и толщиной 5 мм. Исходя из объема таблетки и плотности материала определяют навеску прессматериала. Плотность прессматериала с мочевино-формальдегидной смолой в качестве связующего и с органическим наполнителем принимают равной 1,35...1,45, а с меламино-формальдегидной смолой – 1,45...1,55 г/см³. Прессуют таблетки при 150...160 °С и удельном давлении 250...350 кгс/см². Выдержка при прессовании материала из мочевино-формальдегидной смолы составляет 60...90 сек на 1 мм толщины образца, а из меламино-формальдегидной смолы – 40...60 сек. После смыкания прессформы делают одну-две подпрессовки.

Если нет возможности изготовления таблетки или другого образца из прессматериала прессованием, то в способности к прессованию материала можно убедиться, проверив способность материала к размягчению.

Изготовление слоистых пластиков из amino-альдегидных связующих

Аминоальдегидные связующие используются для получения пластмасс не только с порошкообразными наполнителями, рассмотренных выше, но и с местовыми. Слоистые пластики имеют красивый внешний вид, легко окрашиваются, обладают хорошей прочностью, их можно мыть водой с мылом.

В качестве наполнителей чаще всего используются хлопчатобумажные ткани и бумага, но на основе меламино-формальдегидных и смешанных карбамидо-меламино-формальдегидных связующих применяют также стеклянные ткани и березовый шпон, асбестовую ткань.

Слоистые пластики из аминоальдегидных связующих находят широкое применение не только в быту в качестве отделочных материалов для мебели и стен, но и в различных областях техники благодаря их высокой прочности в сочетании с тепло- и дугостойкостью.

Методики изготовления слоистых пластиков из аминокальдегидных связующих

В качестве связующих можно использовать олигомеры, полученные по рецептам 4...8 табл. 59. Общие требования, которые должны быть выдержаны на стадии подготовки компонентов по отношению ко всем связующим – содержание сухого остатка – 50...55 % и вязкость пропитывающего раствора должна быть 15...20 спз.

Определение сухого остатка в связующем

Навеску связующего 1...2 г помещают во взвешенный бюкс и высушивают при 100 °С в термостате до постоянного веса с точностью до второго знака после запятой. Затем бюкс с навеской озлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание сухого остатка y рассчитывают по следующей формуле:

$$y = \frac{a \cdot 100}{b},$$

где a – вес остатка после сушки, г; b – вес исходного связующего, г.

Что касается подготовки листовых наполнителей, то их нарезают по формату в зависимости от требуемых размеров листа слоистого пластика.

Далее приступают к пропитке наполнителя. В пропитанной бумаге содержание полимера должно быть 48...55 %, содержание влаги – 4...5 %. Если при однократной пропитке не достигается нужное содержание полимера, то сушку пропитанной бумаги производят при 110 °С 10 мин. При повторных пропитках сушку проводят в течение 5 мин. В любом случае после последней пропитки сушку производят при 110 °С до достижения требуемой влажности, для чего ведется контроль на отобранном листе бумаги.

Хранить пропитанный материал нужно в закрытых сосудах, если она не будет прессоваться в течение 1 ч после нужного содержания влаги.

Ткань, нарезанную по формату, подобно бумаге пропитывают в пропиточной ванне (фарфоровой чашке) до содержания связующего 50...55 % и 4...5 % влаги. Сушат ткань вначале при 110 °С, а затем снижают температуру до 80 °С. В процессе сушки происходит удаление воды, формальдегида и дальнейшая конденсация. Пересушивание пропитанной ткани приводит к потере текучести связующего.

Из пропитанных и высушенных листов наполнителя набирают пакеты. Число листов в пакете определяет толщину листа пластика и выдержку при прессовании. Пакеты из 10 листов бумаги прессуют в течение 45 мин при 125...130 °С и удельном давлении 200...250 кг/см². Пакет из 10 листов ткани прессуют в течение 60...90 мин при 125...140 °С и удельном давлении 200...250 кг/см². Лист отпрессованного листового пластика охлаждают под давлением до 35 °С. При использовании анилино-формальдегидных связующих из полимера готовят 50 %-ый лаковый раствор в спирте или спирто-бензольной смеси (1 : 1). Лаком пропитывают древесную муку, ткань, бумагу или асбест так же, как описано выше. Прессование пропитанных и высушенных материалов проводят при 180...200 °С, давлении 150...400 кг/см², выдержке 1 мин/мм.

Для повышения адгезии между наполнителями и связующими к аминоальдегидным олигомерам добавляют поливинилацетат, поливиниловый спирт, поливинилацетали и др. термопластичные полимеры, которые вводят в связующее на стадии его подготовки.

Получение пластических масс из аминоальдегидных связующих с волокнистыми наполнителями

В качестве связующего для волокнистых пластмасс используют водорастворимый олигомер, полученный при поликонденсации карбамида с формальдегидом при соотношении 1 : 2 (моли), рН = 7...8 и температуре 92...98 °С.

В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают формалин, доводят рН среды добавлением 10 %-го водного раствора едкого натра до 7...8. При перемешивании процесс ведут в течение 2 ч до заданной вязкости. За счет самораскисления рН реакцион-

ной массы снижается до 6...7. Полученный раствор охлаждают, выравнивают рН до 8 и используют для пропитки волокнистых наполнителей.

В качестве связующего используют также меламиноформальдегидную смолу, полученную по рецепту 6 табл. 59.

В качестве наполнителя используют хлопковые очесы, волокно нитрон, волокна репейника, стеклянные и асбестовые волокна. Волокна пропитывают связующим при тщательном перемешивании в фарфоровой чашке, сушат так же, как и полимерные композиции с порошкообразными наполнителями. Кроме чистых меламиноформальдегидных смол применяют смолы, модифицированные ди- и триэтаноломином, кремнийорганическими смолами и другими полимерами.

Задание

1. Получить аминоальдегидное связующее по одному из рецептов табл. 59. Рассчитать количество реагентов в соответствии с рецептом, исходя из 15 г мочевины.
2. Написать реакции образования первичных продуктов конденсации, дальнейшего их превращения в зависимости от рН среды, реакции отверждения.
3. Изучить свойства полученного связующего и рассчитать количество компонентов для получения полимерной композиции.
4. Получить один из типов пластмасс на основе полученного связующего.
5. Изучить свойства полимерной композиции.



6.2.2. Получение клеевых аминоальдегидных смол и клеев на их основе

Получение аминоальдегидных смол для клеев

Мочевино-формальдегидные, мочевино-меламино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы широко используются для изготовления клеев, которые могут быть вязкими (сиропообразными), пастообразными, либо твердыми. Клеи применяют как для холод-

ного, так и для горячего склеивания. Отвердитель (катализатор) может способствовать снижению температуры отверждения клея, в результате чего происходит холодное отверждение клея (холодное склеивание). Холодному отверждению клея способствуют добавки 10 %-го раствора щавелевой кислоты, хлористого аммония, трихлоруксусной кислоты, нефтяных сульфокислот, хлористого цинка. Отвердитель вводят в таком количестве, чтобы получить клей с достаточной жизнеспособностью. Жизнеспособность клея уменьшается с увеличением количества отвердителя. Иногда в клей вводят наполнители: древесную муку, стеклянную вату, пищевую муку, крахмал и пр. Наполнители удешевляют клей и уменьшают усадку, хрупкость и растрескивание.

В табл. 62 приведены рецепты для получения аминоальдегидных смол клеевого назначения.

Методики получения клеевых смол

Получение каждой марки клеевой смолы проводится по своему режиму. Согласно *рецептов 1, 2 и 4* формалин и едкий натр загружают в трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой. Включают мешалку, загружают карбамид и нагревают при 85...90 °С в рецепте 1 и при 92...98 °С в рецептах 2 и 4 в течение 2 ч. В процессе реакции pH снижается до 5...6. Полученный раствор охлаждают, взвешивают на технических весах, изучают свойства и используют смолу для приготовления клеевых композиций.

Согласно рецепта 4 в качестве нейтрализующего реагента выступает уротропин. Согласно рецепта 5 после загрузки формалина, карбамида и едкого натра и полного растворения карбамида в предварительно нейтрализованном формалине pH реакционной среды должен составлять 7. После чего, не прекращая перемешивание, реакционную массу в течение 10...15 мин нагревают до кипения. Момент достижения 70 °С принимают за начало первой стадии конденсации, которая продолжается 30 мин при спокойном кипении. Перед окончанием первой стадии проверяют pH раствора, который должен равняться 6,2...6,4.

По окончании первой стадии конденсации к спокойно кипящему раствору по каплям добавляют 2,4 мл (0,002 моль) 30 %-ой перекиси водорода. Через 15 мин после введения перекиси водорода определяют pH, который должен составлять 4,8...5,2. Спустя 10 мин после этого определяют

совместимость смолы. Поликонденсацию считают законченной, когда совместимость составляет 3 при получении 60 %-го клея и 1 при получении 40 %-го клея.

При достижении требуемых показателей pH смолы сразу же доводят до 7,0...7,2 добавлением раствора едкого натра.

Полученная смола представляет собой 36 %-ый водный раствор, который концентрируют под вакуумом (для получения 40 %-го клея отгоняют 20 г воды, а 60 %-го – 85 г воды). Отгонку следует проводить под вакуумом при температуре не выше 60 °С.

После концентрирования полученную смолу охлаждают, изучают ее свойства и используют для приготовления клеевых композиций.

Клеевые смолы по рецептам 6, 7 и 8 получают по методикам, описанным в разделе 6.2.1. для связующих для пластических масс по рецептам 4, 5 и 6 табл. 60.

Клеевую смолу МФ-17 получают по рецепту 3. В трехгорлую колбу загружают формалин, нейтрализуют его до pH 4,6...5,2, а затем при перемешивании загружают мочевины. После полного растворения мочевины, не прекращая перемешивание, реакционную массу нагревают до 92...98 °С и продолжают поликонденсацию в течение 1 ч. Далее содержимое реактора охлаждают до 25...30 °С и нейтрализуют аммиачной водой до pH 7...8.

Сушку смолы проводят в вакууме (100...180 мм рт. ст.) до достижения показателя преломления смолы $\eta = 1,476...1,515$. Затем в реактор загружают диэтиленгликоль и смесь нагревают до 92...98 °С в течение 30 мин, после чего готовую смолу охлаждают до 25...30 °С. Изучают свойства полученной смолы и используют для приготовления клеевых композиций.

Таблица 62

Рецепты аминоальдегидных смол для изготовления клея

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид (40 %-ый), моль	Нейтрализующий агент	Модифицирующие добавки	Значение pH среды		Температура, °C	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1.	Мочевина, 1,66	2,66	Едкий натр (40 %-ый раствор), 1,0...1,75 в.ч.	–	7,0...8	6,0...7,0	85...90	20
2.	Мочевина, 1,66	2,66	Едкий натр (40 %-ый раствор), 0,62...1,5 в.ч.	–	7,0...8,0	5,5...6,0	92...98	20
3.	Мочевина, 1,66	3,6	Аммиачная вода (25 %-ый раствор), 11,5 в.ч.	Диэтиленгликоль, 50 г	4,6...5,2	7,0...8,0	92...98	20
4.	Мочевина, 1,66	2,08	Уротропин, 7,5 в.ч.	–	7,0...8,0	4,6...5,2	92...98	20
5.	Мочевина, 1,66	3,55	Едкий натр (40 %-ый раствор), 0,2...0,6 в.ч.; Перекись водорода, 0,002 моль	–	1-ая стадия – 7,0; 2-ая стадия – 4,8...5,2	1-ая стадия – 6,2...6,4; 2-ая стадия – 7,0...7,2	1-ая стадия от 70 °C при кипении 30 мин; 2-ая стадия при кипении 15 мин	20
6.	Мочевина, 1,66 Меламин, 0,524	4,28	–	–	7,0...8,0	5,5...6,0	85...90	20
7.	Мочевина, 1,66 Меламин, 0,397	3,66	Хлорид цинка, 11,25 в.ч.	–	7,0...8,0	5,5...6,0	85...90	20
8.	Меламин, 1	3	–	–	8,5	6,0	85...90	20

Методы исследования смолы

Определение совместимости (высаживаемости) смолы. В пробирку отвешивают 2 г смолы, охлаждают до 20 °С и титруют водой до появления стойкого помутнения. При титровании воду добавляют не по каплям, а по 1 мл. Если после добавления 15 мл воды не наблюдается помутнения, совместимость считается неограниченной. Если помутнение наблюдается при добавлении меньшего количества воды, совместимость рассчитывают по формуле:

$$S = \frac{\text{вода, мл}}{\text{смола, г}} .$$

Жизнеспособность при 80 °С. На часовое стекло отвешивают (на технических весах) 5 г смолы. Навеску выдерживают в термостате при 80...82 °С, перемешивая смолу через каждые 15 мин. Жизнеспособность рассматривают как время до момента гелеобразования смолы.

Время отверждения смолы. На часовое стекло отвешивают 5 г смолы и при перемешивании к смоле добавляют 0,5 мл 10 %-го водного раствора хлорида аммония (NH₄Cl). Смесь выдерживают при комнатной температуре, перемешивая через каждые 5 мин. За время отверждения принимают время в минутах от момента добавления раствора хлорида аммония до момента гелеобразования.

Определение pH смолы. pH смолы определяют с помощью универсального индикатора с колориметрической шкалой.

Вязкость смолы. Вязкость смолы определяют с помощью вискозиметра.

Плотность смолы. Плотность смолы определяют с помощью ареометра.

Получение клеев из аминокальдегидных смол

В табл. 63 приведены рецепты для приготовления клеев из аминокальдегидных смол.

Методики приготовления клея и склеивания

Приготовление клеевой композиции начинают с подготовки компонентов. Смола должна быть проанализирована и доведена до заданных параметров (по вязкости, плотности, сухому остатку). Наполнители и отвердители, применяющиеся в твердом виде, тщательно измельчают, при необходимости готовят соответствующие растворы. После подготовки компоненты дозируют в соответствии с рецептом и тщательно смешивают в фарфоровой чашке молу с наполнителем. В последнюю очередь добавляют в композицию отвердитель. При необходимости, композицию разбавляют водой. Склеиваемые образцы размером 40x10 из древесины с влажностью 6...12 % зачищают наждачной шкуркой, обезжиривают спиртом, ацетоном или бензином и высушивают. На склеиваемые поверхности клей наносят сплошным равномерным слоем кисточкой или шпателем, соединяют склеиваемые поверхности внахлест и склеивают по указанному для каждого клея режиму (см. табл. 63).

Задание

1. Получить смолу по одному из рецептов (см. табл. 62);
2. Изучить свойства полученной смолы;
3. Приготовить клеевую композицию;
4. Осуществить склеивание предварительно подготовленных образцов;
5. Написать химические реакции протекающие на стадиях получения смолы и при отверждении клея;
6. Сравнить прочность образцов, склеенных разными клеями, а также одной клеевой композиции при холодном и горячем режимах отверждения.



Таблица 63

Рецепты для приготовления клеев из аминоальдегидных смол и условия отверждения клея

Основные компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3	Рецепт 4	Рецепт 5
Клеевая смола	Смола по рецепту 5, табл. 61 (60 %-ая), 100 в.ч.	Смола по рецепту 5, табл. 61 (40 %-ая), 100 в.ч.	Смола по рецепту 3, табл. 61, 100 в.ч.	Смола по рецепту 1 или 2, табл. 61, 100 в.ч.	Смола по рецепту 4, 6 или 7, табл. 61, 100 в.ч.
Отвердитель	20 %-ый раствор NH_4Cl , 10 г	20 %-ый раствор NH_4Cl , 10 г	10 %-ый раствор щавелевой кислоты, 5...28 в.ч.	Твердый NH_4Cl , 4 г; Уротропин, 0,4 г	Твердый NH_4Cl , 1...2 г
Наполнитель	Ржаная мука, 5 г	Ржаная мука, 30 г	Древесная мука, 3 в.ч.	Мука или крахмал, 0...15 г	Древесная мука, крахмал, мука, 30...50 в.ч.
Температура отверждения, °С	Холодная – 20 °С; Горячая – 95 °С	Горячая – 95 °С	Холодная – 20 °С; Горячая – 75...95 °С	Холодная – 20 °С	Холодная – 20 °С; Горячая – 90...95 °С
Давление при склеивании, кг/см ²	При 20 °С – 3...8; При 95 °С – 8...20	8...20	8	8	5...8
Жизнеспособность клея, ч	0,5	До 2	3...5	0,5...1	3...5

6.2.3. Получение прозрачных аминоальдегидных смол и литых изделий из них

В табл. 64 приведены рецепты для получения аминформальдегидных смол, пригодных для литых изделий.

Методики получения смол и литых изделий

Согласно *рецепта 1* в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают формалин (расчетное количество), добавляют при перемешивании нейтрализующий агент, доводя рН до заданного значения (7,5...8), затем загружают измельченную мочевины, не прекращая перемешивания нагревают смесь до 80 °С и выдерживают 2 ч. Далее охлаждают смесь до 60 °С и отгоняют воду при 60...70 °С и остаточном давлении 100...120 мм рт. ст. до получения вязкого сиропа.

Для получения литого изделия к охлажденной смоле добавляют ледяную уксусную кислоту и, после перемешивания отверждают в стеклянной пробирке, фарфоровом тигле или металлической форме.

Согласно *рецепта 2* процесс также начинают с загрузки в трехгорлую колбу формалина, но после доведения рН среды нейтрализующим агентом до 7,6...7,8 реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. В случае выпадения хлопьев гидроокиси железа (что происходит, если формалин содержит железо), раствор в горячем состоянии фильтруют через складчатый фильтр. К фильтрату прибавляют половину расчетного количества карбамида и нагревают смесь 30 мин. Затем в колбу приливают 30 мл этанола или метанола, вносят вторую часть карбамида и смесь нагревают до тех пор, пока значение рН смеси не станет равным 5,0...4,6. Это происходит обычно через 3...4 ч после введения карбамида и начала нагревания.

Продукт конденсации должен иметь вид прозрачного жидкого сиропа. Продукт конденсации может быть мутным от присутствия не растворяющегося в воде метилкарбамида, который может образоваться, если среда стала слабодислой. В этом случае раствор следует профильтровать в горячем состоянии через складчатый фильтр или через вату. Профильтрованный продукт конденсации упаривают при 70...80 °С и давлении 50...70 мм рт. ст. или при нормальном давлении и 105...110 °С в

фарфоровой чашке на асбестовой сетке при энергичном перемешивании до консистенции вязкого сиропа.

Упаренный продукт заливают в стеклянные или фторопластовые пробирки, фарфоровые тигли и нагревают на водяной бане или термостате вначале при 40...45 °С в течение 2...5 ч, а затем повышают температуру до 50...55 °С и поддерживают ее до конца отверждения. Нагревание заканчивают, когда образцы станут совершенно твердыми и будут легко отставать от стенок формы.

Получается бесцветный прозрачный стеклообразный продукт. Для получения окрашенных изделий в продукт конденсации перед упариванием вводят краситель, растворенный в воде, а также стойкий к агрессивным средам (формальдегиду и муравьиной кислоте) и нагревают до температуры выше 100 °С.

Согласно *рецепта 3* в реакционную колбу прибора для поликонденсации загружают формалин и добавляют при перемешивании 10 %-ый раствор едкого натра до pH = 7,5, а затем загружают измельченный меламин. Смесь при перемешивании и кипении выдерживают в течение 40 мин, охлаждают до 70 °С и отгоняют воду при 60...70 °С и остаточном давлении 100...120 мм рт. ст. до получения сиропообразного продукта. К полученной смоле добавляют глицерин и после перемешивания отверждают в пробирках, постепенно нагревая до 150 °С.

Получение смолы согласно *рецепта 4* описано в разделе 6.2.1. (для *рецепта 7*, табл. 60). Полученная анилиноформальдегидная смола представляет собой твердый порошкообразный продукт. Для получения литых изделий смолу нагревают до 150...160 °С и для повышения текучести смолы под давлением 300...400 кг/см² заполняют прессформу. Съем изделий производится после охлаждения прессформы до 80...85 °С.

Получение литой анилиноформальдегидной смолы возможно также по *рецепту 5* через ангидроформальдегиданилин по следующей методике. В широкогорлую склянку емкостью 200 мл с притертой пробкой загружают 23 г свежеперегнанного анилина и 22,5 г 40 %-го формалина. Содержимое склянки взбалтывают при комнатной температуре 1,5...2 ч. При этом жидкая смесь превращается в белый аморфный порошок.

Таблица 64

Рецепты аминформальдегидных смол для литых изделий

Номер рецепта	Амин, моль	Формальдегид, моль	Нейтрализующий агент	Модифицирующие добавки	Значение pH среды		Температура, °С	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1.	Мочевина, 1,0	2,0	10 %-ый раствор едкого натра	Катализатор отверждения – ледяная уксусная кислота, 3 % от мочевины	7,5...8	–	80 (в течение 2 ч)	60
2.	Мочевина, 1,0	2,7	25 %-ый раствор аммиака	–	7,6...7,8	5,0...5,4	Кипящая водяная баня (30 мин)	60...70
3.	Меламин, 1,0	3,0	10 %-ый раствор едкого натра	Глицерин, 20 г	7,5	–	Кипящая водяная баня (40 мин)	60...70
4.	Анилин, 1,0	1,5	Соляная кислота (конц.раствор), 1,0 моль	Нейтрализуют HCl-25 %-ый раствор NaOH	< 3	7	30...40 (1...1,5 ч)	–
5.	Анилин, 23 г	40 %-ый раствор, 22,5 г	Уксусная кислота (80 %-ая), 4 мл	–	7...8	< 7	Комнатная температура, 1,5...2 ч	130...140 (2...3 ч)

Порошок переносят в фарфоровую чашку и несколько раз промывают декантацией водой и метиловым спиртом. Порошок отжимают и переносят в фарфоровую чашку 100 мл. К еще влажному порошку прибавляют 4 мл уксусной кислоты и слегка подогревают чашку на асбестовой сетке, постепенно повышая температуру до 130...140 °С (реакция экзотермична, может произойти вспенивание массы!). После 10...20 мин нагревания смесь сплавляется и окрашивается в желтый или оранжевый цвет. После сплавления получается совершенно прозрачный полимер, обладающий, однако, недостаточной твердостью. Для увеличения твердости и повышения температуры плавления полимера его дополнительно нагревают при той же температуре (130...140 °С) в течение 2...3 ч. Затем массу выливают на лист жести или в форму и охлаждают.

Задание.

1. Получить смолу для литых изделий по одному из рецептов (см. табл. 64);
2. Получить литое изделие, проведя отверждение смолы;
3. Изучить свойства литого изделия (растворимость, теплостойкость, прочность, температуру размягчения);
4. Написать реакции образования смолы и ее отверждение.



6.2.4. Получение пенообразующих аминоальдегидных смол и пенопластов на их основе

Получение аминоальдегидных смол для пенопластов

На основе мочевино- и меламиноформальдегидных смол изготавливают пенопласты – легкие тепло- и звукоизоляционные пористые материалы. Понижение хрупкости таких материалов достигается введением глицерина или гликолей в смесь мочевины и формальдегида. Для придания негорючести в пенообразующую композицию добавляют однозамещенный фосфат аммония – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Процесс получения пенопластов состоит из следующих стадий:

- получение раствора аминоальдегидной смолы;

- получение пенообразующего раствора;
- получение пенообразующей композиции на основе аминокальдегидной смолы;
- сушка и отверждение пенопласта.

В табл. 65 приведены рецепты аминокальдегидных смол для пенопластов.

Методики получения аминокальдегидных смол для пенопластов

Согласно *рецептов 1 и 2* в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой загружают формалин, нейтрализуют его 1 н раствором едкого натра до pH = 5,8...6,0. При перемешивании загружают в колбу мочевины и глицерин.

Смесь нагревают при 90...95 °С в течение примерно 3 ч до тех пор, пока не будет достигнуто совмещение пробы, оцениваемое показателем 1,5 (совместимость определяют по методике, описанной в разделе 6.2.2). После этого содержимое колбы немедленно нейтрализуют 0,1 н раствором едкого натра. Полученный раствор, представляющий собой вязкую жидкость желтоватого цвета используют далее для приготовления пенообразующей композиции.

Согласно *рецепта 3* после растворения карбамида реакционную смесь нагревают на водяной бане (в воду добавляют поваренную соль) до закипания, после чего приливают 10 %-ый раствор муравьиной кислоты до pH = 4,5...5,5. Конденсацию продолжают до вязкости реакционной смеси (при 20 °С) 25...30 спз, после чего ее нейтрализуют 10 %-ым водным раствором едкого натра до pH = 6,8...7,0, охлаждают до 25...30 °С, разбавляют водой до содержания в растворе 27...32 % продуктов поликонденсации и используют для вспенивания.

Согласно *рецепта 4* в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании по каплям добавляют 10 %-ый раствор едкого натра до pH = 7,5...8,0, а затем измельченную мочевины и глицерин. Содержимое колбы нагревают до кипения на воздушной бане в течение 15 мин (97...98 °С).

Таблица 65

Рецепты аминоальдегидных смол для пенопластов

Номер рецепта	Амин, г	Формальдегид	Нейтрализующий агент	Модифицирующие и другие добавки	Значение pH среды		Температура, °С	
					Начальное	Конечное	Начальная	Конечная
1.	Мочевина, 30	83 мл (36 %-ый, $\rho = 1,139 \text{ г/см}^3$)	0,1 н раствор едкого натра	Глицерин, 2,5 г	5,8...6,0	7,0	90...95 (3 ч)	20
2.	Мочевина, 30	72,2 г (40 %-ый)	0,1 н раствор едкого натра	Глицерин, 2,5 г	5,8...8,0	7,0	90...95	20
3.	Мочевина, 15	40 г (37 %-ый)	10 %-ый раствор едкого натра	Глицерин, 1,5 г	4,5...5,5	6,8...7,0	Кипение реакционной смеси	25...30
4.	Мочевина, 60	60 г (30 %-ый)	10 %-ый раствор едкого натра	Глицерин, 20...50 % от мочевины	7,5...8,0	4,5...5,0	97...98 (60...70 мин)	20
5.	Меламин, 126	90 г (30 %-ый)	10 %-ый раствор едкого натра	Глицерин, 20...50 % от меламина	8,0...8,5	7,0	90...95 (40 мин)	20

При этом образуется желтоватый сироп. Добавляют в него по каплям 10 %-ый раствор муравьиной кислоты до pH = 4,5...5,0 и выдерживают реакционную массу при температуре кипения до тех пор, пока не обнаруживается помутнение пробы смолы, охлажденной до 20 °С при разбавлении пятикратным количеством воды. Затем в колбу добавляют рассчитанное количество 50 %-го раствора мочевины и смесь нагревают еще несколько минут пока не обнаруживается помутнение охлажденной до 20 °С пробы при добавлении полторакратного количества воды (увеличение длительности конденсации ухудшает вспенивание, при недостаточной длительности конденсации получается трудно затвердевающая пена, которая легко коагулирует). По окончании конденсации реакционную смесь немедленно нейтрализуют раствором едкого натра до pH = 7,0, охлаждают до 30...35 °С и сливают в сборник.

Согласно *рецепта 5* в реакционную колбу загружают формалин и при перемешивании вводят по каплям 10 %-ый раствор едкого натра до pH = 8...8,5. Затем загружают глицерин и измельченный меламин. При перемешивании смесь нагревают при 90...95 °С 40 мин. Полученный раствор смолы используют далее для приготовления пенопласта.

Получение пенообразующих композиций и пенопластов на основе аминоальдегидных смол

Для приготовления пенообразующих композиций из аминоальдегидных смол в качестве вспенивателя используют концентрированный раствор по одному из рецептов:

Основные компоненты	Рецепт 1	Рецепт 2	Рецепт 3
Некаль, г	34,2	8,0	4,0
Резорцин, г	3,0	1,3	0,8
Фосфорная кислота, г	16,5 (100 %-ая)	7,2 (60 %-ая)	4,5
Вода дистиллированная, г	46,3	18,0	26,0

Компоненты тщательно перемешивают в течение 10 мин до образования однородного раствора. Перед использованием пенообразователя концентрированный раствор смешивают с заранее приготовлен-

ным 5 %-ым раствором щавелевой кислоты и дистиллированной водой. При этом на 10 в. ч. концентрированного раствора пенообразователя берут 33 в. ч. 5 %-го раствора щавелевой кислоты и 125 в. ч. дистиллированной воды.

Некаль (дибутилнафталинсульфоокислый натрий), натриевые соли сульфокислот, контакт Петрова – пенообразователи, резорцин – стабилизатор пены, фосфорная кислота – катализатор отверждения и одновременно придает огнестойкость.

Кроме приведенного выше состава концентрированного вспенивателя для приготовления пенопластов из аминоальдегидных смол возможно применение других вспенивателей. Введение в состав пенообразующих композиций наполнителей дает возможность повысить прочность пенопластов. В табл. 66 приведены рецепты композиций для получения пенопластов из аминоальдегидных смол.

Методика приготовления пенообразующих композиций и пенопластов из аминоальдегидных смол

Для приготовления пенообразующей композиции в фарфоровый стакан загружают 5 мл (согласно рецептам 8 и 9, табл. 66) пенообразователя и интенсивно взбивают при помощи мешалки или шпателя пену. Не прекращая перемешивания, к хорошо взбитой пене прибавляют 50 мл полученного ранее раствора смолы и продолжают взбивать содержимое стакана до образования однородной устойчивой пены. Затем пену переносят в картонную, бумажную или металлическую форму, фарфоровый тигель. Наполнив форму до краев, оставляют ее на несколько дней при комнатной температуре до отверждения. При получении пенообразующих композиций по рецептам 5, 6 и 7 пену, после переноса композиции в форму, отверждают при комнатной температуре в течение 1,5 ч. После отверждения смолы пенопласт вынимают из формы и сушат при 40...60 °С несколько суток.

Таблица 66

Рецепты для приготовления пенопластов из аминоальдегидных смол

Номер рецепта	Аминоальдегидная смола, г	Вспениватель	Отвердитель	Наполнитель, г	Модифицирующие добавки, г
1.	Раствор смолы (рецепт 1, 2 табл. 64, содержание сухого остатка 53,6 %), 14	Алюминиевая пудра, 0,2 г; Соляная кислота (конц.), 0,4 мл	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	Пищевая мука, 2,5	ОП-10, 0,5
2.	Раствор смолы (рецепт 1, 2 табл. 64, содержание сухого остатка 53,6 %), 14	Карбамид, 4,8 г; Фосфорная кислота, 4,8 г	Соляная кислота (конц.), 4 мл	Техническая целлюлоза, 2,5	Резорцин, 0,07
3.	Раствор смолы (рецепт 1, 2 табл. 64, содержание сухого остатка 53,6 %), 14	Конц. раствор по рецепту 1, 3 г	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	–	–
4.	Раствор смолы (рецепт 1, 2 табл. 64, содержание сухого остатка 53,6 %), 14	Бикарбонат аммония, 4,2 г	Муравьиная кислота, до pH = 3...4	–	–
5.	Раствор смолы (рецепт 4, 5 табл. 64, содержание сухого остатка 48,2 %), 20	Конц. раствор по рецепту 1, 4,8 г	Фосфорная кислота, 1,8 г	Пищевая мука, 2,0	–
6.	Раствор смолы (рецепт 4, 5 табл. 64, содержание сухого остатка 48,2 %), 20	Бикарбонат аммония, 5,0 г	Фосфорная кислота, 1,8 г	–	–
7.	Раствор смолы (рецепт 3 табл. 64, содержание сухого остатка 55,4 %), 10	Концентрированный пенообразователь по рецепту 1, 4,5 г	Фосфорная кислота, до pH = 2	Стекловолокно, 1,6	–
8.	Раствор смолы (рецепт 4, 5 табл. 64), 50 мл	Концентрированный пенообразователь по рецепту 2, 5 мл	–	–	–
9.	Раствор смолы (рецепт 2, 5 табл. 64), 50 мл	Концентрированный пенообразователь по рецепту 3, 5 мл	–	–	–

Пенообразующие композиции, содержащие в качестве вспенивателя смесь алюминиевой пудры и соляной кислоты (как в рецепте 1), очень быстро вспениваются и отверждаются, поэтому композицию целесообразно сразу приготовить в форме (фарфоровом тигле). Композиции, приготовленные согласно рецептов 2, 3 и 4 вместе с формой постепенно нагревают до 60...80 °С и выдерживают до полного отверждения пенопласта.

Задание.

1. Получить пенообразующую аминоальдегидную смолу по одному из рецептов.
2. Получить серию (2...3) пенообразующих композиций из полученной смолы по выбранным рецептам и пенопласты на их основе.
3. Сравнить полученные пенопласты по прочности, количеству и типу пор.
4. Написать химические реакции, протекающие на всех стадиях проведенных процессов.



6.2.5. Получение аминформальдегидных смол для лаков и лаковых композиций на их основе

Получение аминформальдегидных смол для лаков

В табл. 67 приведены рецепты для получения аминформальдегидных смол для лаков.

Методики получения лаковых аминформальдегидных смол

Согласно рецепта 2 в трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой, термометром и ловушкой Дина-Старка (рис. 4) наливают формалин, доводят его 10 %-м раствором едкого натра до $\text{pH} = 7...8$, нагревают смесь до 50 °С и при непрерывном перемешивании пятью порциями вносят хорошо измельченную мочевины. Реакционную смесь в течение 10 мин нагревают до 70 °С и вводят в колбу бутанол, в котором растворен фталевый ангидрид.

При перемешивании смесь в течение 0,5 ч нагревают до кипения и выдерживают при кипении до расслоения на два слоя: верхний – смоляной и нижний – водный. Массу охлаждают в течение пол часа и затем при помощи

Вакуум-насоса отделяют водный слой от смоляного (стеклянную трубку, соединяют с водоструйным насосом резиновым шлангом; конец трубки погружают в водный слой. При удалении воды следует следить за тем, чтобы содержимое колбы не перемешивалось. Возможно отделение водного слоя от смоляного осуществить также с помощью делительной воронки). Далее в колбу вливают теплую дистиллированную воду (50 °С) в объеме в два раза больше, чем объем загруженного бутанола. Смесь перемешивают и оставляют до четкого расслоения. После расслоения водный слой отделяют от смоляного (как описано выше), а смолу промывают еще 3 раза. Промытую смолу обезвоживают под вакуумом при повышенной температуре (не выше 70 °С) до тех пор, пока отгоняемая фракция не станет прозрачной (вначале отгоняется мутный азеотроп «бутанол – вода») и не будет достигнута 50 %-ая концентрация модифицированной смолы в бутаноле.

Согласно *рецепта 1* процесс ведут аналогично описанной для рецепта 2 методике, проводя сушку промытой смолы при 60 °С и остаточном давлении 40...80 мм рт. ст. Полноту отгонки воды контролируют по количественной пробе (проба не должна мутнеть при смешивании ее с ксилолом) и затем отгоняют бутанол при 80...90 °С и остаточном давлении 40...80 мм рт. ст. до вязкости продукта на воронке ВЗ-4, равной 40...50 с.

Согласно *рецептов 3 и 5* в реакционную колбу реагенты загружают в такой последовательности: заливают формалин, включают мешалку, порциями загружают измельченную мочевины и после ее полного растворения по каплям подачей 10 %-го раствора едкого натра доводят рН реакционной смеси до 7...8. Не прекращая перемешивание, в колбу заливают бутанол (в десятикратном количестве от загруженной мочевины), постепенно нагревают смесь до кипения и далее до 117...120 °С, выдерживают смесь при кипении около 7 ч. Во время кипения вместе с бутанолом в ловушку Дина-Старка отгоняется вода. В ловушке спирт отделяется и стекает назад в реакционную колбу, а воду периодически сливают через нижний край ловушки. Прекращение отгонки воды из колбы является признаком окончания реакции, после чего нагревание продолжают еще 0,5...1 ч.

Таблица 67

Рецепты для получения аминокормальдегидных смол для лаков

Номер рецепта	Амин	Формальдегид	Нейтрализующий агент	Бутанол	Модифицирующие добавки	Температура поликонденсации, °С
1.	Мочевина, 0,24 моль	0,64 моль	8...10 %-ый раствор едкого натра, до рН = 7...8	77,1 мл (66,4 г)	Фталевый ангидрид, 0,36 г	Кипение реакционной смеси
2.	Мочевина, 0,5 моль	1,1 моль (36 %-ый раствор)	10 %-ый раствор едкого натра, до рН = 7,5...8	160 мл (130 г)	Фталевый ангидрид, 0,7 г	Кипение реакционной смеси (92...96 °С)
3.	Мочевина, 0,25 моль	2,0 моль (160 г формалина)	10 %-ый раствор едкого натра, до рН = 7...8	10-ти кратное количество от мочевины (150 г)	–	От 90 °С (начало кипения) постепенно до 117...120 °С до конца реакции (≈ 7 ч)
4.	Меламин, 50 г (0,398 моль)	36 %-ый раствор, 3,1 моль (260 мл)	10 %-ый раствор едкого натра, до рН = 8...8,5	370 мл (300 г)	–	Кипение реакционной смеси (92...96 °С)
5.	Мочевина, 0,25 моль	В виде формалина, 2 моль	10 %-ый раствор едкого натра, до рН = 8	150 г	–	От 90 до 117...120 °С (≈ 7 ч)
6.	Мочевина, 13,7 г	Формалин (37 %-ый), 50,5 г	Аммиак (25 %-ый), 1,5 г, до рН = 7...8	34 г	Фталевый ангидрид, 0,3 г	90

Если в колбу выпал осадок или раствор стал мутным от образовавшегося метиленкарбамида, то необходимо профильтровать жидкость в горячем виде через складчатый фильтр.

Из профильтрованного раствора отгоняют основное количество бутанола, затем концентрат переносят в фарфоровую чашку и отгоняют остатки бутанола при постоянном перемешивании и осторожным нагреванием. Затем температуру поднимают до 130 °С и поддерживают ее до образования прозрачной смолообразной массы.

Полученный продукт используют для приготовления лаков и эмалей.

Согласно *рецепта 4* в круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, вливают формалин и нагревают колбу на водяной бане до 60...80 °С. После этого к раствору при перемешивании добавляют по каплям 10 %-ый раствор едкого натра до достижения рН = 8...8,5. Не прекращая перемешивания, порциями в колбу вносят расчетное количество меламина, нагревают содержимое колбы до 70 °С и поддерживают эту температуру до полного растворения меламина. Через 10 мин после растворения меламина при 70 °С и перемешивании в колбу порциями вносят бутанол, предварительно подкисленный до рН = 5 фосфорной кислотой. Затем смесь нагревают до температуры кипения (около 92...96 °С) и выдерживают при этой температуре до разделения на два слоя: верхний – смоляной и нижний – водный. Признаком расслоения является помутнение реакционной массы. Когда масса расслоится, обогрев прекращают и смесь оставляют для охлаждения и окончательного разделения. Водный слой отделяют от смоляного с помощью вакуум-насоса (так же, как описано в методике для рецепта 2). Затем в колбу вливают воду (в количестве, равном загруженному бутанолу), нагретую до 50 °С, энергично перемешивают содержимое колбы для лучшей промывки раствора смолы в бутаноле, после чего мешалку выключают и вновь оставляют смесь для расслоения на смоляной и водный слой. Нижний слой отделяют от смоляного, а раствор смолы промывают еще дважды.

Промытый бутанольный раствор меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом, обезвоживают под вакуумом. Отгонку под вакуумом проводят на водяной бане (рис. 15) при температуре, не превышающей 70 °С, до тех пор, пока не начнет отгоняться прозрачный дистиллят. На первой стадии отгонки получают мутный дистиллят, содержащий воду (азеотроп «бутанол – вода»). Образование прозрачного дистиллята, можно сказать, критерий обезвоживания смолы. Дистиллят может быть испытан на содержание воды с помощью ксилольной пробы (как описано в методике для рецепта 1). После обезвоживания смолы отгонку продолжают до удаления из раствора избытка бутанола до заданной концентрации смолы.

Полученный раствор смолы в бутаноле оставляют на несколько дней, после чего декантируют. Декантацию применяют для удаления незначительных количеств нерастворимых примесей (например минеральных солей). Раствор можно также очистить фильтрованием на вакуум-фильтре или центрифугированием.

Полученный раствор смолы используют для приготовления лаков и эмалей.

6.2.5.2. Получение лаков и эмалей из модифицированных аминоальдегидных смол

Модифицированные мочевино- и аминоформальдегидные смолы пригодны для изготовления лаков горячей и холодной (воздушной) сушки, эмалей и пропиточных растворов для получения слоистых пластиков с повышенной водостойкостью и эластичностью. Покрытия из таких смол обладают большой твердостью, хорошим глянцем, эластичностью, бензо- и маслостойкостью, красивым внешним видом. На поверхность изделий лаки и эмали наносят распылением, окунанием, поливом или кистью.

Модифицированные мочевино- и меламиноформальдегидные смолы применяются для изготовления изоляционных лаков и цветных эмалей.

Совмещением бутанольного раствора мочевино- и меламина-формальдегидных смол, модифицированных бутанолом, с растворами полиэпоксидов, полиэфиров и полиамидов или путем пластификации соответствующими пластификаторами можно получить высококачественные лаковые пленки, характеризующиеся стойкостью к действию света и воды и хорошими механическими свойствами. Для пластификации смол можно применять тунговое и льняное полимеризованное масла. Наиболее целесообразно использовать невысыхающие глифта-левые смолы, из которых лучшими являются смолы, модифицированные насыщенными высшими жирными кислотами. Глифта-левый пластификатор, модифицированный касторовым маслом, также обладает хорошими свойствами и находит широкое применение. Цвет лака зависит от окраски пластификатора, т.к. лаковые аминоальдегидные смолы бесцветны.

Термореактивные лаки высыхают в результате реакций поликонденсации или полимеризации, протекающих под действием катализаторов (например, кислот), инициаторов или тепла.

Для отверждения лаков горячей сушки требуется нагревание до температуры 160 °С и выдержка в течение 40...60 мин.

Лаки воздушной сушки (отверждение происходит без нагревания) должны содержать катализаторы, например спиртовые растворы соляной и фосфорной кислот, сложные эфиры неорганических кислот и спиртов, имеющих в цепи не менее четырех атомов углерода.

В том случае, если лак не имеет требуемой консистенции и его нанесение затруднительно (следы кисти на поверхности, пузыри) следует разбавить его смесью такого состава: бутанол – 25 в. ч., толуол – 50 в. ч., ксилол – 25 в. ч. Разбавление производят постепенно, контролируя свойства лака после введения каждой порции разбавителя (вязкость по воронке с соплом № 4 равна 20...60 с в зависимости от предполагаемого метода нанесения).

Методику получения аминоальдегидных лаков рассмотрим на примере меламинового лака.

Методики получения аминоальдегидных лаков

Получение меламинавого лака

В химический стакан емкостью 50 мл помещают 15 г глифталевой смолы, модифицированной касторовым маслом (см. раздел 1.2.2.) и при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой нагревают на электроплитке до 90 °С. Затем в стакан вливают 20 г (25 мл) бутанола и перемешивают смесь в течение 5 мин до полного растворения глифталевого пластификатора. Параллельно в химическом стакане емкостью 500 мл нагревают 200 г 50 %-го раствора меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (см. рецепт 4, табл. 67). По достижении примерно 80 °С приливают горячий 50 %-ый раствор пластификатора. После тщательного перемешивания содержимого стакана выключают обогрев и готовый лак охлаждают.

Лак представляет собой прозрачную жидкость слегка желтоватого цвета. Он является термореактивным. После нанесения на очищенную и обезжиренную поверхность лак сушат в течение примерно 15 мин на воздухе для удаления растворителей. Затем лакированный предмет помещают в сушильный шкаф, где лак отверждают в течение 15 мин при 120 °С, 10 мин при 140 и 5 мин при 160 °С.

Полученное бесцветное покрытие имеет хороший внешний вид и хорошую стойкость к действию света и воды. Лак используют для покрытий по металлу.

Деревянные предметы (мебель, полы и т.д.) покрывают меламинавым лаком с добавкой около 5 % фосфорной кислоты (75 %-ой). Кислоту добавляют непосредственно перед использованием лака. При необходимости лак разбавляют (см. выше).

Покрытие высыхает при комнатной температуре «от пыли» в течение 4 ч и полностью – за 12 ч. Защитные покрытия имеют хороший внешний вид, они тверды и стойки к действию воды.

Получение меламиновой эмали

Глифталевую смолу в количестве 25 г модифицированную касторовым маслом в виде 50 %-го раствора в бутаноле совмещают (так же, как описано выше для получения меламинавого лака) с 25 г 50 %-го раствора в бутаноле меламиноформальдегидной смолы, модифицированной бутанолом (см. рецепт 4, табл. 67), и получают 50 г меламинавого пленкообразующего. После декантации озлажденного пленкообразующего его перетирают в ступке с хорошо растертой смесью 30 г цинковых белил и 0,02 г

ультрамарины. Полученную эмаль разбавляют до требуемой консистенции смесью из 1 ч. бутанола и 1 ч. ксилола.

Белая меламинавая эмаль с вязкостью по воронке ВЗ-4 около 60 с высыхает при 160 °С в течение 30 мин. Покрытие отличается стойкостью к действию воды, света и температуры до 200 °С. Эмаль используют для получения покрытий на металлических поверхностях машин, точной аппаратуры, радиодеталей и холодильников.

Получение карбаминоформальдегидных лакокрасочных материалов

После бутаноллизации продуктов поликонденсации карбамида или меламина с формальдегидом получаемые смолы приобретают совместимость с другими смолами, маслами и пластификаторами и растворимость в органических углеводородах, но образуют хрупкие пленки с недостаточной адгезией к металлу. Эти существенные недостатки устраняются после совмещения аминокальдегидных смол с алкидными в определенных соотношениях. Поэтому в производстве карбамино- и меламиноформальдегидных лаков, эмалей, грунтовок и шпатлевок применяют в качестве пленкообразующих веществ смеси ксилольного раствора алкидной смолы с бутанольными растворами карбаминоформальдегидной или меламиноформальдегидной смолы.

Карбаминоформальдегидные лаки и эмали

Лак МЛ-248 – смесь лаковой основы с кислотным отвердителем. Основа лака – смесь растворов меламино- и карбаминоформальдегидной смол и алкидной смолы, модифицированной касторовым маслом, в органических жидкостях с добавлением силиконовой жидкости. Лаковую основу готовят по методике, описанной для получения меламинового лака. Перед применением основу лака с вязкостью 22...24 с по ВЗ-4 при 20 °С смешивают с кислотным отвердителем из расчета на 100 масс. ч. лака 8 масс. ч. отвердителя.

Кислотный отвердитель – раствор соляной кислоты (35,7 %) в бутиловом спирте (64,3 %) – готовят отдельно. Гарантированный срок хранения основы и кислотного отвердителя – 12 мес. со дня изготовления. Жизнеспособность лака – около 20 ч, после чего он загустевает. Лак перед нанесением рекомендуется разбавлять бутиловым спиртом или разбавителем РКБ-1 (ксилол – 50 масс. ч., бутанол – 50 масс. ч.) до рабочей вязкости не менее 35 с по ВЗ-4 при 20 °С.

Приготовленный на месте применения лак (смешением основы с отвердителем) образует твердую, глянцевую (блеск покрытия не менее 65 %) пленку, стойкую к действию воды, 0,5 %-го хозяйственного мыла и 5 %-го

раствора кальцинированной соды. Лак применяют для покрытия паркетных полов, нанося кистью в 2...3 слоя на отциклеванную и отшлифованную поверхность. Для лаковой основы можно использовать смолы, полученные по рецептам 1 и 2 табл. 67.

Лак МЧ-52 – смесь растворов бутанолизированной карбамидоформальдегидной смолы в сольвенте и бутаноле и пластифицирующей добавки в уайт-спирите в соотношении 1 : 1. Подобно лаку МЛ-248 готовят лаковую основу и кислотный отвердитель. Для лаковой основы можно использовать смолы, полученные по рецептам 3, 5 и 6 (табл. 67). Кислотный отвердитель – 3,5...4 %-ый раствор соляной кислоты концентрацией 27,5...28,5 % в разбавителе РКБ-2 (95 % бутанола и 5 % масс. ксилола). Кислотный отвердитель добавляют в лак непосредственно перед применением из расчета 7 масс. ч. отвердителя на 93 масс. ч. лака. После этого лак разбавляют до рабочей вязкости разбавителем. При нанесении лака в электростатическом поле его разбавляют до рабочей вязкости 22...25 с, а краскораспылителем – до рабочей вязкости 25...30 с по ВЗ-4 при 20 °С разбавителем РКБ.

Лак МЧ-52 после сушки при 60...80 °С не более 20 мин образует твердое и морозостойкое покрытие, выдерживающее 12 циклов испытаний в холодильной камере при -15 °С. Основное назначение лака – покрытие лыж, а также отделка мебели.

Эмаль МЧ-173 – суспензия пигментов в растворе карбамидоформальдегидной и алкидной смол. Эмаль выпускают трех цветов – синего, красного и черного и применяются после введения кислотного отвердителя. Примерный состав эмали в % масс следующий:

	Синяя	Красная	Черная
Раствор карбамидоформальдегидной смолы (рецепт 3, 5 или 6, табл. 66)	40	43	48,5
Раствор алкидной смолы	40	42,5	48
Диоксид титана	17,3	9,5	–
Лазурь железная	2,7	–	–
Пигмент алый	–	2,5	–

Пигмент красный	–	2,5	–
Технический углерод	–	–	3,5

Процесс получения эмали включает диспергирование пигментных паст в шаровой мельнице, составление эмали и типизацию в смесителе, очистку на центрифуге и слив в тару. Основное назначение эмали – окраска лыж. Ее применяют в смеси с кислотным отвердителем, который готовят растворением 1 : 6. Кислотный отвердитель вводят в эмаль в количестве 10 % от массы эмали непосредственно перед применением. Срок годности эмали (жизнеспособность) после смешения не менее 4 ч при 18...22 °С. Эмаль наносят на наружную поверхность лыж пневматическим распылением или наливом в один слой толщиной 15...20 мкм. При нанесении краскораспылителем эмаль после введения кислотного отвердителя предварительно разбавляют разбавителем РКБ-2 до рабочей вязкости 25...30 с по ВЗ-4 при 20 °С. Для приготовления эмали можно использовать смолы, полученные по рецептам 1, 2, 3 и 5 (табл. 67).

В табл. 68 приведены рецепты для приготовления лакокрасочных материалов из лаковых карбамидоформальдегидных смол

Задание

1. Получить лаковую аминоальдегидную смолу по одному из рецептов табл. 67.
2. Изучить свойства полученной смолы (сухой остаток, скорость отверждения, жизнеспособность, растворимость).
3. Получить лак или эмаль из полученной аминоальдегидной смолы по одной из описанных методик.
4. Получить покрытие из полученной пленкообразующей композиции.
5. Изучить свойства покрытий (адгезию, эластичность, водостойкость, химическую стойкость).



6. Объяснить химическую сущность процессов, протекающих на всех стадиях, начиная от синтеза смолы и кончая отверждением покрытий.

6.2.6. Получение карбамидоформальдегидного связующего и аппретирующих составов на его основе

Бумага, обработанная мочевино- или мочевиномеламиноформальдегидными смолами, приобретает повышенную прочность в мокром состоянии.

Обработка ее осуществляется в процессе производства при добавлении 12 %-го водного раствора смолы.

Для придания несминаемости тканям из искусственного шелка, льна, шерсти, хлопка и смешанных тканей из хлопка и вискозного шелка их пропитывают 8...10 %-ым водным раствором диметилломочевины с последующей конденсацией ее на волокне при пропускании через горячие каландры. Количество смолы, которое следует вводить, зависит от рода ткани. Тонкая пленка смолы покрывает волокна, при этом происходит некоторое их скрепление и ухудшение подвижности относительно друг друга. При сгибании такой ткани возникает натяжение и упругое сопротивление волокон, вследствие чего ткань меньше сминается.

Для обработки тканей пригодны препараты карбосмол и продукты конденсации мочевины с формальдегидом. С целью сохранения механической прочности хлопчатобумажных тканей при такой обработке применяют препараты, содержащие, кроме водного раствора продуктов конденсации мочевины с формальдегидом, латексы термопластичных смол (акриловые поливинилхлоридные). Применяется также метод грунтования ткани смесью из мочевиноформальдегидной смолы, каолина и небольшого количества каучука в виде латекса.

Таблица 68

Рецепты для приготовления лакокрасочных материалов из лаков карбамидоформальдегидных смол

Номер рецепта	Лаковая карбамидная смола	Модифицирующие добавки	Пигменты	Условия отверждения лака
1.	Смола по рецепту 5 (табл. 66), сухой остаток 27 %, 10 г	Полиэтиленгликольадипинат (20 % от сухого остатка смолы), 0,54 г	Красный, 0,0675 г	При температуре 180 °С, 1 ч
2.	Смола по рецепту 5 (табл. 66), сухой остаток 27 %, 10 г	Полиэтиленгликольфталат (10 % от сухого остатка смолы), 0,27 г	Оранжевый, 0,0675 г	При температуре 180 °С, 1 ч
3.	Смола по рецепту 5 (табл. 66), сухой остаток 27 %, 10 г	ОП-7 (5 % от сухого остатка смолы), 0,135 г	–	Фосфорная кислота до рН < 3 При температуре 20 °С, 24 ч
4.	Смола по рецепту 3 (табл. 66), 13,5 г	Полиэтиленгликольадипинат, 0,73 г	Зеленый, 0,0811 г	При температуре 120...140 °С; 5 % от смолы – фталевой кислоты как катализатор отверждения
5.	Смола по рецепту 3 (табл. 66), 13,5 г	Полиэтиленгликольсебацинат, 0,73 г	Желтый, 0,0811 г	При температуре 120...140 °С; 5 % от смолы – фталевой кислоты как катализатор отверждения
6.	Смола по рецепту 1 (табл. 66), 17,3 г	Полиэтиленгликольадипинат, 1,73 г	Красный, 0,090 г	При температуре 160 °С, 15...20 мин
7.	Смола по рецепту 2 (табл. 66), 17,3 г	Полиэтиленгликольсебацинат, 1,73 г	Красный, 0,090 г	При температуре 160 °С, 15...20 мин
8.	Смола по рецепту 6 (табл. 66), 17,3 г	Глифталевая смола, 1,73 г	Лазурь, 0,090 г	При температуре 18...22 °С, 4 ч Кислотный отвердитель

Ткань, покрытая грунтом с обеих сторон на специальной грунто-вальной машине, используется в обувной промышленности. Такая ткань, смоченная 30 %-ым раствором хлористого аммония и подсушен-ная при 50 °С, затвердевает в течение 1,5...2 ч.

Получение продуктов поликонденсации мочевины, предназна-ченных для аппретирования тканей, основано на реакции формальде-гида с мочевиной при таких условиях, которые исключают образование нерастворимых продуктов или высокомолекулярных соединений, не способных проникать внутрь волокон. В связи с этим поликонденсацию проводят при относительно низкой температуре (ниже 60 °С) в слабо-основной среде. Подщелачивание формалина едким натром или ам-миаком не дает хороших результатов вследствие снижения рН во время процесса, тогда как подщелачивание триэтаноламином обеспечивает постоянство рН.

Для полного отверждения карбамидоформальдегидной смолы во время сушки ткани необходимо понизить рН среды. Для этого добав-ляют различные кислотные катализаторы, например, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZnCl_2 и др. Хорошие результаты получаются при применении борной кислоты и хлористого аммония.

Методика проведения эксперимента

В трехгорлую колбу, снабженную гидрозатвором, обратным холодильником, мешалкой и термометром, заливают 150 мл (167 г, 2 моль) 36 %-го формалина и подщелачивают его триэтаноламином до рН = 7,5...7,8. Затем при перемешивании загружают 60 г (1 моль) карбамида и нагревают смесь при 45...50 °С в течение 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. В застывшем виде смесь представляет собой белоснежную пасту, состоящую в основном из диметилолмочевины, которая осаждается вследствие недостаточной растворимости в холодной воде. Продукт представляет собой суспензию диметилолмочевины и небольшого количества монометилолмочевины в воде. В его состав входит также некоторое количество формиата триэтаноламина, метанола и свободного формальдегида.

Полученная паста является исходным продуктом для приготовления растворов, которыми пропитывают ткани. Паста стабильна в течение

нескольких месяцев при хранении в закрытом сосуде при комнатной температуре.

Пропиточный состав получают растворением пасты (около 240 г) в 760 мл тепловой воды; к раствору добавляют около 30 г бисульфита натрия, 5 г борной кислоты и 1 г хлористого аммония. pH этого раствора составляет 6,1...6,4. Если pH слишком высок, следует добавить несколько большее количество хлористого аммония. Стабильность состава при комнатной температуре – около 6 ч.

Бисульфит добавляют в раствор для связывания формальдегида. Для расчета количества бисульфита натрия необходимо предварительно определить содержание свободного формальдегида в растворе.

Состав подогревают примерно до 30 °С и переливают в фарфоровую чашку. Через раствор пропускают полоски ткани (или бумаги), на которые необходимо нанести аппретуру, предотвращающую сминание. Избыток раствора удаляют при помощи отжимных валков. Скорость пропускания ткани (бумаги) через раствор должна обеспечивать равномерную пропитку. Зазор отжимных валков устанавливают так, чтобы количество смолы, остающейся на ткани, составляло 7...10 % от ее массы.

Ткань сушат сначала при 70...80 °С в течение 60 мин, затем 5 мин при 140 °С для завершения процесса отверждения карбамидоформальдегидной смолы. После этого ткань тщательно промывают в течение 20 мин водой, подогретой до 40...50 °С и содержащей 2 г/л соды и 0,5 г/л эмульгатора. Промытую ткань медленно высушивают в теплом помещении. Проверяют сминаемость ткани (бумаги) после аппретирования.

Концентрация пропиточного состава, полученного по описанному выше рецепту составляет 23 % масс. Используя методику, описанную выше, необходимо получить пасту для приготовления аппретирующих составов согласно рецепта: 39,4 мл формалина (концентрация – 34,67 % масс.); 15 г – мочевины. Поликонденсацию при pH = 7,6...7 и температуре 45...50 °С ведут в течение 3 ч. Затем смесь охлаждают, стабилизируют раствором едкого натра до pH = 8,5 и используют для приготовления аппретирующих составов различной концентрации. В табл. 69 приведены рецепты аппретирующих составов различной концентрации.

Таблица 69

Рецепты для приготовления аппретирующих составов различной концентрации

Концентрация аппрета, % масс	Паста, г	Вода, г	Бисульфит натрия, г	Кислота борная, г	Хлорид аммония, г
5	5,8	109	0,725	0,12	0,025
10	5,8	51,3	0,725	0,12	0,025
15	5,8	32	0,725	0,12	0,025
20	5,8	22,3	0,725	0,12	0,025
25	5,8	16,5	0,725	0,12	0,025
30	5,8	12,6	0,725	0,12	0,025
35	5,8	9,9	0,725	0,12	0,025
40	5,8	7,8	0,725	0,12	0,025

Полоски ткани и бумаги 25x125 мм пропитывают аппретирующими составами разной концентрации по выше описанной методике и сравнивают эффект аппретирования после отверждения нанесенного аппрета при проглаживании горячим утюгом. Подбирают наиболее подходящую концентрацию для аппретирования ткани и бумаги.

Задание

1. Приготовить пасту для приготовления аппретирующих составов.
2. Приготовить аппретирующие составы заданной концентрации.
3. Пропитать образцы ткани и бумаги и провести сушку образцов и отверждение аппретов на них.
4. Сравнить эффект аппретирования разными аппретирующими составами, подобрать наиболее эффективную концентрацию аппретов.
5. Объяснить химическую сущность процессов, протекающих на всех стадиях процесса.



Заключение

Выполнение лабораторного цикла предлагаемых работ даст возможность бакалаврам и магистрантам закрепить теоретические знания, полученные в лекционных курсах по профильным дисциплинам – «Общая химическая технология полимеров» и «Технология пластических масс». Кроме того, выполнение лабораторного цикла позволит студентам приобрести необходимый практический опыт ведения полимеризационных процессов.

Предлагаемый материал будет также востребован при выполнении магистрами научно-исследовательских работ, поскольку содержит огромное количество справочного материала, собранного в одном пособии.

Список литературы

1. Технология пластических масс. / Под ред. В.В.Коршака. Изд. 3-е, пераб. И доп. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. – М.: Химия, 1966. – 332 с.
3. Колесников Г.С. Полимеризация и поликонденсация. – М.: МХТИ им Д.И.Менделеева, 1970. – 180 с.
4. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 380 с.
5. Бахман А., Мюллер К. Фенопласты. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
6. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластмассы на их основе. – М.-Л.: Химия, 1966. – 768 с.
7. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1977. – 368 с.
8. Технология Пластических масс / Под ред. В.В.Коршака. – М.: Химия, 1972. – 616 с.
9. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты / Пер. с англ. А.П.Коробко и А.В.Вакулы. – М.: Химия, 1979. – 439 с.
10. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 304 с.
11. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1981. – 448 с.
12. Петров Г.С., Левин А.Н. Терморезистивные смолы и пластические массы на их основе. – М.: Госхимиздат, 1959. – 310 с.
13. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. – М.: Химия, 1968. – 592 с.
14. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционно-способных олигомеров. – М.: Химия, 1978. – 392 с.
15. Справочник по клеям / Под ред. Г.В.Мовсисяна. – Л.: Химия, 1980. – 304 с.
16. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. – М.: Химия, 1985. – 144 с.
17. Клеи и герметики / Под ред. Д.А.Кардашова. – М.: Химия, 1978. – 200 с.

18. Лившиц М.А., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы (справочное пособие). – М.: Химия, 1982. – 360 с.
19. Кардашов Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. – М.: Химия, 1983. – 256 с.
20. Дринберг С.А., Цаеко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов (справочное пособие). – Л.: Химия, 1980. – 160 с.
21. Брацихин Е.А., Шульгина Э.С. Технология пластических масс. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.

Учебное издание

РОВКИНА Нэля Михайловна
ЛЯПКОВ Алексей Алексеевич

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ**

**Часть IV. Получение полимеров методом
поликонденсации**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор
*доктор химических наук,
профессор В.М. Сутягин*

Компьютерная верстка *Е.И. Ионова*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать XEROX. Усл. печ. л. 17,33. Уч.-изд. л. 15,67.

Заказ 1601-11. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru