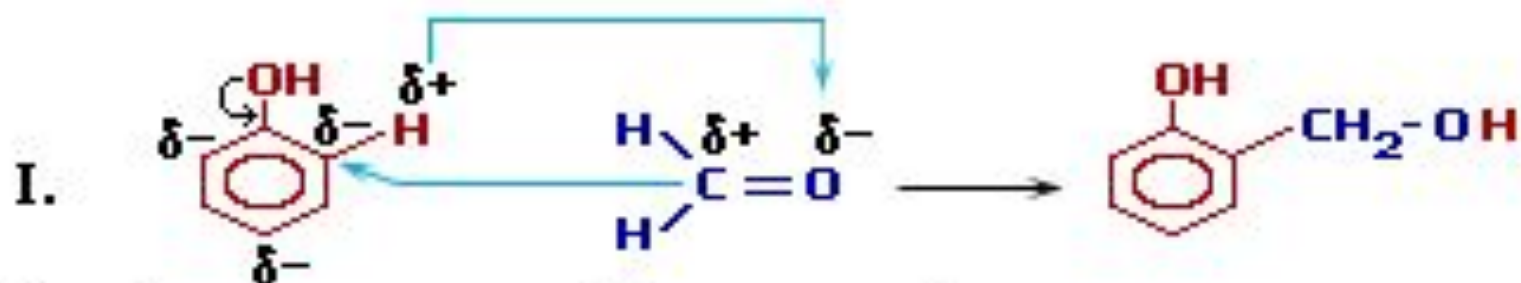


Фенолформальдегидные смолы — синтетические реактопласты или терморектопласты, жидкие или твердые олигомерные продукты поликонденсации фенола с формальдегидом в щелочной или кислой среде (бакелиты, новолачные и резольные смолы), что соответственно влияет на их свойства. Используются для получения в качестве связующего компонента в производстве наполненных пресс-композиций с различными наполнителями (целлюлоза, стекловолокно, древесная мука) (древесно-волокнистых и древесностружечных плит), клеев, пропиточных и заливочных композиций (для фанеры, тканых и наполненных волокном материалов). Растворимы в водных растворах щелочей и полярных растворителях, после отвержения превращаются в

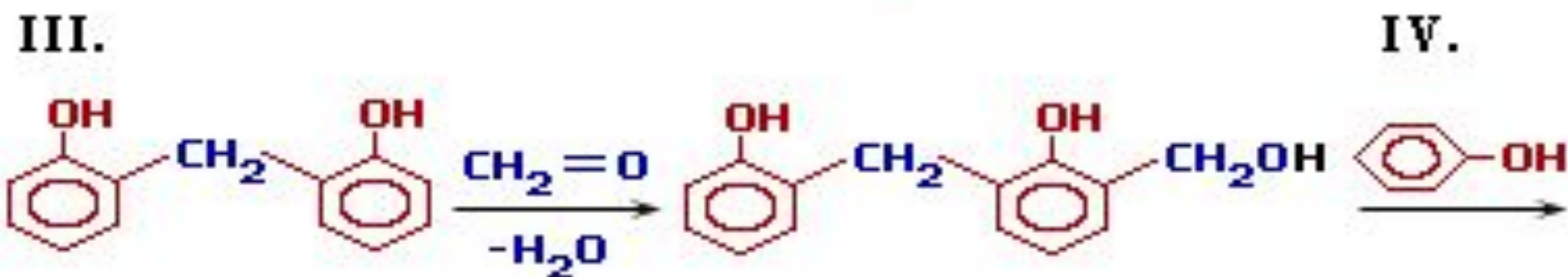
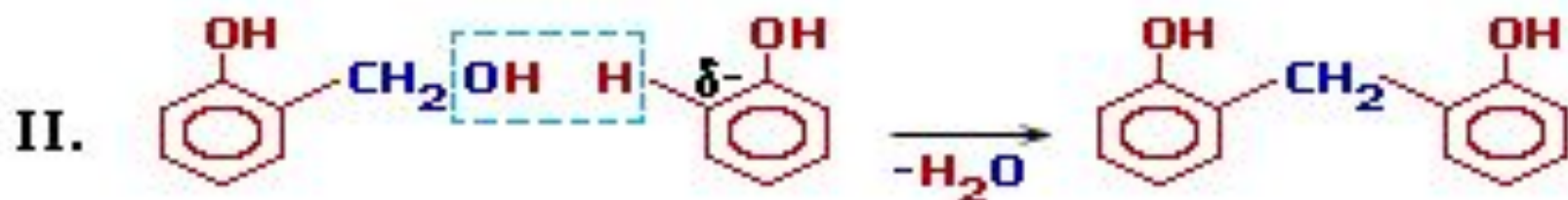
- Формула фенолформальдегидной смолы
- $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$
- . В зависимости от соотношения между формальдегидом и фенолом, получаются два основных типа смол – новолачные и резольные, которые применяются в различных областях человеческой деятельности.

Все виды фенолформальдегидных смол отличаются высокой механической устойчивостью и прочностью, высокой степенью растворимости во многих органических растворителях, а также высокой коррозионной устойчивостью и электроизоляционными свойствами.

Конденсация фенола с формальдегидом

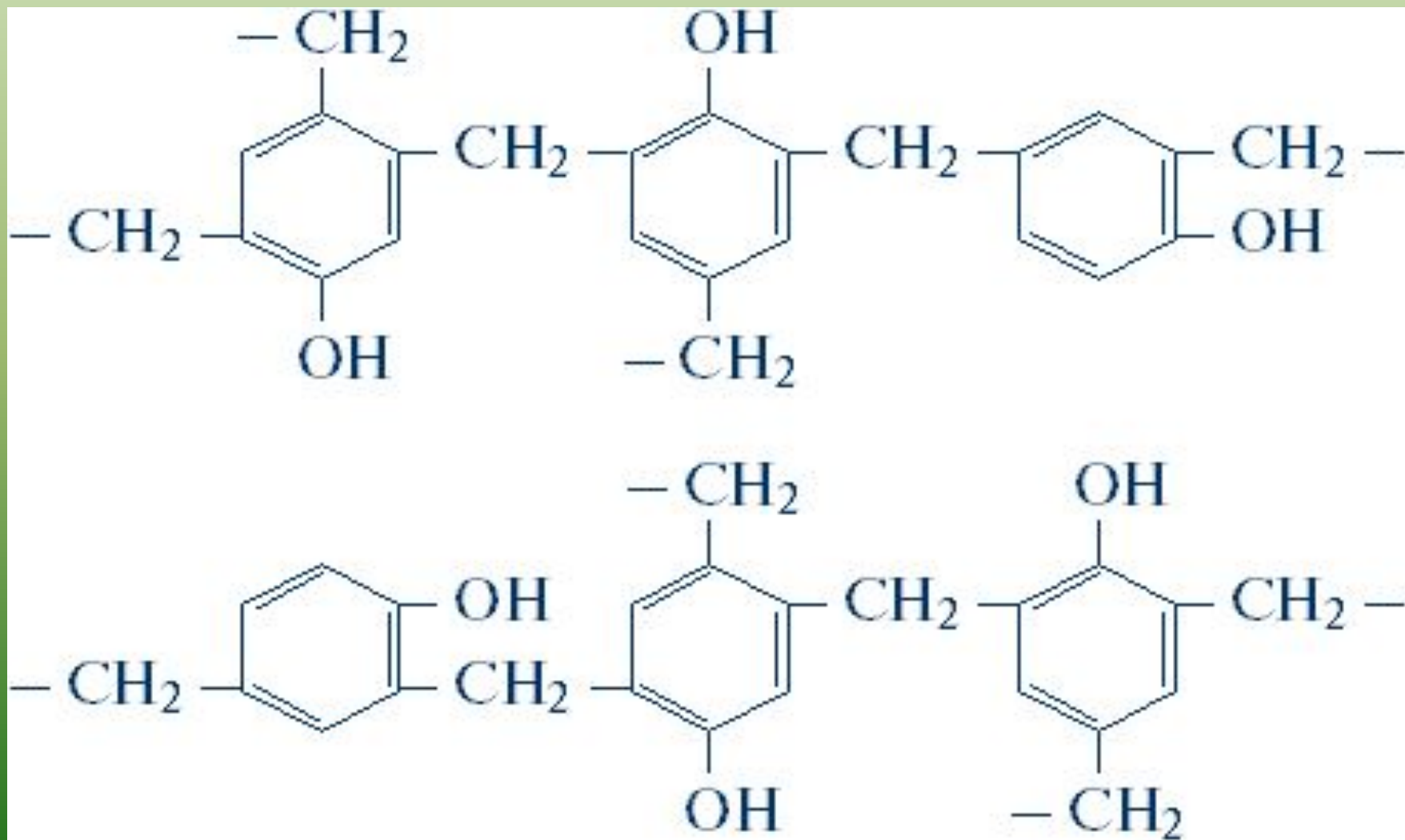


Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E),
для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).



и так далее...

- широко применяемая в технике твердая фенолформальдегидная смола резит:



- Фенолформальдегидные смолы обладают свойствами, которые позволяют применять их для изготовления различных синтетических клеев, лаков, полимерных изделий, которые применяются в электротехнике, а также тормозных накладок и различных видов подшипников. Еще одним видом товаров, который изготавливается из фенолформальдегидной смолы, являются бильярдные шары.



- Как правило, **фенолформальдегидная смола** выпускается в виде лака, которые является твердым пластичным веществом с температурой плавления около 100 градусов.

Для получения фенолформальдегидной смолы со свойствами, которые позволяют ей противостоять высоким температурам, при производстве лака необходимо дополнительно ввести соединение формальдегида и аммиака – уротропин, который при разложении выделяет необходимый формальдегид.

- Материалы, которые используются при изготовлении фенолформальдегидной смолы, имеют высокие канцерогенные свойства. И фенол, и формальдегид пожароопасны и ядовиты, при попадании данных веществ на кожу возможно образование экзем.

Готовая фенолформальдегидная смола может содержать около 10 % свободного фенола и 5 % свободного формальдегида, может разлагаться на воздухе, загрязняя окружающую среду.

- В настоящее время объемы выпуска фенолформальдегидной смолы значительно сократились из-за ужесточений экологических требований к материалам, на смену фенолформальдегидным смолам пришли другие полимерные материалы со схожими свойствами.



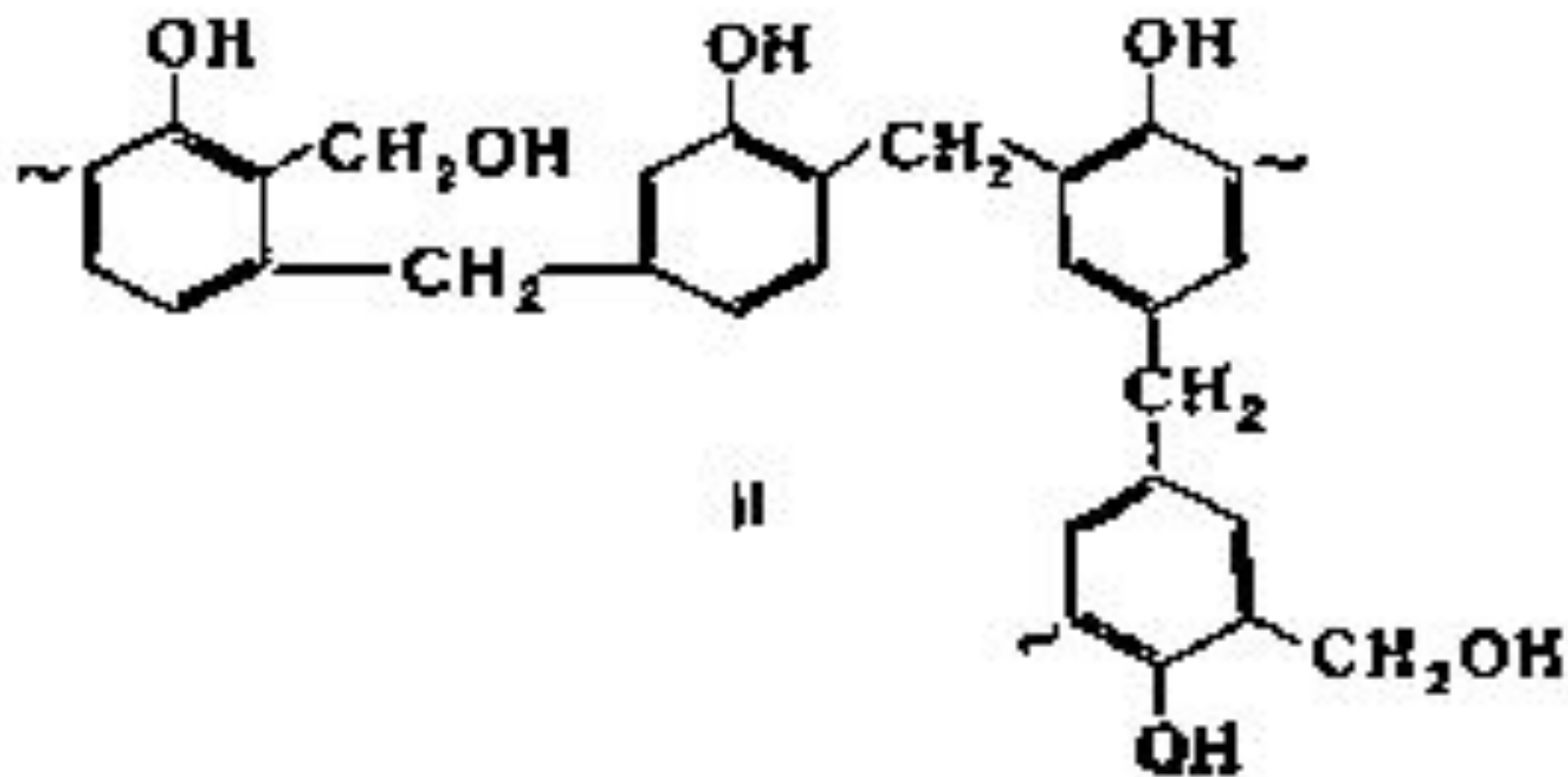
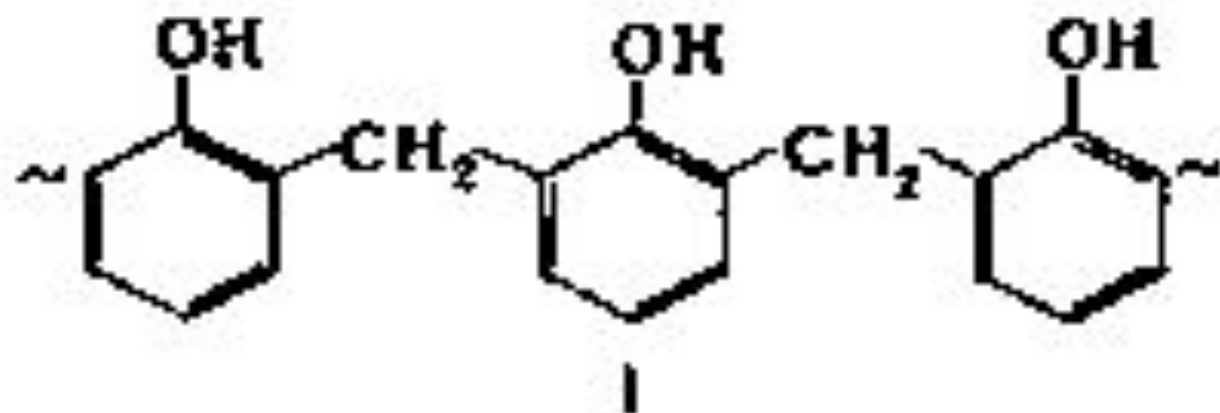
Фенолформальдегидная смола, которая превосходит эпоксидку и по прочности, и по термостойкости. Но главное - волокна-то длинные-длинные. Прямо прядями... Вот берется такой клок стекловолокон:



Феноло-альдегидные смолы

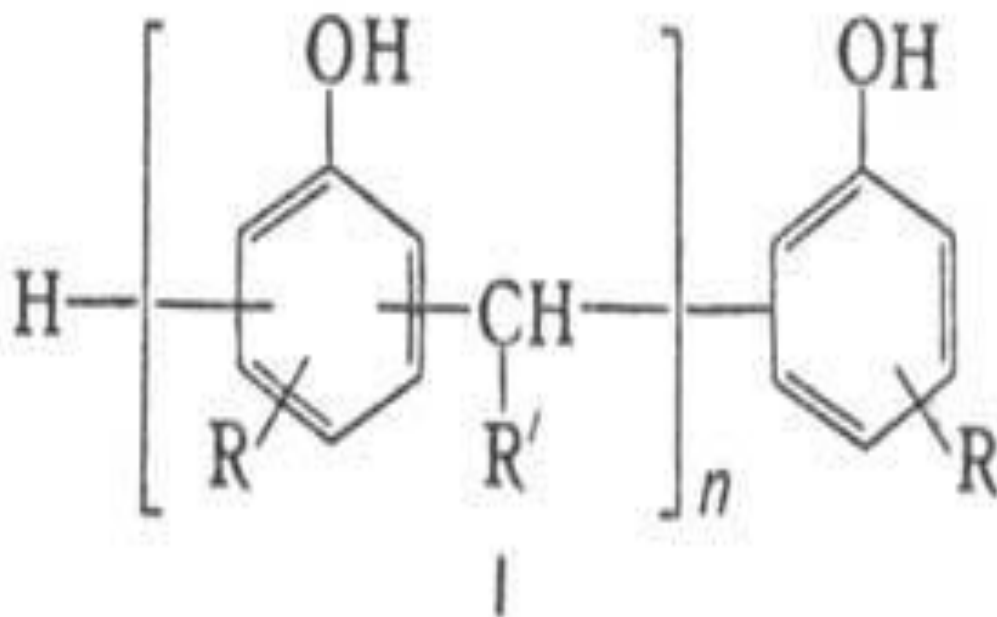
Феноло-альдегидные смолы олигомерные продукты поликонденсации фенола, его гомологов (крезолов, ксиленолов) и многоатомных фенолов (например, резорцина) с альдегидами (формальдегидом и фурфуролом). Наибольшее практическое значение имеют феноло-формальдегидные смолы (ФФС), получаемые из фенолов и формальдегида. В зависимости от соотношения реагирующих веществ и природы катализатора образуются термопластичные (новолаки) или терморсактивные (резолы) смолы. Так, в присутствии кислых катализаторов (обычно соляной или щавелевой кислоты) при избытке фенола получают новолачные смолы; в присутствии основных катализаторов, например NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH , при избытке формальдегида – резольные смолы.

- Новолачные смолы – преимущественно линейные олигомеры, в молекулах которых фенольные ядра соединены метиленовыми мостиками (например, I) и почти не содержат метилольных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$), Резольные смолы – смесь линейных и разветвленных олигомеров (например, II), содержащих большое число метилольных групп, способных к дальнейшим превращениям:



Новолаки получают по периодической и непрерывной схеме; резолы – только по периодической. Технологический процесс включает стадии поликонденсации, осуществляемой при температуре кипения смеси (90–98 °С), и сушки, проводимой при остаточном давлении 13,30–19,98 H/M^3 , или 100–150 мм р.м. см. Температура в конце сушки при получении новолаков 120–130 °С, резолов 90–105 °С. Новолачные смолы выпускают в виде твёрдых продуктов (стеклообразных кусков, чешуек или гранул), резольные – в виде твёрдых и жидких.

Новолаки и резолаы (молярная масса 600–1300 и 400–1000 соответственно) хорошо растворяются в спиртах и ацетоне, окрашены в зависимости от типа использованного катализатора в различные цвета – от светло-жёлтого до красноватого. В процессе переработки при нагревании ФФС отверждаются, причём для отверждения новолачных смол необходим отвердитель (обычно вводят уротропин; 6–14% от массы смолы). При отверждении резольных смол различают три стадии: А (начальная), В (промежуточная), С (конечная). На стадии А смола (резол) по физическим свойствам аналогична новолакам, т.к. растворяется и плавится, на стадии В смола (резитол) способна размягчаться при нагревании и набухать в растворителях, на стадии С смола (резит) не плавится и не растворяется.



Обычно $R = R' = H$; иногда $R = CH_3, C(CH_3)_3, OH$;

$R' = \overbrace{OCH=CHCH=C}^{\quad}$; $n = 4-8$

НОВОЛАЧНЫЕ СМОЛЫ (новолаки), общей ф-лы I.

- Новолачные смолы-стеклообразные в-ва (куски, чешуйки, гранулы) от светло-желтого до темно-красного цвета; мол. м. 500-900; плотн. ок. $1,2 \text{ г/см}^3$; т. каплепад. 90-130 °С; содержат 1-7% своб. фенола; раств. в спиртах, кетонах, сложных эфирах, фенолах, водных р-рах щелочей. Смолы на основе п-трет-бутилфенола и искусств. копалы раств. в маслах. Резорцино-альдегид-ные смолы раств. в воде; другие новолачные смолы в воде набухают и размягчаются. В отсутствие влаги новолачные смолы стабильны при хранении.

Мочевино-формальдегидные и меламино-формальдегидные смолы

Продукты конденсации мочевины или меламина с формальдегидом - другой вид давно известных и хорошо исследованных терморезистивных полимеров. Начальная стадия реакции и здесь заключается в образовании промежуточного вещества, имеющего много реакционноспособных групп. Например, в случае мочевины сначала получают тригидроксиметилмочевину и тетрагидроксиметилмочевину $(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{CON}_2$.

.....
.....
.....

.....
.....
.....

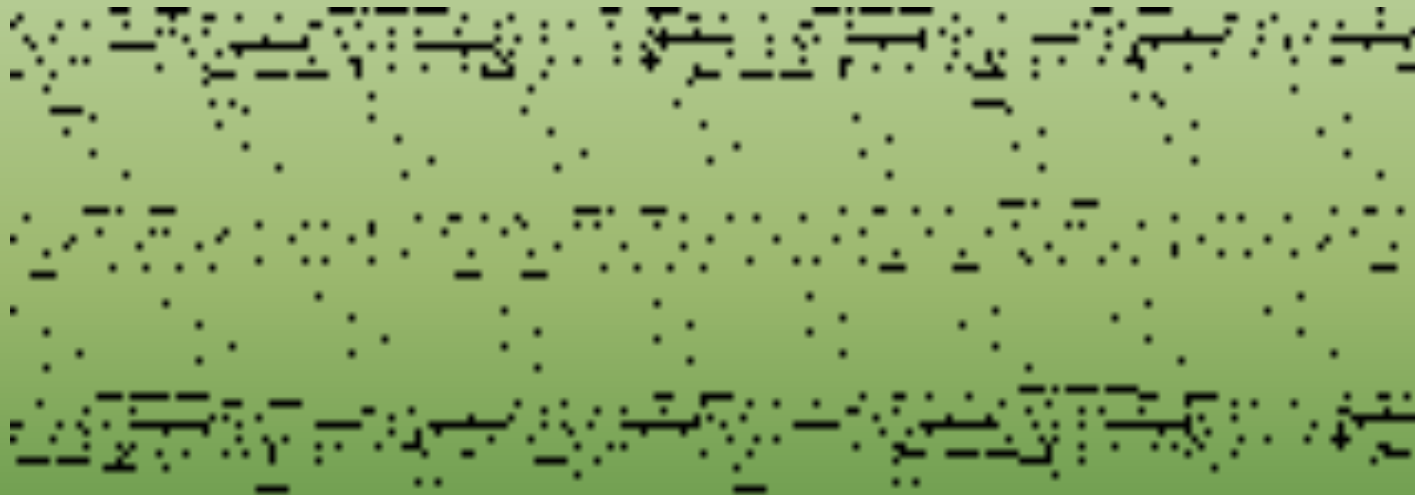
.....
.....

.....
.....
.....

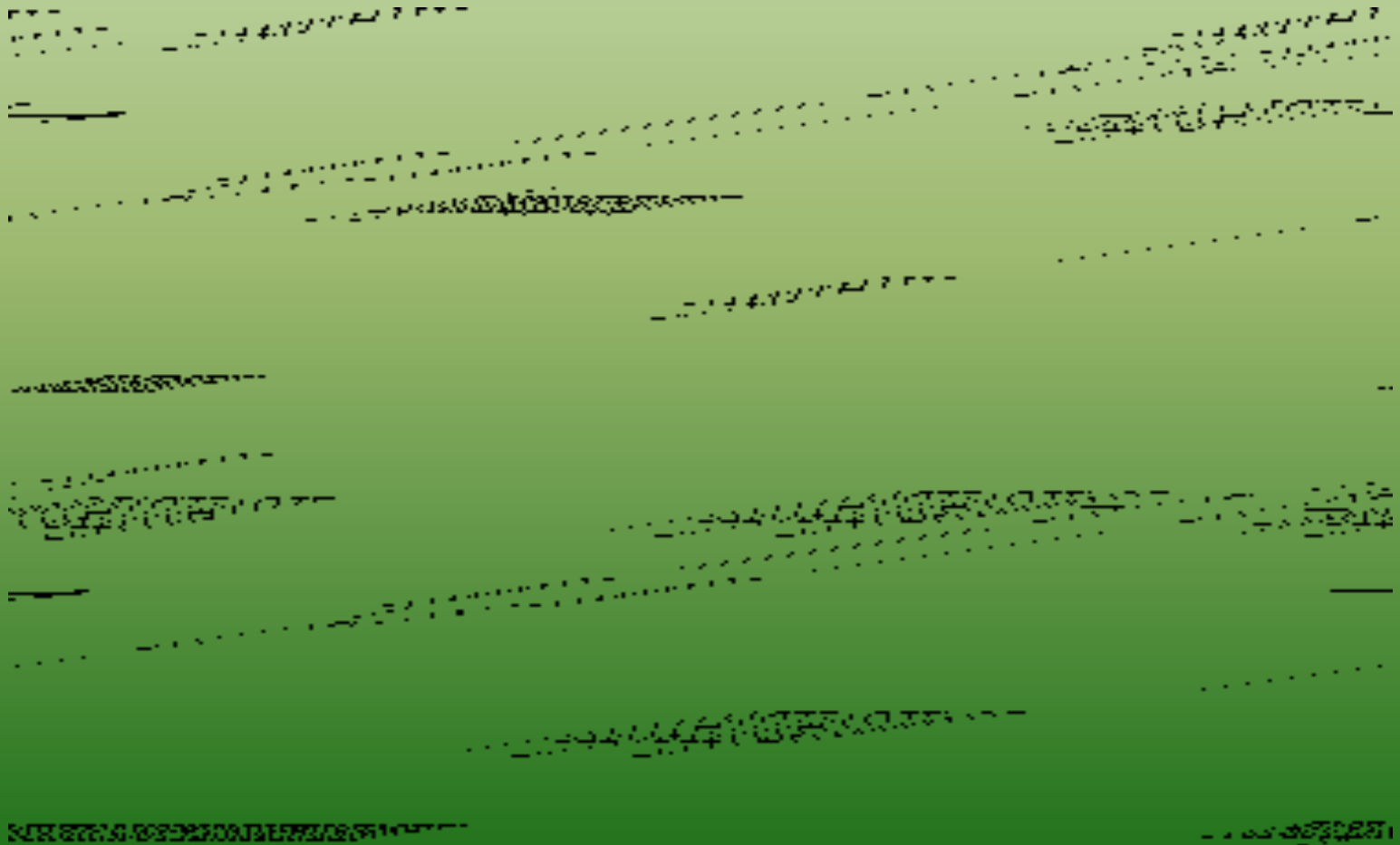
.....
.....

.....

Гидроксиметилмочевины конденсируются, выделяя воду и образуя трехмерную сетчатую структуру следующего вида:



Меламин реагирует с формальдегидом, образуя полифункциональное промежуточное соединение - гексагидроксиметилмеламин:

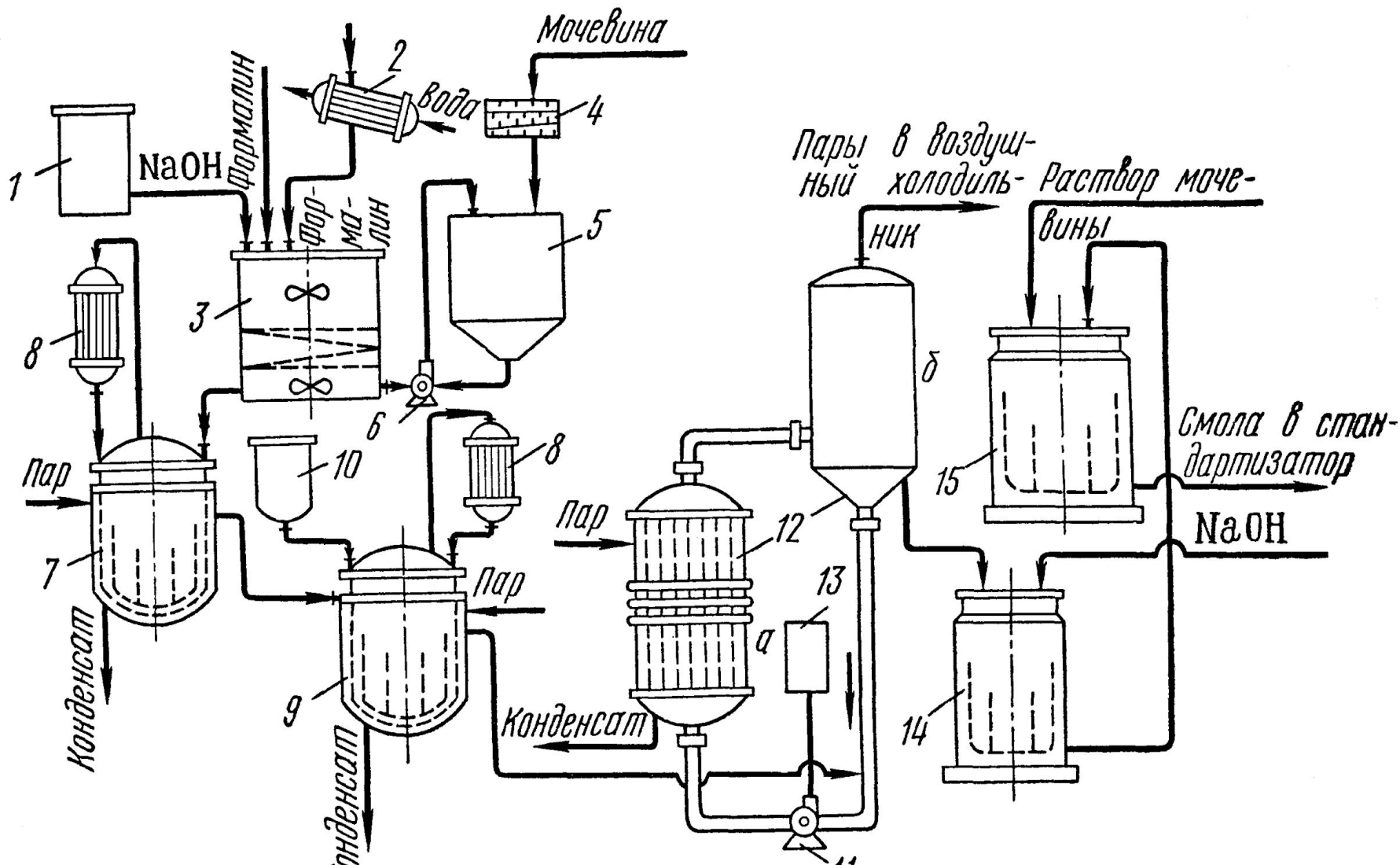


Как и в случае феноло-формальдегидных смол, здесь также существуют водорастворимые или диспергируемые в воде, частично конденсированные либо сухие, порошкообразные промежуточные соединения, которые, отщепляя воду, превращаются в бесцветные, прозрачные, твердые, тугоплавкие, нерастворимые материалы. Спектр применения их очень широк; они используются в качестве клеев, пропиток, придающих тканям несминаемость, а бумаге - водостойкость, и для изготовления прессованных изделий - тарелок, чашек, ножей, рукояток для щеток и многих других предметов домашнего обихода или иного назначения в отелях, ресторанах и на промышленных предприятиях.

Технология производства

Механизм образования мочевино-формальдегидных смол сложен. Всегда в качестве начального продукта образуется моно- и диметиллолмочевина, которые при дальнейшей поликонденсации в слабокислой среде дают линейные полимеры.

Технологический процесс производства мочевино-формальдегидной смолы осуществляется жидкофазным непрерывным методом и состоит из следующих основных стадий: подготовка сырья; приготовление реакционного раствора; конденсация в щелочной и кислой средах; нейтрализация и сушка смолы; доконденсация смолы с мочевиной; охлаждение, стабилизация и стандартизация смолы.



1, 13 — мерники едкого натра, 2 — теплообменник для формалина, 3 — смеситель, 4 — зубчатая дробилка, 5 — емкость, 6, 11 — циркуляционные насосы, 7 — первый реактор, 8 — холодильник, 9 — второй реактор, 10 — мерник кислоты, 12 — выпарной аппарат (а — кипятыльник, б — сепаратор), 14 — сборник смолы, 15 — реактор.

В смеситель 3 подаются 2%-ный раствор едкого натра из мерника 1 и формалин из прицеховой ёмкости. Формалин может охлаждаться в теплообменнике 2. Едкий натр загружается из расчёта получения в растворе рН 4,8 – 6,5. Мочевина измельчается на зубчатой дробилке 4 и подаётся в ёмкость 5, через которую прокачивается смесь формалина с едким натром из смесителя 3 циркуляционным насосом 6. Циркуляция ведётся до полного растворения мочевины, после чего определяется рН раствора, которая должна быть в пределах 7,5 – 8,5. Коэффициент рефракции должен быть 1,409 – 1,412. В реакционной смеси поддерживается температура 20 – 35 °С за счёт подачи воды или пара в змеевики смесителя 3.

Из смесителя 3 конденсационный раствор непрерывно подаётся в реактор 7 со скоростью, зависящей от производительности агрегата. Реактор снабжён рубашкой для нагрева и охлаждения, якорной мешалкой и холодильником 8. В реакторе 7 проводится конденсация в щелочной среде при 90 – 98 °С и непрерывном перемешивании. Пары конденсируются в холодильнике 8 и стекают обратно в реактор. При конденсации рН раствора снижается до 6,0 – 7,0. В начальной стадии процесса в нейтральной или слабощелочной среде образуется смесь моно- и диметилломочевин, растворимых в воде. При дальнейшем нагреве происходит поликонденсация метилломочевин, в результате образуется линейный полимер с метиленовыми связями и выделяется вода.

Из реактора 7 реакционный раствор непрерывно перетекает в реактор 9, в который также непрерывно поступает из мерника 10 серная кислота (0,5 – 1,0%-ный раствор). В реакторе поддерживается рН смеси 5,0 – 5,4 и температура 94 – 98 0С . Поликонденсация при непрерывном перемешивании продолжается до достижения вязкости смолы 14 – 15 по вискозиметру ВЗ-1. Образовавшиеся пары конденсируются в холодильнике 8 и стекают обратно в реактор 9.

- Сконденсировавшаяся смола подаётся непрерывно из реактора 9 циркуляционным насосом 11 в выпарной аппарат 12, состоящий из кипятильника кожухотрубного а и сепаратора б. Для нейтрализации смолы и поддержания рН в пределах 7,0 – 8,0 в насос из мерника 13 непрерывно поступает 2%-ный раствор едкого натра. Кипятильник представляет собой трубчатый теплообменник, в трубках которого циркулирует смола, а в межтрубном пространстве – пар давлением 4 кгс/см². Сепаратор – цилиндрический аппарат с коническим днищем и крышкой.

Сушка смолы проводится при рН 7,0 – 7,8, температуре 96 – 100 0С до достижения вязкости от 50 – 60 до 110 – 120 (по вискозиметру ВЗ-1). Пары, получаемые при сушке смолы, поступают в воздушный холодильник, конденсируются; надсмольная вода собирается в ёмкость, откуда перекачивается для дальнейшей обработки (выделения метанола и очистки остатков формальдегида).



- Упаренная смола поступает из сепаратора в сборник 14, в который подаётся 2%-ный раствор едкого натра для поддержания рН смолы в пределах 7,0 – 8,0. Из сборника 14 смола подаётся в реактор 15, в который поступает расчётное количество 64 – 67%-ного водного раствора мочевины, и при 60 – 85 происходит доконденсация смолы до достижения содержания формальдегида ниже 1,2%.

- Из реактора 15 смола перекачивается в стандартизатор, где она стабилизируется 25%-ной аммиачной водой для повышения рН до 7,5–9,0 и увеличения жизнеспособности, и стандартизируется в результате перемешивания.
- Из стандартизатора смола перекачивается насосами в складские ёмкости, из которых она поступает в железнодорожные цистерны и бочки.

Алкидные смолы

Эта важная группа термореактивных полимеров образуется при взаимодействии бифункциональных кислот или их ангидридов (например, фталевой кислоты или ее ангидрида) с многоатомными спиртами, например глицерином:



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Здесь продукт конденсации представляет собой тетрафункциональную единицу, которая претерпевает дальнейшую поликонденсацию в трехмерную сетчатую структуру. В результате получается бесцветная, прозрачная, твердая, прочная высокоплавкая композиция, используемая с большим успехом для покрытия, в том числе при отделке автомобилей. Исходные материалы дешевы, а промежуточным веществам можно придать новые свойства, сшивая их с пигментами, пластификаторами, наполнителями и стабилизаторами.