

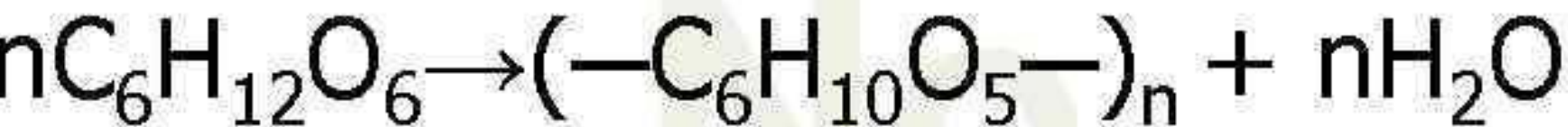
Технология пластических масс
на основе
поликонденсационных смол.



Поликонденсация - это реакция образования макромолекул при соединении мономеров между собой, сопровождающаяся отщеплением простых веществ - воды, спирта, аммиака, хлористого водорода и т.п.

- В основе поликонденсации лежит реакция замещения.
- Поликонденсация – процесс ступенчатый, т.к. образование макромолекул происходит в результате ряда реакций последовательного взаимодействия мономеров, димеров или n -меров как между собой, так и друг с другом.
- Элементные составы исходных мономеров и полимера отличаются на группу атомов, выделившихся в виде низкомолекулярного продукта
- Поликонденсация является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях.
- В результате реакции образуются полимерные цепи различной длины, т.е. продукт полидисперсен;

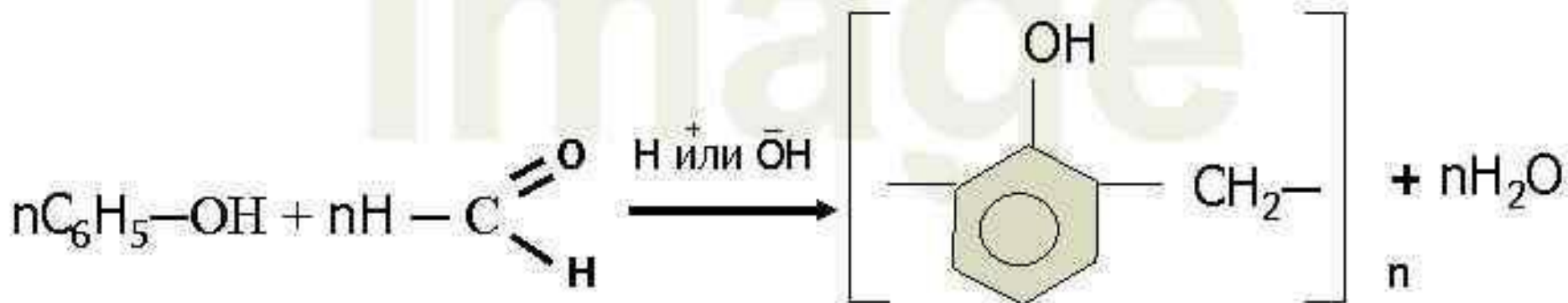
Реакция поликонденсации



Глюкоза

Полисахарид

(крахмал, целлюлоза)



Фенол

Формальдегид

Фенолформальдегидная

смола

Немного истории

- **1740 г.**, немецкий химик Андреас Маргграф получил **формальдегид**
- **1834 г.**, немецким химиком Ф. Рунге из каменноугольной смолы был выделен **фенол**
- **1872 г.**, немецкий химик А.Байер впервые получил фенолформальдегидную смолу.
- Первыми синтетическими пластмассами, которые начали применять в промышленности, были фенопласты. В **1902 г.** в полузаводских условиях была получена первая синтетическая смола лаккаин, путем конденсации фенола с формальдегидом.
- **1909 г.**, в США голландцем Л.Х. Бакеландом была создана фенолформальдегидная пластмасса - **бакелит**.
- В период **1907—1914 гг.** было осуществлено промышленное производство синтетических твердых смол на основе фенолоальдегидной конденсации. В этих работах выдающуюся роль сыграл русский химик профессор Г. С. Петров.
- **1921 г.** разработана первая



Немецкий химик А.Байер

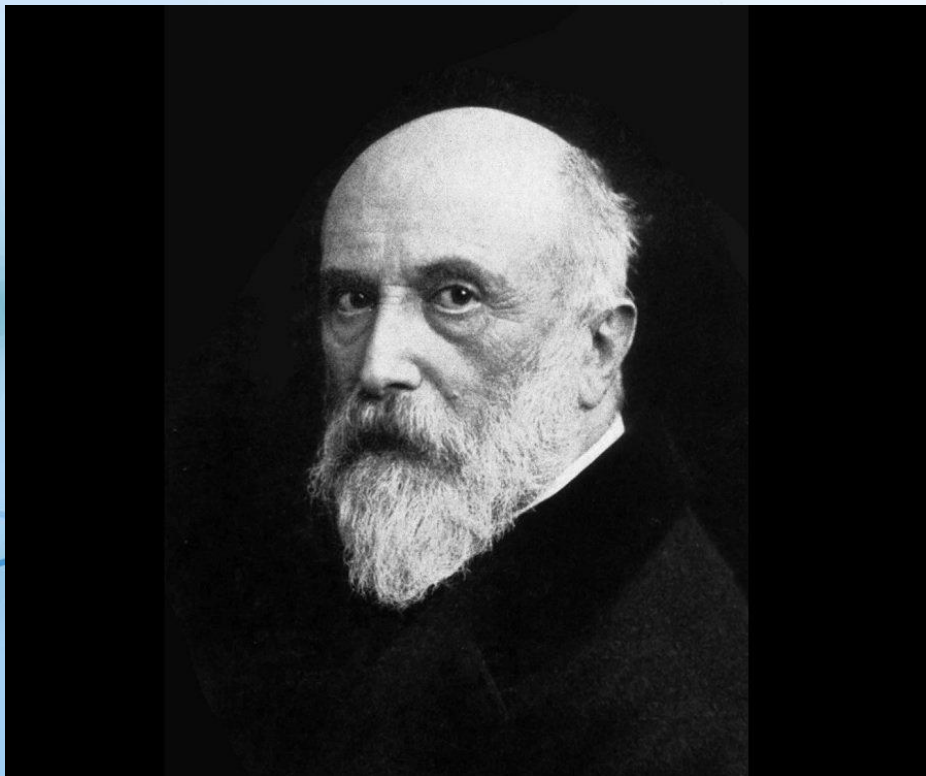


Немецкий химик Андреас Маргграф



Завод в Нижнем Мальцеве

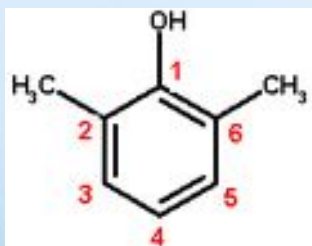
История открытия



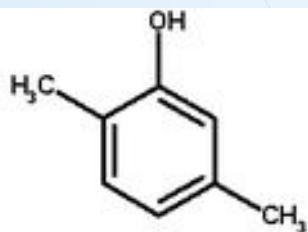
- Когда немецкий химик Адольф Байер в 1872г. Смешал формальдегид и «карболовую кислоту» (раствор фенола). Он получил смолообразную вязкую массу. При нагревании она превращалась в твердое не растворимое вещество, которое далее уже не плавилось. В то время Байер еще не мог представить, какое огромное значение приобретает в последствии , полученный им продукт.

Фенолформальдегидные смолы

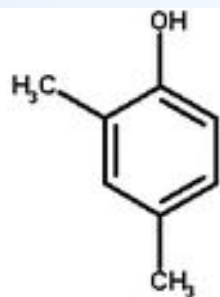
- - первые синтетические полимеры, которые в начале XX в. начали получать методом поликонденсации *фенолов с альдегидами*.
- В качестве *фенольного* сырья применяют **фенол, крезол (метилфенол), ксиленол и резорцин**.
- *альдегидного* - **формальдегид, фурфурол, уротропин и лигнин**.
- Пластмассы на основе фенолформальдегидных смол называют фенопластами.
- В зависимости от условий проведения реакции получают два типа смол: *новолачные и резольные*.



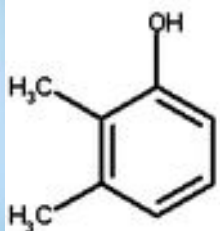
2,6-диметилфенол



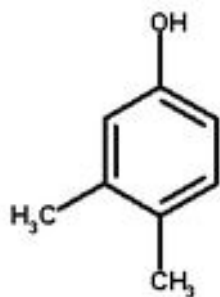
2,5-диметилфенол



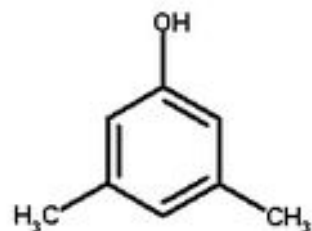
2,4-диметилфенол



2,3-диметилфенол

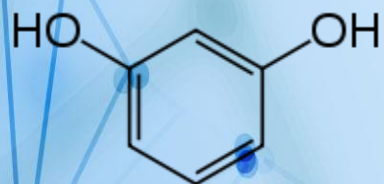


3,4-диметилфенол

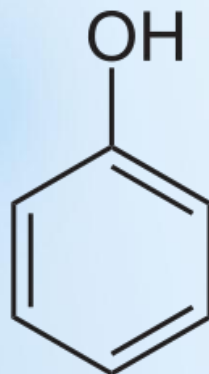


3,5-диметилфенол

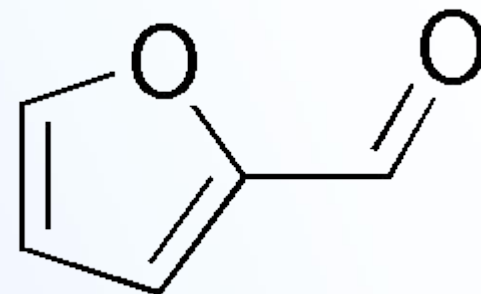
ксиленол



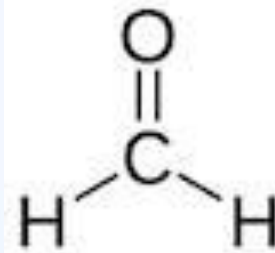
резорцин



фенол



фурфурол



формальдегид

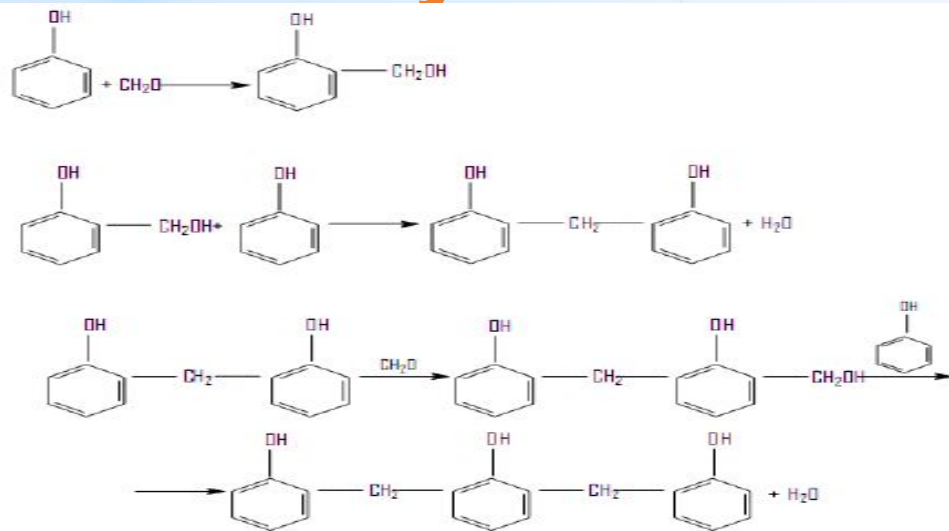
Продукт производства

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ:

Резольные смолы получают при поликонденсации с избытком альдегида (отношение альдегида к фенолу 6:5 или 7:6) и при щелочном катализаторе (гидроксид натрия, калия). Резольные смолы терморезистивны, для их отверждения нужен лишь нагрев, отвердители не используются. Продукты такой термической реакции называются резитами.

Новолачные смолы получают при поликонденсации с избытком фенола (отношение фенола к альдегиду в молях 6:5 или 7:6) и при кислотном катализаторе (соляная или щавельная кислота). Новолачные смолы термопластичны, они растворяются в спирте и ацетоне; выпускают их в виде порошка. Новолачная смола отверждается при нагреве с применением отвердителя.

Получение новолачных смол



Новолачные смолы получают при избытке фенола в кислой среде.

Новолачная смола — линейный олигомер, термопластичный, твердый, хрупкий, растворимый в спирте, ацетоне.

На первой стадии реакции будут образовываться п- и о-монооксибензиловые спирты.

В кислой среде фенолоспирты быстро реагируют (конденсируются) с фенолом и образуют дигидроксидифенилметаны. Образовавшиеся дигидроксидифенилметаны взаимодействуют с формальдегидом или фенолоспиртами.

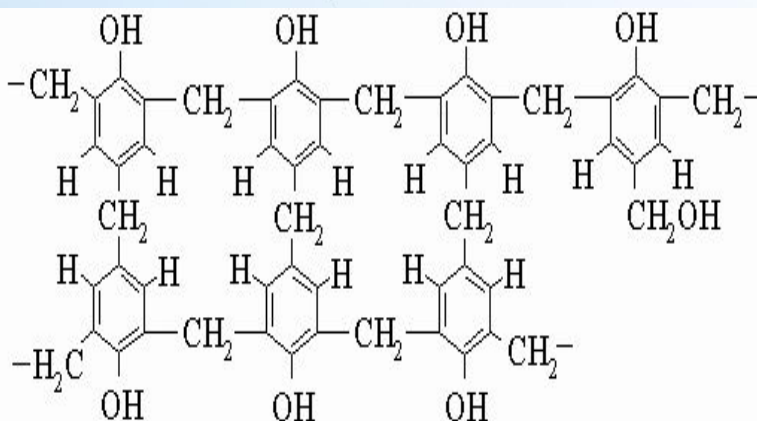
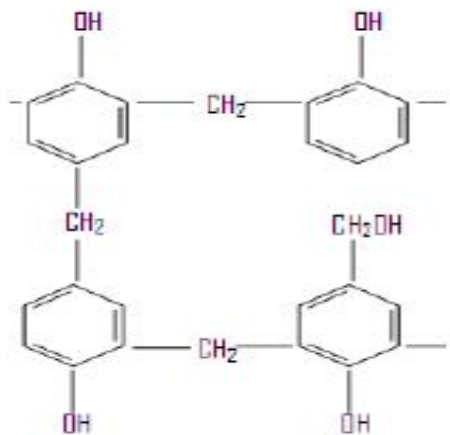
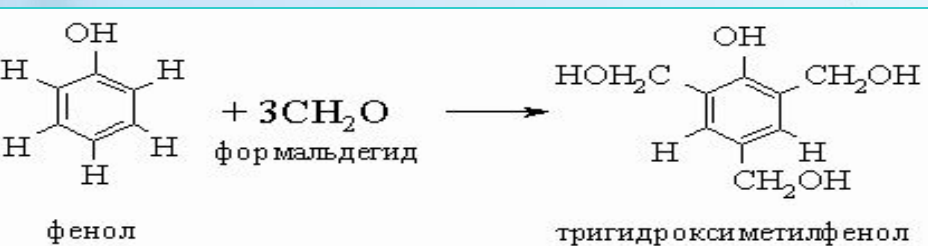
Дальнейший рост цепи происходит за счет последовательного присоединения формальдегида и конденсации.



Получение резольных смол

Резольные смолы (РС), называемые также бакелитами – смесь линейных и разветвлённых олигомеров, содержащих большое число метилольных групп $-CH_2OH$, способных к дальнейшим превращениям.

При избытке формальдегида в щелочной среде образуются резольные смолы.



Резитол имеет шитую структуру с редкими сшивками, **термореактивный**: при нагревании размягчается, но не плавится, растворяется в сильнополярных растворителях.

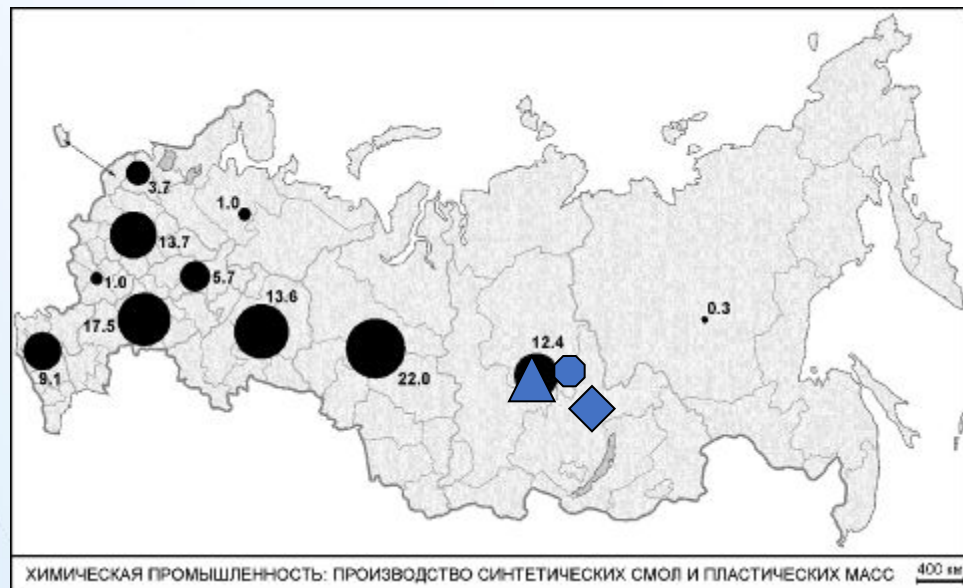
Резит – термореактивный с частыми сшивками, не разлагается при нагревании и не растворяется в растворителях.

Свойства пластмасс на основе резольных смол

- Пластмассы имеют высокую теплостойкость, длительно выдерживают 125°C , кратковременно – 170°C .
- Выпускаются в основном в виде наполненных пластмасс.
- Имеют хорошие физико-механические свойства, но обладают некоторой хрупкостью.
- Хорошая химическая устойчивость к воде, кислотам средней концентрации, масло- и бензостойкие, но не устойчивы к щелочам.
- Обладают микробиологической стойкостью, т.к. фенол и формальдегид обладают фунгицидными свойствами.
- Стойкие к старению, но не обладают светостойкостью.
- Окрашиваются в темные цвета, поскольку фенол при окислении приобретает некрасивую рыжую окраску.
- Имеют высокие диэлектрические свойства, но не стойкие к электрической дуге, поэтому эти пластмассы ограничено используют для электроустановочных изделий.
- Фенол и формальдегид токсичны: фенол имеет специфический запах, поэтому эти пластмассы не используют для изготовления посуды и других изделий, которые контактируют с продуктами.

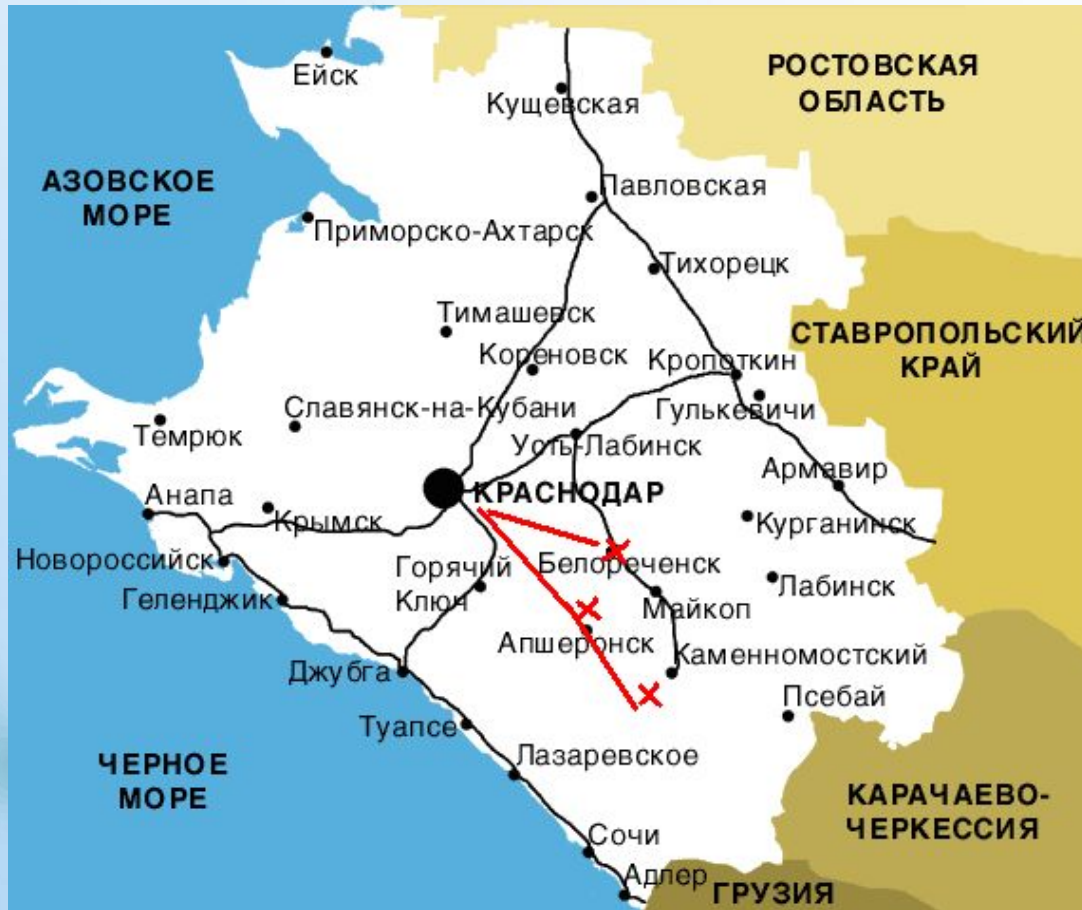
Источник сырья:

1. Фенол – получен синтетическим способом из бензола, продукта переработки нефти. В г. Красноярск фенол поступает по ЖД дороге.
2. Формальдегид – получен методом окисления одноатомных спиртов, который получают из синтез – газа.



- ▲ Завод «Фенолформальдегидных смол» (г.Красноярск).
- Завод «Производство фенола» (Эвенкийская автономная область – месторождение нефти).
- ◆ Завод «Производство формальдегида» (г.Красноярск. Здесь находится спиртовой завод).

Источник сырья, месторождение, доставка



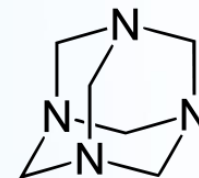
Доставка сырья в Краснодар в цистернах по железной дороге

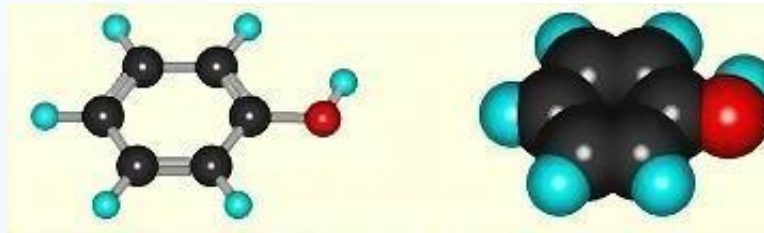
Главные компоненты:

- смола (новолачного или резольного типа), выполняющая роль связующего,
- наполнитель, по виду которого обычно определяют композицию:
порошкообразные наполнители - **пресспорошки**,
волокнистые – **волокниты, стекловолокниты, асбоволокниты**;
листовые – слоистые пластики (**текстолиты, стеклотекстолиты, асботекстолиты**),
бумага – **гетинакс**, древесный шпон – **древеснослоистый пластик**.
порообразователь (пенообразователь) - **фенопенопласты** и ячеистые конструкции, т. н. **сотопласты**.

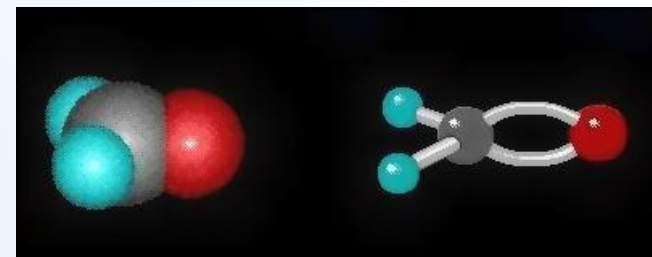
*В состав фенопластов могут входить также отвердители – главным образом **уротропин** (обязательный компонент в композициях на основе новолачной смолы), ускорители отверждения (СаО или MgO), смазки (жирные кислоты, их соли, парафин), красители, инертные добавки и др.*

уротропин





- Нефть - риформинг для получения бензола. Использование пропан-пропиленовой фракции газов крекинга нефти
- Природный газ - метан
- Серная кислота, никель, серебро - катализаторы
- Кислород – окислитель метана

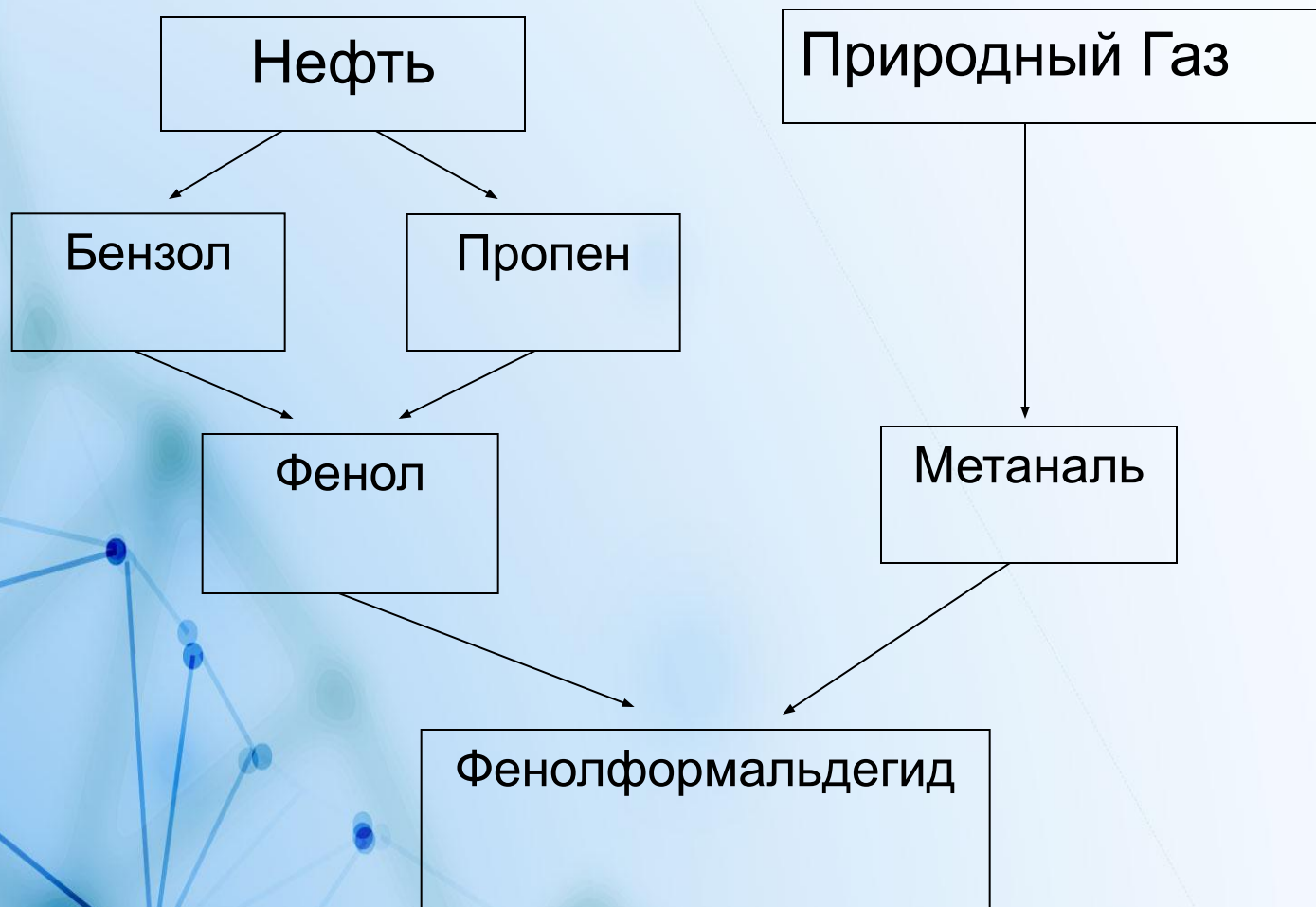


Характеристика

Фенол – бесцветное, кристаллическое вещество с характерным запахом. Его температура плавления 40,9 С. В холодной воде он мало растворим, но уже при 70 С растворяется в любых отношениях. Фенол ядовит.

Метаналь – бесцветный газ с резким запахом. Раствор метанала в воде (35-40%-ный) называется формалином.

Реакции технологического процесса



Производство фенопластов

- Прессматериалы типа фенопластов изготавливают "сухими" и "мокрыми" методами. При "сухих" методах смола применяется в сухом виде, а при "мокрых" в виде спиртового лака (лаковый способ) или водной эмульсии (эмульсионный способ).
- Переработка фенопластов в изделие производится различными способами. Самым старым и самым распространенным промышленным способом является прямое прессование (называемое также горячим или компрессионным прессованием) применим ко всем видам прессматериалов.
- Способ непрерывного выдавливания применяется для изготовления различных профильных изделий из пресспорошков (трубки, стержни, уголки).
- Армированные фенопласты получают главным образом путем пропитки связующим волокнистых наполнителей.

Процесс изготовления

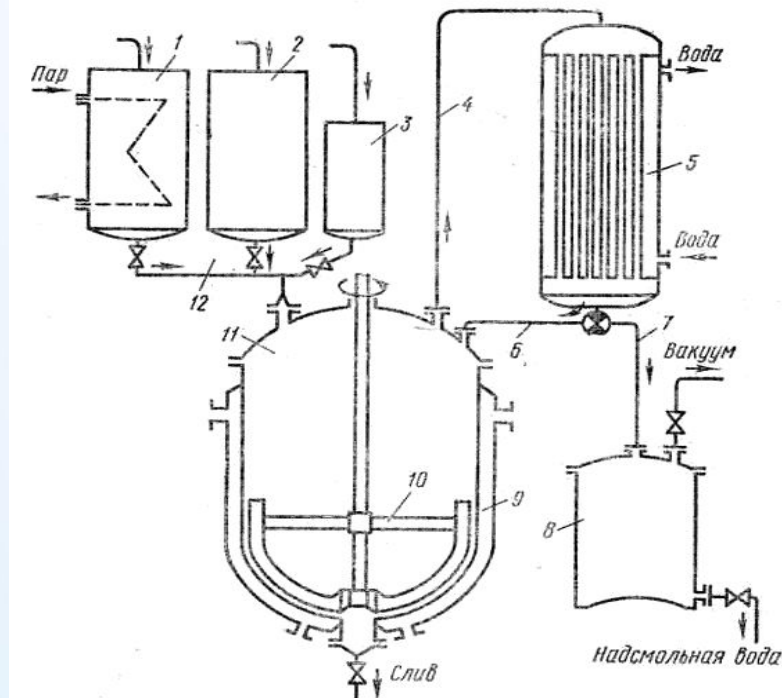
Исходное сырье, предварительно проанализированное заводской лабораторией в соответствии с действующими ГОСТами и техническими условиями, дозируется весовыми или объемными мерниками. Конденсацию проводят в реакторах, снабженных мешалками, холодильниками и приборами (термометры, манометры, вакуумметры), позволяющими контролировать процесс.

В общем виде процесс конденсации фенольных смол в щелочной среде происходит следующим образом.

В рубашку 9 реактора пускают пар и нагревают реактор до 40—45°C. В реактор 11 загружают расплавленный фенол или жидкие фенолы (фенольную фракцию, трикрезол и др.) из мерника 1 по трубопроводу 12, а затем при работающей мешалке 10 раствор едкого натра или другого щелочного катализатора из мерника 3.

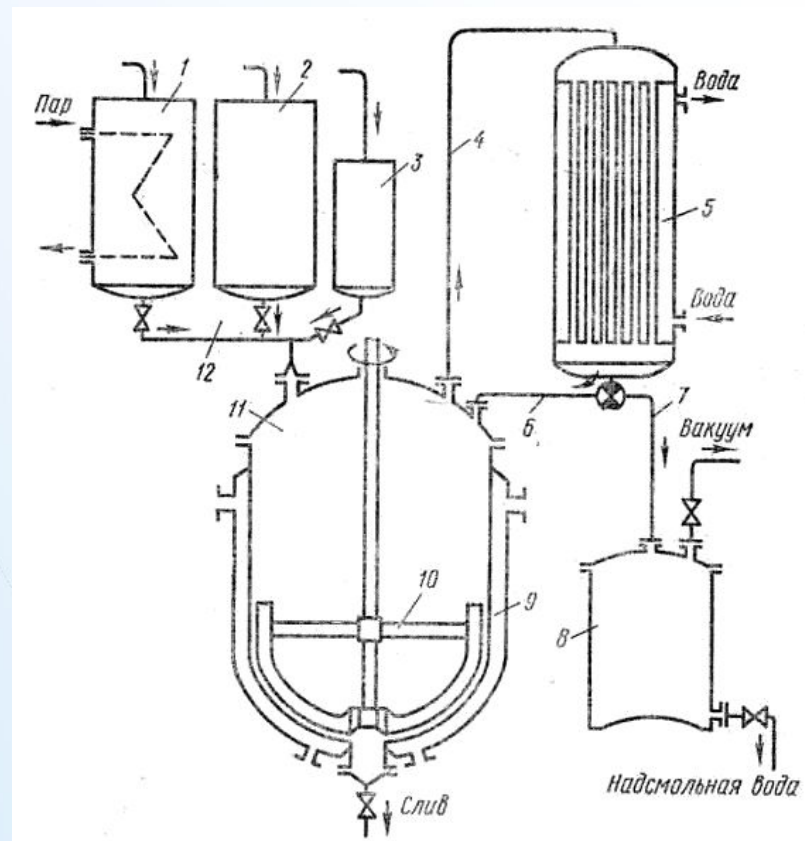
Перемешивание продолжают 20—40 мин. Затем включают холодильник 5 на обратное действие, т.е. конденсат может по трубопроводу 4, холодильнику 5 и трубопроводу 6 вернуться в реактор 11. При работающей мешалке загружают воду и формалин из мерника 2.

Смесь нагревают до тех пор, пока температура не достигнет 50—70°C, а иногда и выше, после чего обогрев выключают. Так как процесс взаимодействия фенола с формальдегидом протекает с большим выделением тепла (реакция экзотермическая), для поддержания температуры в требуемых пределах периодически вводят в рубашку реактора холодную воду для охлаждения.



1 — мерник фенола, 2 — мерник формалина, 3 — мерник катализатора, 4, 6, 7, 12 — трубопроводы, 5 — холодильник, 8 — вакуум-сборник, 9 — паровая рубашка, 10 — мешалка, 11 — реактор

- После выдержки реакционной смеси, которая соответствует периоду образования первичных продуктов и их частичной поликонденсации, для большинства смол температуру реакции повышают до кипения (96—98°C). При этом следят, чтобы кипение реакционной массы было равномерным и не бурным. Интенсивность кипения регулируют периодической подачей в рубашку реактора пара или холодной воды. В процессе кипения ускоряется поликонденсация первичных соединений, снижается содержание свободного фенола и формальдегида в смоле, нарастает ее вязкость. Последующие операции представляют собой различной продолжительности выдержки смолы при температуре 70—90°C до получения требуемой вязкости. Затем в рубашку реактора подают холодную воду и охлаждают смолу до температуры 20—30°C, после чего сливают ее в приемники. Для получения повышенной концентрации и вязкости смолу подвергают частичному обезвоживанию в вакууме. Для этого переключают холодильник на прямое действие по трубопроводам 4 и 7, включают вакуум-насос через вакуум-сборник 8. Вакуум-сушку смолы ведут при 70—75°C и разрежении не менее 480—500 мм рт.ст. По окончании вакуум-сушки включают обратный холодильник и охлаждают полученную смолу до 20—30°C. По внешнему виду клеящие фенолформальдегидные смолы представляют собой прозрачные жидкости различной вязкости, от светло-янтарного до темновисневого цвета. Они обладают специфическим фенольным запахом. Предельно допустимая концентрация фенола в воздухе производственных помещений составляет 5 мг/куб.м.



1 — мерник фенола, 2 — мерник формалина, 3 — мерник катализатора, 4, 6, 7, 12 — трубопроводы, 5 — холодильник, 8 — вакуум-сборник, 9 — паровая рубашка, 10 — мешалка, 11 — реактор

Стадии производства

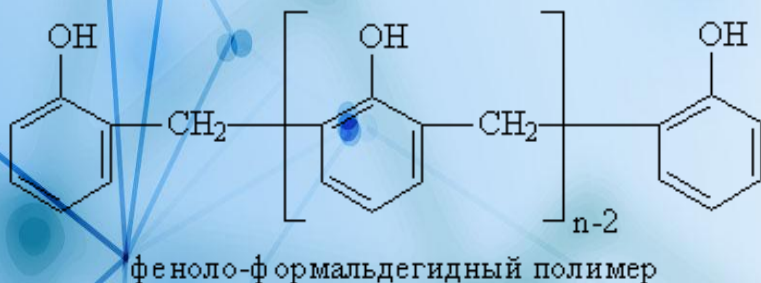
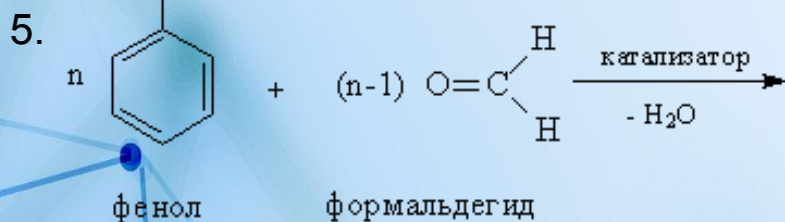
СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА:

- 1 – перемешивание в герметическом вакуумном реакторе с одновременным нагревом
- 2 – поликонденсация в трубчатом холодильнике, сбор дистиллята и отвод в общую емкость (стадия А)
- 3 – обезвоживание и удаление низкомолекулярных (летучих) компонентов (стадия В)
- 4 – затвердевание в холодильном агрегате (стадия С)
- 5 – получение растворов.

Процесс поликонденсации зависит от следующих факторов, которые существенно влияют на строение и свойства конечного продукта: Функциональность и реакционная способность исходных фенолов; тип катализатора; мольное соотношение фенол/альдегид; продолжительность и температура реакции; pH реакционной среды.

Химические реакции

1. Получение синтез – газа: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ (при высокой температуре)
2. Получение метилового спирта: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{Q}$ (температура 250 – 300 °С, давление 10 МПа)
3. Окисление метанола: $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{C}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (температура 500 – 600 °С, в качестве катализаторов применяют металлические медь или серебро, осажденные на инертном пористом носителе или в виде металлической сетки).
4. Фенолы извлекаются из нефтяных дистиллятов прямой гонки и крекинг-дистиллятов при обработке щелочью.



Реакция проводится в присутствии кислых (соляная, серная, щавелевая и другие кислоты) или щелочных катализаторов (аммиак, гидроксид натрия, гидроксид бария). При избытке фенола и кислом катализаторе образуется линейный полимер - *новолак*, цепь которого содержит приблизительно 10 фенольных остатков, соединенных между собой метиленовыми мостиками.

Научные принципы производства

Обычно для производства фенолформальдегидных смол применяют **герметичные вакуумные реакторы**, соединённые с **трубчатым холодильником** и оборудованные устройством для **обогрева**, анкерной мешалкой, термометром, манометром, смотровым стеклом. Реакторы изготавливают из **материалов**, обладающих хорошей теплопроводностью – медь, легированные стали, никель, сплавы, легированные молибденом, и эмалированное железо. Поликонденсацию можно проводить в одну или несколько стадий, при этом можно **регулировать** количество вводимых формальдегида и катализатора, а также регулировать pH в ходе реакции. В конце поликонденсации после образования эмульсии смолы в воде проводят **обезвоживание и удаление** низкомолекулярных или летучих компонентов. Это следует проводить особенно тщательно. При этом происходит укрупнение молекул. Обезвоживание проводят при пониженном давлении или в обычных условиях.

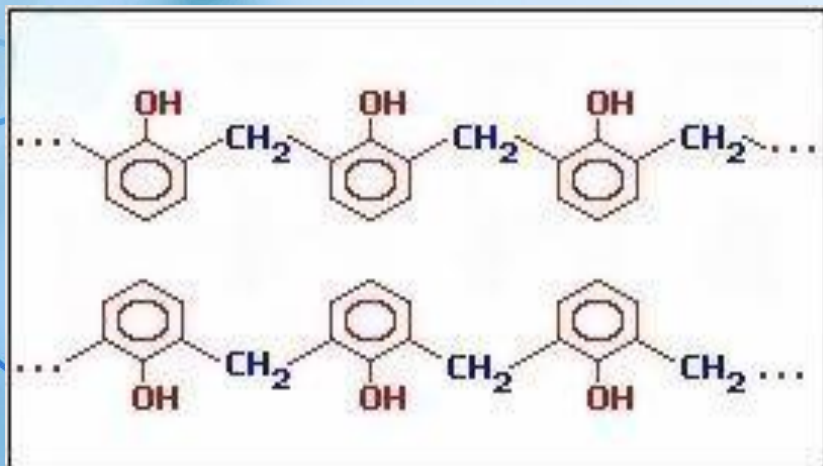
Продукт производства

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ:

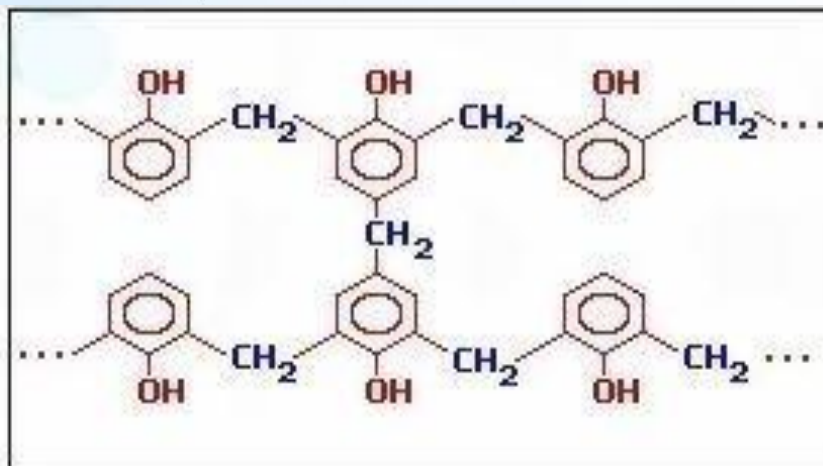
жидкие или твердые аморфные олиго- и полимерные продукты поликонденсации фенолов с формальдегидом или его производными.

Состав, структура и свойства определяются природой и соотношением исходных компонентов, а также условиями синтеза (среда, тип и количество катализатора, температура и т. п.)

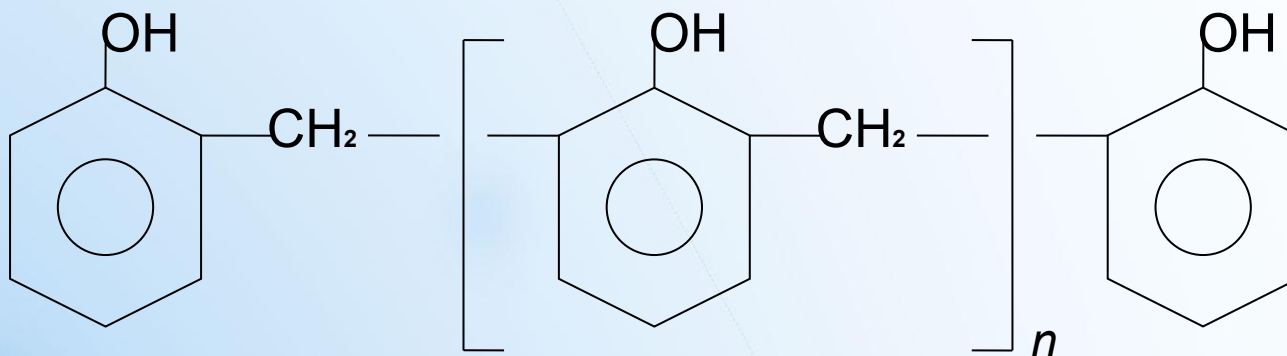
РЕЗОЛ



РЕЗИТ



Готовая продукция



Фенолформальдегидные (фенопласты) – твёрдые, хрупкие материалы тёмного цвета с блестящей поверхностью. При сильном нагревании разлагаются. Горят, распространяя резкий запах фенола, вне пламени постепенно гаснут. В ацетоне, бензоле и дихлорэтане не растворяются.

Фенопласты относятся к термореактивным пластикам, не горят, не размягчаются в пламени, обугливаются, выделяя запах фенола. Изделия из фенопластов характеризуются высокой тепло-, водо- и кислотостойкостью, хорошими электроизоляционными свойствами и механической прочностью, которая в зависимости от типа

Механические свойства. Фенопласты, обладают хорошими механическими свойствами.

В зависимости от состава и наполнителя могут быть получены твёрдые и прочные материалы

или же гибкие высокоэластичные плёнки и волокна.

Если взять так называемую весовую прочность, которая представляет собой отношение предела прочности к удельному весу, то для конструкционной стали она будет составлять примерно 1600кг, а для фенопластов – 1650кг.

Антифрикционные свойства.

Многие фенопласты обладают высокими свойствами.

Имеются фенопласты, которые могут работать без смазки в течении длительного периода времени.

Теплоизоляционные свойства.

Все фенопласты, как правило, плохо проводят тепло.

Их коэффициент теплопроводности равен 0,3– 0,4 ккал/м·час °С.

Фенопласты в ассортименте



Свойства фенопластов

Свойства	Фенопласты с наполнителем				
	порош- ковым	волок- нистым	слоистым		
	фенопласты (карболиты)	волокнит	гетинакс	текстолит	ДСП
Плотность, г/см ³	1,4	1,35...1,45	1,3...1,45	1,3...1,4	1,3...1,4
Теплостойкость по Мартенсу, °С	120...128	127...153	150...160	120...125	180
σ_B , МПа	30...60	30...35	60...160	65...100	130...300
$\sigma_{сж}$, МПа	150...190	80...150	160...290	120...250	100...180
$\sigma_{изг}$, МПа	5...7,27	5...8	6...10	12...16	14...28
Модуль упругости E	7000...9000	8500	10800...18000	6500...10000	30000
Ударная вязкость, Дж/см ²	40...60	90...104	80...200	350	170...180

Проблемы охраны среды, техника безопасности

Основные научные принципы: автоматизация и механизация производственных процессов, создание оптимальных условий для протекания химических реакций, использование теплоты химических реакций и др. Охране окружающей среды в нашей стране уделяется большое внимание. Предотвратить загрязнение окружающей среды возможно путём герметизации аппаратуры, применение газоочистительных и водоочистительных установок, созданием циклических и безотходных производств.

На химических производствах следует строго соблюдать правила техники безопасности:

- чтобы не допустить отравление газами, каждый рабочий должен иметь противогаз. В заводских помещениях систематически требуется контролировать содержание газов в воздухе.
- в помещениях, где работают с серной кислотой, в которых может образоваться серноокислотный туман, работающие должны быть в спецодежде, резиновых сапогах и в резиновых перчатках. Следует надевать защитные очки.

Вредное воздействие

- Фенолформальдегидные смолы оказывают вредное воздействие на кожу, они вызывают дерматиты и экземы. Неотверждённая фенолформальдегидная смола может содержать до 11 % свободного фенола. При отвержении фенолформальдегидных смол в пластмассе (фенопласты) происходит сшивка олигомерных фрагментов смолы с участием содержащегося в ней свободного фенола, при этом содержание фенола, инкорпорированного в фенопласте, снижается до следовых количеств; санитарными нормативами РФ регламентируются допустимые количества миграции фенола и формальдегида для изделий из фенопластов; в частности, для изделий, контактирующих с пищевыми продуктами для фенола — 0,05 мг/л, для формальдегида — 0,1 мг/л.

Применение фенолформальдегидных смол

Фенолформальдегидные полимеры широко применяют в строительстве. Их используют для производства клеев, спиртовых лаков, эмалей, красок и политуры, твёрдых древесноволокнистых и древесностружечных плит, для изготовления сотовых пласт и стеклотекстолита, а также крупногабаритных панелей и плит для стен и перекрытий зданий, сборных конструкций, складов, гаражей и т.д.

В зависимости от типа наполнителя материалы, получаемые из фенолформальдегидных полимеров, известны в технике под названием фаолит (на основе асбеста), стекловолокнит (на основе стеклянного волокна), арзамит (на основе графита), гетенакс (на основе бумаги), текстолит (на основе тканых и нетканых волокнистых полотен).

- **Фаолитом** называется кислотостойкая, пластическая масса, получаемая на основе феноло-формальдегидной резольной смолы и кислотостойкого наполнителя *асбеста, графита и кварцевого песка*.
- Фаолитовая масса, в которой частички наполнителя связаны между собой вязкой растворимой смолой, при термообработке отверждается, становится неплавкой и нерастворимой.
- Большое количество фаолита выпускается в виде полуфабриката неотвержденных листов из которых заводы потребители изготавливают различные изделия и арматуру.
- **Фаолит** нашел широкое применение во многих отраслях промышленности как конструкционный материал. В ряде случаев он заменяет цветные металлы, особенно свинец. Легкость фаолита ($\rho=1.5-1.7 \text{ г/см}^3$), химическая стойкость к кислым агрессивным средам позволяет из него изготавливать стойкую аппаратуру весом в несколько раз меньше металлической.
- **Фаолит** можно применять при более высокой температуре, чем многие другие кислотостойкие пластические массы.

Изделия из фенопластов



Фенолиты

К литым фенопластам относятся резит и неoleyкорит.

Резит - полупрозрачный пластик, окрашенный в красный (под рубин) или желтый (под янтарь) цвет, неoleyкорит - непрозрачный пластик белого (кремового) цвета (под слоновую кость), со временем темнеет. Эти пластики применяют для изготовления пуговиц, пряжек, мундштуков, бус, браслетов, брошей.

