

**МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНСТКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи
УДК 547.562.1

ГУЛЯМОВ ЖАМОЛ ГАФУРОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЕНОЛ
ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ РЕЗОЛЬНОГО ТИПА**

На соискание академической степени магистра специальности

5А320405 - «Химическая технология высокомолекулярных соединений»

ДИССЕРТАЦИЯ

Научный руководитель,

Магруппов Ф.А.

д.х.н., проф.

Работа рассмотрена и представлена к
защите на заседании кафедры

ТВМСИ Протокол №__ «_____»2013г.

Зав.каф. к.т.н. доц.

Тешабаева Э.У.

Начальник отдела магистратуры

к.т.н. доц.

Мухаммедов К.Г.

Ташкент-2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Терморезактивное олигомеры.....	5
1.2. Фенольные смолы.....	7
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1. Характеристика материалов.....	29
2.2. Методика синтеза фенолоспирта.....	32
2.3. Методика синтеза гидроксил содержащих олигомеров	32
2.4. Методика синтеза высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.....	33
2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.....	33
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1. Синтез и исследование высокомолекулярного терморезактивного феноло- формальдегидного олигомера.....	40
ВЫВОДЫ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	60
ПРИЛОЖЕНИЕ	67

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники способствует созданию в стране новейших технологий производстве изделий из местного сырья, а также изделий заменяющих импортируемые, исходя из проблем в отрасли производства. Согласно задачам, поставленным в книге Президента [1], научно исследовательским работам, проводимым в нашей стране, наша деятельность направлена на создание новейших технологий, экономию энергетических и природных ресурсов, создание изделий производимых на основе экологически чистых технологий. В текущем 2012 году предусматривается реализация проектов, имеющих исключительно важное значение для дальнейшей диверсификации нашей экономики, в том числе начало строительства Устюртского газохимического комплекса на базе месторождения Сургиль, второй очереди Дехканабадского завода калийных удобрений и Кунградского содового завода, а также проекты по расширению мощностей и углублению всей технологической цепочки на текстильных предприятиях [2].

Актуальность темы : Одним из способов создания отличающихся от известных высокими прочностными показателями полимерных композиций является синтезирование высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров на основе алифатических гидроксилсодержащих олигоэфиров. Это в свою очередь даст возможность регулирования длины и молекулярной массы терморезактивного олигомера. Если между цепями олигомера с терморезактивным характером вводить олигомер термопластичного характера с молекулярной массой 2000-4000, то можно получить высокомолекулярный терморезактивный олигомер с молекулярной массой равный 3000-5000. В результате это позволит создать высокоэффективные терморезактивные олигомеры и пластические массы с улучшенными свойствами.

Цель исследований. Целью данной диссертационной работы является изучение условий синтеза высокомолекулярных фенол – формальдегидных

олигомеров на основе олигомер гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с фенолоспиртов.

Для достижения этой цели проведены следующие исследования:

1. Синтез высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров на основе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и фенолоспирта.

2. Выявление возможности перехода в сшитое состояние синтезированных высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.

Научная новизна работы. Впервые сделана попытка по получению гидроксилсодержащих полиэфирполиолов способных в дальнейшем взаимодействовать с соединениями образующими терморезистивный олигомер, а также проведены исследования по получению на основе этих гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и фенолоспиртов высокомолекулярных терморезистивных олигомеров.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г. Ташкент 2012-2013 у.г.

Публикация. По материалам диссертации опубликованы три научные статьи.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 67 страниц машинописного текста, включая 12 рисунка, 6 таблицы, список использованной литературы содержит 71 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Терморезактивные олигомеры

В настоящее время полимерные композиционные материалы применяются практически во всех областях техники и успешно вытесняют многие традиционные материалы: металлы, керамику, древесину и не наполненные полимеры. Объяснением подобному вытеснению могут служить высокие значения таких показателей, как удельная прочность, износостойкость, коррозионная стойкость и, в то же время, лёгкость и относительная дешевизна. Наполнители природного происхождения в основном уже полностью вовлечены в производственные процессы. Дальнейший прогресс в свойствах композитов можно связать с возможностью создания новых типов наполнителей и связующих. По видимому, максимального эффекта можно добиться, синтезируя полимерные матрицы специально для того или иного наполнителя или их комбинации.

Полимерные связующие можно разделить на два класса: термопластичные и терморезактивные. Одним из самых - первых известных терморезактивных полимерных связующих был фенолформальдегидный олигомер. Будучи отверждённым, он обладает рядом несомненных преимуществ: достаточно высокой прочностью и термостойкостью при относительной дешевизне.

Процесс синтеза фенолформальдегидного олигомера проводится обычно в водном растворе. Фенолформальдегидные олигомеры, получаемые поликонденсацией фенолов с альдегидами в зависимости от условий проведения реакции синтеза могут обладать различными свойствами [3,4].

Отличительной чертой всех терморезактивных (олигомерных) связующих является образование сетчатых структур в результате химической реакции би- или полифункциональных олигомеров и (или) низкомолекулярных веществ (процесс отверждения).

По определению Штаудингера, сетчатыми или пространственными называются полимеры, в которых составляющие их цепи соединены химическими связями в трех направлениях. Вопрос о связи свойств сетчатых полимеров со структурой является одной из наиболее сложных проблем физической химии полимеров. В значительной мере сложность этой проблемы обусловлена тем, что до настоящего времени не разработано адекватных методов количественного описания структуры трехмерных полимеров.[5]

Жидкие смеси олигомеров с отверждающими агентами, как правило, имеют низкую вязкость и легко пропитывают наполнитель, образуя непрерывную олигомерную отверждаемую матрицу. Отверждение матрицы может проходить при комнатных и повышенных температурах. При этом пропитанные наполнители (препреги) могут существовать в течение длительного времени при определенных условиях хранения, когда скорость химической реакции отверждения (образования полимерной сетки) крайне низка. Смеси олигомеров, как правило, называют смолами. Поскольку функциональных групп и химических реакций, приводящих к образованию полимерных сеток, существует огромное количество, термореактивных связующих (смол), применяемых на практике для получения ПКМ, также очень много. Наиболее широко употребляемые смолы можно разделить на несколько основных классов по химическому строению олигомерных компонентов. Ниже рассматриваются важнейшие классы термореактивных смол.[6]

Термореактивные полимеры сравнительно редко применяются в чистом виде, когда они содержат только структурирующие добавки. Обычно в них вводят наполнители, разбавители, загустители, стабилизаторы, красители, смазки, и, благодаря этому, получают сложные многокомпонентные материалы - реактопласты. Полимерную основу реактопласта - термореактивный полимер называют смолой или связующим.

В качестве связующих используют реакционноспособные олигомеры (молекулярная масса до 1500), в молекуле которых имеются более двух функциональных групп или ненасыщенные связи.

На начальной стадии получения материалов и изделий термореактивные связующие, как правило, имеют низкую вязкость, что облегчает процесс формования изделий.

В качестве армирующих наполнителей используются дисперсные, волокнистые и другие материалы, выбор которых определяется назначением и условиями эксплуатации ПКМ и изделий из них.

Различие в химической структуре термореактивных связующих, широкий спектр отвердителей, инициаторов отверждения, модифицирующих добавок, использование различных армирующих наполнителей позволяют получать ПКМ с большим диапазоном прочностных, электротехнических, триботехнических и других эксплуатационных характеристик.

1.2.Фенольные смолы

Фенолформальдегидные смолы (ФФС) образуются по реакции поликонденсации фенола и его гомологов с альдегидами, главным образом с формальдегидом.

Отличительной особенностью таких полимеров является то, что процесс их получения осуществляется в две стадии. На первой стадии получают низкомолекулярные полимеры (олигомеры), которые способны растворяться в органических растворителях и плавиться при нагревании. Олигомеры используются в качестве связующего при производстве ПКМ, пленкообразующей основы лаков, клеящих составов и др.

При изготовлении композитов, сушке лаковых пленок и клеев под действием повышенной температуры и специальных добавок происходит реакция взаимодействия между молекулами олигомеров, приводящая к образованию пространственных полимеров. Этот процесс, называемый отверждением,

приводит к получению неплавких и нерастворимых материалов, имеющих широкое промышленное применение.

ФФС относятся к самому много тоннажному и дешевому классу синтетических смол. Обладая рядом ценных свойств по сравнению с другими смолами (атмосферо-, тепло-, термо - стойкость, высокие диэлектрические свойства, хорошая адгезия к армирующему наполнителю, высокая остаточная прочность после воздействия повышенных температур), они не утратили своё значение во многих отраслях народного хозяйства. Использование ФФС в авиа -, ракетной и космической технике, судостроении обусловлено прежде всего их высокой огнестойкостью и низкой плотностью дыма при сгорании. Однако серьезными недостатками ФФС считают хрупкость, присущую жесткоцепным полимерам, и пористость, возникающую в процессе поликонденсации.

Несмотря на то, что процесс синтеза и отверждения ФФС является экологически не безопасным, отказаться полностью от их применения невозможно, т.к. среди новых видов связующих до сих пор нет таких, которые обладали бы перечисленными выше свойствами.

В зависимости от условий получения конечные продукты различаются по химическому строению, молекулярной массе и способности к отверждению. Различают два вида ФФС - резольные и новолачные.

Резольные смолы

При взаимодействии избытка формальдегида (6:7) в щелочной среде происходит реакция замещения водородных атомов, находящихся в орто - и пара- положениях к гидроксильной группе, на метилольные группы. Образующиеся ди - и три - метилолфенолы устойчивы только в щелочных средах и при низкой температуре. В конечном продукте сохраняются метилольные группы, способные на следующей ступени реакции вступить во взаимодействие с образованием разветвленных продуктов. В том случае,

когда получаемый продукт предполагается использовать для производства связующих для фенопластов, реакцию приостанавливают на стадии образования сравнительно низкомолекулярного продукта[5] (молекулярная масса 400-800). Полученный на этой стадии олигомер представляет собой аморфную твердую стекловидную массу янтарного цвета. При нагревании до 60-90 °С продукт переходит в текучее состояние, легко растворяется в спирте, ацетоне, бензоле. Такой продукт, содержащий непрореагировавшие метилольные группы, способен к участию в дальнейших реакциях и получил название резола.

Однако при проведении поликонденсации при соотношении фенол : формальдегид 6:7 (моль/моль) хотя и удается иногда получать олигомеры с молекулярной массой 800, эти олигомеры характеризуются из – за небольшого избытка формальдегида низкой термореактивностью.

При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структуры и пространственная сетка в объеме полимера. Полимер, сохраняющий способность к переходу в вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях, получил название резитола. На этой стадии он еще способен к формованию под действием сравнительно невысокого давления. Степень отверждения на этой стадии составляет 50 %. По мере увеличения степени отверждения продукт реакции полностью утрачивает текучесть и способность к набуханию в растворителях. Нерастворимый и неплавкий продукт конечной стадии поликонденсации фенола и формальдегида носит название резита.

Полимерные материалы, полученные на основе фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) с избытком формальдегида 1.5 – 2 моль на моль фенола, благодаря высоким физико – механическим, тепло – и электрофизическим и удовлетворительным технологическим свойствам – термостойкости, термореактивности, твердости, адгезии и

электропрочности – нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и спецтехнике [7,8].

Путем химического изменения (модификации) структуры продуктов поликонденсации фенола с формальдегидом можно получать смолы, которые совмещаются с растительными маслами и растворяются в алифатических и ароматических углеводородах. При этом введение в структуру фенол – формальдегидных олигомеров длинноцепных алифатических ненасыщенных монокарбоновых кислот позволяет повысить молекулярную массу фенол – формальдегидных олигомеров до 1000 – 1200. Благодаря этому модифицированные фенолформальдегидные смолы могут входить в состав различных лаков и, в частности, лаков на основе растительных масел. Так как раньше для этой цели применялись природные смолы — копалы, некоторые модифицированные фенолформальдегидные смолы называют искусственными копалами.

Растворимость в маслах и углеводородах фенолформальдегидным смолам придает:

- введение канифоли и жирных кислот;
- применение для конденсации замещенных фенолов.

Канифольные модифицированные смолы могут быть получены совместной конденсацией фенола с формальдегидом в присутствии канифоли или обработкой канифолью заранее приготовленных фенолформальдегидных смол.

Для получения крезольного копала по первому способу конденсируют трикрезол, формальдегид и канифоль (0.25 частей на 1 часть трикрезола) 5-7 ч. до полного разделения смеси на два слоя. Смоляной слой отделяют и сушат под вакуумом. При высокой температуре (250-290° С) смолу обрабатывают глицерином, который, взаимодействуя с канифолью, образует сложные эфиры. При этом снижается кислотное число и повышается температура размягчения смолы. Если исходят из готовых смол,

модификация заключается в сплавлении их с канифолью и глицерином, а это уже не сополиконденсат, а смесь двух олигомеров.

К группе модифицированных фенолформальдегидных лаковых смол относят так называемые дурофены, в которых модифицирующий агент — масло (таловое, льняное) в смеси с канифолью.

Наиболее распространенный замещенный фенол — и-трет-бутилфенол: Его конденсируют с формальдегидом в соотношении (в молях) 1:1.5 в среде 10%-ного раствора едкого натра. Едкий натр — катализатор, а также переводит и-трет-бутилфенол в растворимое состояние. Растворив и-трет-бутилфенол в щелочи, постепенно вводят формалин и при 60-65⁰ С проводят конденсацию. Смолу выделяют подкислением. Ее промывают и сушат.

Способность смол такого типа растворяться в маслах и углеводородах объясняется относительно большим углеводородным остатком трет-бутила. Они называются 100%-ными фенольными смолами, так как состоят только из фенолформальдегидных смол (не содержат канифоли или других модифицирующих добавок).

Лаки, содержащие 100%-ные фенольные смолы, водостойки и светостойки, образуют блестящую поверхность. Они входят в состав многих электротехнических эмалей и лаков.

Бутилфенолформальдегидная смола входит в состав термореактивного пропиточного электроизоляционного лака (АФ-17). Этот лак способен просыхать в толстом слое, маслостоек и обладает хорошей цементирующей способностью. Искусственный ксиленольный копал, полученный модификацией канифолью, применяется для изготовления масляных эмальлаков, предназначенных для изоляции проводов.[9]

Модификация ФФО пропаргиловых эфирами провадылась в щелочной (рН 8÷9) среде по известной методике [10].

Модифицированные олигомеры представляют собой продукты жидковязкой консистенции то желтого цвета до коричневого, хорошо

растворимые в ацетоне , этаноле , тетрагидрофуране и диоксане . Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы ФФО [11].

В настоящее время вопросом применения материалов на основе фенолоформальдегидных олигомеров уделяется особое внимание . Физико – механические и диэлектрические характеристики этих материалов можно значительно улучшить за счет химического модифицирование фенолоформальдегидных олигомеров [12].

Поэтому химическое модифицирование фенолоформальдегидных олигомеров на стадии конденсации фенола и формальдегида азотсодержащим соединени является одним из перспективных путей синтеза новых типов фенолоформальдегидных олигомеров с хорошими эксплуатационными свойствами [13]

Синтез модифицированных азотсодержащими соединениями фенолоформальдегидных олигомеров осуществляется путем конденсации фенола, формальдегида и азотсодержащего соединения в кислой среде.

Представляли интерес разработка математической модели реакции синтеза фенолоформальдегидных олигомеров , модифицированных азотсодержащими соединениями, в виде регрессионного полинома и изучение с ее помощью основных закономерностей процесса, а также определение оптимальных значений входных параметров. Для этого был использован метод планирования эксперимента [14]

Синтез фенолформальдегидного соолигомера резольного типа на основе смеси фталидсодержащего монофенола (I) и фенола при весовом соотношении 40-60 (соолигомерII д)

В трехгорлую колбу, снабженную, мешалкой и обратным водяным холодильником, загрузили 4,8 г (0,05моля) фенола , 3,1г (0,01) соединения I, 5,3 мл36 %-го формалина б содержащего 2,1 г(0,07моля) формальдегида (мольное соотношение формальдегида и фенолов 1,2: 1) и 0.2 мл 25 %-го

водного раствора аммиака. Реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании до четкого расслоения реакционной массы на два слоя (смоляной и водный). Водный слой декантировали, а смолу многократно промывали горячей водой и сушили вначале на воздухе, а затем сушильном шкафу при 50-60 °С. Очищали смолу переосаждением из ацетонового раствора в воду.

Выход соолигомера -80 % $T_{разм}$ 120-122°С, содержание гидроксильных групп – 10.3%, содержание элементов, %: С-75.7, Н -5.1; время отверждения при 180 °С – 3 мин 20 сек[15]

В круглодонной колбе с обратным холодильником растворили при 60-70°С 1.3г (0,0041 моля) соединения в 30 мл диоксана, к полученному раствору добавили 0.4 мл 36 % формалина, содержащего 0.15 г (0.005 моля) формальдегида, и 0.1 мл 25% водного раствора аммиака. Реакционную массу нагревали на глицериновой бане при 110-120°С 6 ч. Охлажденную реакционную массу высадили в десятикратное (по объему) количество воды. Выпавший осадок отфильтровали, многократно промыли горячей водой и высушили вначале на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 50-60°С. Выход – 82,7% . $T_{разм}$ -208-210°С, содержание гидроксиметильных групп-9%, содержание элементов, % С -72.74, Н -5.0.[16]

Установлены закономерности получения новолачных эпоксидных композиции и выбран КТ их отверждения. Установлены оптимальные соотношения фенолформальдегидной и эпоксидного олигомеров и необходимое количество КТ.

Определены теплостойкость и температура текучести неотвержденных и отверженных новолачных эпоксидных композиции, а также композиций, а также композиций, модифицированных поливинилпирролидоном.[17]

Свойства феноло-формальдегидных олигомеров в значительной мере определяются условиями их получения. Поэтому, чтобы удовлетворить разнообразные требования, предъявляемые современной техникой к этим

продуктам, варьируют условия реакции фенола с формальдегидом: мольное соотношение исходных веществ, их концентрацию, тип и количество катализатора, температуру, продолжительность реакции и т.д. Основная масса современной литературы, касающейся синтеза феноло-формальдегидных смол (ФФС) и феноло-формальдегидных олигомеров (ФФО), посвящена методам их модификации и оптимизации процессов производства. Теоретические основы методов получения ФФС подробно изложены в ряде обзорных работ [18-22].

Наиболее часто в современной литературе по данной теме встречаются новые способы изготовления улучшенных фенольных смол и пенопластов. В основном это патентная литература США, реже - Японии и Польши [23-25]. Важными критериями при этом являются термостабильность, огнестойкость, малое дымовыделение, высокая прочность и жесткость новейших марок ФФС. С изменением свойств модифицированных ФФС расширяются и возможности их применения. Если традиционно большинство ФФС использовалось в деревообрабатывающей промышленности, в производстве лаков и красок, то в настоящее время области их применения весьма многогранны.

Высокие экологические требования, предъявляемые к продуктам производства, в том числе и к феноло-формальдегидным смолам и к феноло-формальдегидным олигомерам, резко сократили возможности их применения, так как в готовых продуктах содержание исходных мономеров, фенола и формальдегида, доходит до 10% и выше. Кроме этого, использование в промышленности гомогенных катализаторов кислотного или щелочного характера требует их удаления из продуктов реакции, что представляет собой достаточно сложную технологическую проблему. Использование нейтрализации катализатора, переводя его в соль, не решает полностью проблему стабильности образующихся продуктов, так как и образующиеся при этом соли, хотя и в меньшей степени, но также

катализируют реакцию конденсации. Поэтому срок хранения получаемых олигомеров и лаков на их основе не превышает 2-6 месяцев. Модифицированию ФФС посвящена значительная часть наиболее поздних работ по этой теме [26,27].

Изучена модификация ФФО непредельными кремний органическими эпоксидными соединениями. Показано, что модифицированные указанными соединениями ФФО имеют повышенные показатели физико-механических и теплофизических характеристик по сравнению с немодифицированным ФФО.

Известно, что среди большого многообразия промышленных полимеров ведущее место занимают фенольные олигомеры — фенопласты.

В связи с широким применением фенольных олигомеров в промышленности и в быту в настоящее время возникла необходимость в получении новых видов фенопластов, имеющих высокие физико-механические показатели и универсальный комплекс свойств при эксплуатации в различных условиях. Для улучшения физико-механических характеристик фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) их модифицируют различными соединениями [28-36].

В этом отношении большой интерес представляет модификация ФФО наименее изученными модификаторами — непредельными эпоксидными соединениями. Поэтому, продолжая исследования в этом направлении [37-39], в данной работе изучается модификация ФФО синтезированными по известной методике [40] непредельными кремний органическими эпоксидными соединениями (I-IV) следующей общей формулы:

Для этого была проведена конденсация в следующем соотношении: фенол: формальдегид: эпоксид = 1,15:1,45:(1,5).

В производстве термостойких материалов в качестве связующих применяют, как правило, фенолформальдегидные смолы (ФФС) резольного и новолачного типа. Для расширения ассортимента ФФС и получения смол с заданными свойствами осуществляется их модифицирование различными химическими соединениями, в том числе полициклическими

ароматическими углеводородами (ПАУ). Материалы на основе ФФС, модифицированных ПАУ, характеризуются повышенной термостойкостью (до 400°C), большим коксовым остатком [39,] и улучшенными механическими свойствами [40].

Аренфенолоформальдегидные смолы (АФФС) синтезируют различными способами. Разработан трехстадийный способ получения АФФС с применением индивидуальных ПАУ и их технических смесей. Недостатками этого способа являются много стадийность процесса, образование большого количества сточных вод, нерегулярного распределение молекул модифицирующего агента в молекуле олигомера. Много стадийность процесса связана с существенной разницей в реакционной способности фенола и ПАУ в процессе электрофильного замещения в водном растворе формальдегида.

Для получения ФФС, модифицированных отходами переработке продуктов коксо- нефтехимического происхождения [41], разработан способ со поликонденсация фенола , формальдегида и эвтектических смесей ПАУ не доказано, поскольку отсутствуют данные о степени превращения модификатора. Химическое связывание молекул ПАУ с ФФС возможно и на стадии отверждения смолы.

Для модифицирования ФФС использовали производные ПАУ, в частности смесь моноизопропилфлуоренов, исходя из того что наличие изопротильной группы повышает реакционную способность флуорена в процесса электрофильного замещения и обеспечивает возможность получения АФФС в одну стадию. Известно[36] , что разрушающее напряжение при статическом изгибе стеклотекстолите на основе ФФС, модифицированных изопротильфенантеном, в 1,3-1,6 раза выше, чем на основе ФФС, марки СФ-010 .

Представляло интерес выбрать оптимальные условия синтеза ФФС, модифицированных изопротильфлуореном, путем сополиконденсации фенола

марки ч., 37 % - ного раствора формальдегида (формалина) и смеси 2 и 4 – моноизопрпилфлуоренов с температурой кипения 323-900° С, плотностью - 1030,5 кг/м³и температурой плавления -22°С, полученной ректификацией продукта алкилированияфлуорена изопропиловым спиртов[41]. Катализатором служил 3н. раствор HCl.

Ранее было показано, что композиты, полученные в расплаве новолака с 10 мас.% добавками ряда олигосолей м-карборандикарбоновой кислоты, имеют повышенную термическую устойчивость в условиях динамического и изотермического анализа, причем их прочностные характеристики сохраняются на уровне ненаполненных новолаков [42].

Исходя из ранее проведенных, исследований можно было ожидать, что введение олигосоли в состав композитов на основе резолов повысит их термостойкость. Кроме того, как свидетельствуют литературные данные, введение борсодержащей добавки может способствовать снижению токсичности резолов в процессе их переработки .

Фталид- и фталимидинсодержащие полимеры фенолформальдегидного типа отличаются высокими термическими свойствами и физико- механическими показателями. Среди них известны фталимидин содержащие гомополимеры [43-45], а также термореактивные гомо- и сополимеры резольного типа на основе фенолфталеина [46-49]. Кроме того фталид- и фталимидин содержащие полимеры представляют интерес как электроактивные материалы [50]

Исходя из этого актуальной является задача получения новых ранее не описанных олигомеров и полимеров данного типа.

Целью настоящих исследований является синтез новых соолигофенолформальдегидных резолов на основе фталими-динсодержащих фенолов. в том числе в сочетании с фталид содержащими фенолами. Из числа фталимидин содержащих фенолов использованы 3,3-бис(4-гидроксифенил)- фталимидин ("имид фенолфталеина", I а) и 2-фенил-3,3-бис

(4-гидроксифенил)фталимидин ("анилидфенолфталеина, Ib). а в качестве фталидсодержащего фенола- фенолфталеин (III).

Известно, что фенолформальдегидные резоны получают в водном растворе при взаимодействии фенола с небольшим избытком формальдегида в присутствии щелочного катализатора. Однако используемые имида и анилид фенолфталеина, как и сам фенолфталеин не растворимы в воде, поэтому резоны на их основе получают в растворе органического растворителя [51]. Несмотря на это, синтез соолигомеров резольного типа на основе фталид- и фталимидсодержащих фенолов удалось осуществить в водном растворе, благодаря их способности растворяться в воде в присутствии фенола.

Фталимидин содержащие соолигомеры получали путем взаимодействия смеси фенола (II) и соединения Ia (или Ib) (весовое соотношение 60:40) с формальдегидом (мольное соотношение фенолов к формальдегиду 1:1.2) в водном растворе при температуре 90 -100°C в присутствии аммиака в качестве щелочного катализатора по схеме:

Процесс идет через образование прозрачного водного раствора. Синтез осуществляли до четкого расслоения реакционной массы на два слоя. Водный слой декантировали, а смолу многократно промывали горячей водой и сушили. Очищали смолы переосаждением из ацетонового раствора в воду. Учитывая известные высокие термические и физико- механические свойства олигомеров на основе фенолфталеина [52-54], представляло интерес синтезировать также новые соолигомеры резольного типа на основе тройных смесей, содержащих одновременно фталид-и фталимидинсодержащие фенолы. В качестве исходных использованы смеси, содержащие фенол(II), фенолфталеин(III) и имида (Ia) ацилид (16) фенолфталеина при их весовом соотношении 60:20:20 соответственно.

Следует отметить, что термин соолигофенолформальдегидный резон является по отношению к олигомерам условным, поскольку на стадии олигомера он может быть смесью гомополимеров. Строго термин сополимер

может быть применен только к сшитым системам, получаемым при отверждении указанных соолигомеров..

Как видно из приведенных данных., в указанных условиях образуются резолы, содержащие 1,1—2,6% азота и от 13,2 до 20,8% гидроксиметильных групп в зависимости от природы соолигомера. Время отверждения их при 180°C составляет от 1 мин 50 сек до 2 мин 50 сек, что несколько ниже, чем для соолигомера на основе фенолфталеина ФФ-40. [55]

Синтез соолигомера на основе смеси фенола и имида фенолфталеина.

В трех горлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загрузили 9,4 г (0,1 моль) фенола, 6,3 г (0,02 моль) соединения Ia, 10,9 мл 36%-го формалина, содержащего 4,3 г (0,144 моль) формальдегида (мольное соотношение формальдегида и фенолов 1,2:1 моль) и 0,4 мл 25%-го водного раствора аммиака. Реакционную массу нагревали на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании в течение 1 час 45 мин до четкого расслоения реакционной массы на два слоя (смоляной и водный). Водный слой декантировали, а смолу многократно промыли горячей водой и высушили на воздухе. Очищали смолу переосаждением из ацетонового раствора в воду. Выход соолигомера - 90,2%, Тразм- 100-102°C, содержание гидроксиметильных групп - 18,4%, содержание элементов: С - 73,0%, Н - 5,7%, N - 2,6%; время отверждения [56] при 180°C - 2 мин 50 сек.

Содержание гидроксиметильных групп определяли по методу Кебнера.

Для определения физико-механических показателей методом горячего прессования были получены стандартные образцы для испытания в виде таблеток размером 10x15x4 мм. Условия прессования: температура - 180°C, время прессования - 1 час, давление 10 Мпа. Физико-механические характеристики отвержденных полимеров измеряли на приборе "Динстат" по стандартным методикам.

Процент низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне, определяли методом экстракции кипячением в течение трех часов в аппарате Сокслетта.

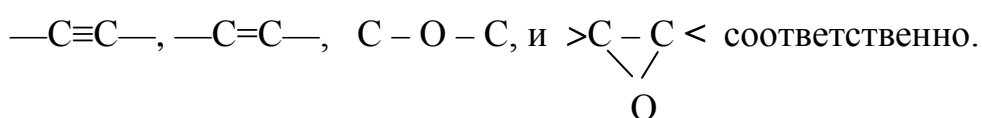
Указанные отверждаемые феноло – альдегидные олегомеры (ФАО), в которых фенольные OH – группы замещены на винилбензильные ф-лы $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{RCH}=\text{CH}_2$ или OR^1 – группы [R-Н, галоген, алкил C_{1-10} алкокси – C_{1-10} – группа; R^1 – (цикло) алкил C_{1-10} ; мол. Соотношение групп $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{RCH}=\text{CH}_2$: $\text{OR}^1 = 1-6 : 1$], получают взаимодействием (А) продукта поликонденсации диальдегида (ДА) ОНСRCHO [R^2 – (цикло) алкил C_{1-6} , δ – связь] и фенола (Фн) $\text{R}^3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (R^3 – Н, алкил C_{1-8}) при соотношении Фн : ДА = 1: 3 – 4 (молек. Вес 400 - 6000) с (Б) соотв-щими (цикло) алкокси – и винилбензилгалогенидами в кипящем спиртовом КОН. Модифицированные ФАО отверждают при $110 - 250^\circ \text{C}$, возможно, в присутствии радикальных инициаторов. Пример (г). К смеси 25 олиготетрафенолэтана (\dot{M}_n 274, \dot{M}_w 711,) и 120 мл N – метилпирролодона добавляют 26,48 винилбензилхлорида, нагревают до 60° , за мин добавляют по каплям р-р 11,34 КОН в 25 мл MeOH, выдерживают при 60° 3,5 ч, добавляю 9 мл 1-бромпропана, затем за 30 мин по каплям р-р 4,86 КОН в 11 MeOH, выдерживают 1,5 ч при 50° , охлаждают, добавляют 500 мл MeOH, декантируют, осадок р-ряют в CH_2Cl_2 , промывают 4x500 мл воды, высушивают над Na_2SO_4 , упаривают и получают ФАО с \dot{M}_n 1040, \dot{M}_w 1290, отверждаемые последовательным нагревание 2 ч при 80° , 16 ч 100° , 4 ч при 120° , 16 ч при 160° , 4 ч 200° , 1 ч при 225° . Отвержденные полимеры имеют т. стекл. $> 300^\circ$, т. разм. $167 \pm 13^\circ$, диэлектрич. постоянную и тангенс угла потерь (1 МГц, 25°) сооств. 3,29 и 0,007.[57]

Обладающие повышенной гидрофильностью полимеры, содержащие 5 – 100(5 - 95) мол. % звеньев $\text{CH}_2\text{CH}[- \text{п} - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-100} \text{M}]$ (M – Н или атом щел. металла) и звенья $\text{CH}_2\text{CH}(- \text{п} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OM})$, получают реакцией в безвонд. условиях соотв – щих п – винилфенольных полимеров с СП 3 – 5000 (10 – 333) [молек. вес 360 – 600000 (1200 - 40000)], в которых хотя бы атомов Н в OH – группах замещена на атомы щел. металла, диспергированными в ароматич. углеводородах или р – ренными в

сп., ТГФ, диоксане или диглиме, и окиси этилена при 20 – 150⁰, за 0,01 – 30 ч. Пример (г). 5,6 поли – п – винилфенол с \bar{M}_n 2500, и \bar{M}_w 5400, в к – ром 5% от общего количества ОН – групп переведена в группы ONa, 24 мл диоксана и 2 окиси этилена перемешивают 22 ч при 80⁰ и после выделения и очистки получают соотв – щий полимер с повышенной гидрофильностью. [58]

Как известно фенолоформальдегидные смолы (ФФС) значительно уступают по своим электрическим и физико - механическим свойствам полиэфирным, эпоксидным смолам. Для улучшения физико-механических свойств ФФС их модифицируют полиамидными, эпоксидными, малеиновыми, фурановыми соединениями, наполнителями. ,

В работе[59] использовали эпоксидные соединения, содержащие одновременно двойную, тройную связь и эпоксидное кольцо. Структура полученных модификаторов доказана ИК-спектроскопией, химическими методами (встречными синтезами), определением молекулярной массы и элементарным анализом. В ИК-спектре имеются полосы поглощения 2240—2245, 1620, 1250, 915—920 и 835—845 см⁻¹, характерные для фрагментов



Наилучшими свойствами обладают продукты, синтезированные при соотношении фенол : эпоксисоединение = 3: 1. В ИК-спектрах, модифицированных ФФС имеется полоса поглощения в области 1100—1150 см⁻¹, характерная для вторичной спиртовой ОН-группы, полоса поглощения 1165—1170 см⁻¹, соответствующая простой эфирной группе, а также полосы поглощения 2240—2245 и 1620 см⁻¹, характерные для тройной и двойной связи соответственно. В то же время в спектре отсутствуют полосы, характерные для эпоксидных групп (915—920, 835—845 см⁻¹). Судя по содержанию гель-фракции, степень отверждения модифицированных ФФС достигает 98,7 %.

Улучшение физико-механических свойств ФФС в результате модифицирования объясняется дополнительной сшивкой за счет вторичных спиртовых ОН-групп и двойных связей модификатора. При удалении эпоксидного кольца от цикла ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ — длина фрагмента) адгезионная, электрическая и механическая прочность отвержденных образцов возрастает.

Известно, что фталид- и фталимидинсодержащие фенол-формальдегидные сополимеры обладают высокими термическими и прочностными характеристиками, а также эффектом электронного переключения, при этом наличие в сополимерах одновременно фталимидиновой и фталидной групп может положительно сказываться на их свойствах [60]. Так соолигомеры на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина и имида или анилида фенолфталеина имеют высокую скорость отверждения, а сополимеры, полученные при их отверждении, обладают высокими термическими характеристиками и представляют интерес при изготовлении электроактивных материалов для электроники [61]

Следует отметить, что вышеназванный и используемый далее термин соолигомер является условным, поскольку на стадии конденсации смеси фенолов с формальдегидом образующийся соолигомерный резол при длине олигомерной цепи менее 10 звеньев и особенно при малом содержании одного из бисфенолов (1% мол.) не может быть строго назван соолигомером и в действительности представляет собой сложную смесь гомо- и соолигомеров в различных сочетаниях. Точным является только вышеназванный термин сополимер, применяемый к сшитым системам, получаемым при отверждении указанных соолигомеров.

Полученный при взаимодействии фенолфталеина с моноэтаноломином фталимидинсодержащий бисфенол ГИФ представляет собой белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл.}} 262-264^\circ\text{C}$, не растворимое в воде и растворимое в ацетоне, этаноле, диоксане, диметилформамиде. Следует

особо отметить его высокую растворимость в водном растворе фенола, что имело большое значение при синтезе соолигомеров. Как было показано ранее резолы на основе ГИФ обладают повышенной склонностью к отверждению и было высказано предположение, что его реакционноспособная гидроксиэтильная группа при атоме азота фталимидинового цикла может вступать в химическое взаимодействие с активными атомами водорода в *o*- и *n*- положениях ароматического ядра фенола, тем самым оказывая влияние на свойства соолигомеров в процессе их синтеза и особенно при их термическом отверждении.

Авторы [62] соолигомеры получали путем взаимодействия смеси фенолфталеина, ГИФ и фенола (весовое соотношение от 2,5:2.5:95 до 20:20:60) с формальдегидом (мольное соотношение фенолов к формальдегиду 1:1,2) в водном растворе при температуре 90-100°C в присутствии аммиака в качестве щелочного катализатора по схеме 1.

Таким способом с выходом 86-88% получены фталид-фталиминсодержащие соолигомеры, представляющие собой порошкообразные продукты, растворимые в органических растворителях, содержащие 15-20% гидроксиметильных групп в зависимости от состава исходных смесей, (см. таблицу 1). Для сравнения в таблице приведены данные для соолигомеров на основе смесей фенола и ГИФ (соолигомеры Па-Пд), для соолигомеров на основе смесей фенола, фенолфталеина и имида (или анилида) фенолфталеина (соолигомеры III и IV соответственно), а также для соолигомера на основе фенола и фенолфталеина (смола ФФ-40) (соолигомер V)

Как видно из представленных результатов, соолигомеры на основе тройных смесей, подобно аналогичным ранее полученным соолигомерам III и IV, имеют высокую скорость отверждения (время отверждения при 180°C 1 мин 30 сек - 1 мин 45сек, что имеет значение при решении некоторых практических задач, в частности при получении электроактивных пленок. По

скорости отверждения полученные соолигомеры превосходят резолю на основе двойных смесей фенола и ГИФ (соолигомеры IIa-IId) и на основе смеси фенола и фенолфталеина (соолигомер V). Исходя из сравнительных данных, принимая во внимание, что фенолфталеин и ГИФ, как это выше отмечено) в отдельности не способствуют увеличению скорости отверждения, можно с большой вероятностью предположить, что высокая скорость отверждения полученных соолигомеров обусловлена взаимным влиянием компонентов исходной смеси.

Авторы изучали на основе соолигомеров получены сшитые фталид-фталимидинсодержащие сополимеры с использованием метода горячего прессования, который предусматривает предварительное подотверждение соолигомеров и дальнейшее прессование при 180°C.

Что соолигомеры имеют высокую скорость отверждения первую стадию удается осуществить при более низкой температуре (130-140°C), чем традиционно используемой (160°C).

Л.Н. Мачуленко и др. изучали[63] синтез новых соолигофенол-формальдгидных резолов с использованием ранее неизвестного фталидсодержащего дифенола на основе гидрохинона-3-фенил-3-(2,5-дигидроксифенил)фталида. Дифенол был получен в две стадии путем взаимодействия о-бензоилбензойной кислоты с хлористым тионилем с последующей конденсацией образующегося хлорангидрида о-бензоилбензойной кислоты с гидрохиноном в растворе 1,4-диоксана в присутствии катализатора $ZnCl_2$.

Синтезированный дифенол на основе гидрохинона (I) использован в качестве мономера при получении фенолформальдегидных соолигомеров. На основе смесей соединения I и фенола при различных их соотношениях при конденсации с формальдегидом получены фенолформальдегидные соолигомеры резольного типа.

Однако синтезированный дифенол на основе гидрохинона (I) не растворим в воде. В этом случае резолы получают в растворе органического растворителя. Несмотря на это синтез соолигомеров резольного типа на основе соединения I удалось осуществить в водном растворе благодаря его способности растворяться в воде в присутствии фенола.

СООлигомеры получали путем взаимодействия смеси соединения I и фенола (весовое соотношение от 5:95 до 40:60) с формальдегидом (мольное соотношение фенолов к формальдегиду 1:1,2) в водном растворе при температуре 90-100°C в присутствии аммиака в качестве щелочного катализатора.

В случае использования смесей, содержащих более 40% соединения I, осуществить процесс в гомогенном водном растворе не удалось. Поэтому синтез проводили в растворе 1,4-диоксана.

Синтезированные резолы представляют собой порошкообразные продукты с $T_{\text{разм.}}$ от 83 до 98°C для соолигомеров и 208-210°C для гомоолигомера Pg, растворимые в ацетоне, этаноле, диоксане, содержащие от 2.6 до 20.6% гидроксиметильных групп, при этом их количество увеличивается по мере увеличения доли фенола (соответственно снижения количества соединения I) в исходных смесях. Строение синтезированных соолигомеров подтверждено их ИК спектрами.

Таким образом, синтезированные новые фталидсодержащие полимеры резольного типа перспективны не только для создания ценных термостойких материалов традиционного назначения, но и в качестве новых ценных "умных" полимеров например, полимеров, проявляющих эффект переключения электрического тока в результате внешних воздействий. Впервые получен фталидсодержащий полимер, в котором у одного фенольного радикала, присоединенного к фталидному циклу, находятся одновременно две электронодонорные фенольные гидроксильные группы. В

связи с этим важно изучить влияние такого изменения химического строения на эффект переключения.

Известны фталиимидинсодержащие гомополимеры и соолигомеры на основе смесей фенола и имида или анилида фенолфталеина, которые при термическом отверждении образуют сшитые сополимеры, перспективные для изготовления термостойких и электроактивных материалов при этом свойства сополимеров зависят от их химического строения.

Целью настоящих исследований явился синтез новых фталиимидинсодержащих сополимеров на основе смесей фенола и фталиимидинсодержащего бисфенола 2-(*p*-гидроксиэтил)-3,3-бис(4¹-гидроксифенил)фталиимидина (I), который в отличие от ранее описанного анилида фенолфталеина имеет в качестве заместителя при атоме азота фталиимидинового цикла не ароматический, а алифатический радикал, содержащий спиртовую группу.

На основе смесей соединения I и фенола при различных их весовых соотношениях (от 5:95 до 50:50) получены фенолформальдегидные соолигомеры резольного типа. Важно отметить, что при таких весовых соотношениях исходных мономеров, отличающихся молекулярными массами, их мольные количества изменялись в широких пределах (на 1 моль фталиимидинсодержащего бисфенола от 4 до 73 молей фенола).

Следует отметить, что благодаря высокой растворимости соединения I в водном растворе фенола даже при весовом соотношении исходных мономеров 50:50 удалось осуществить синтез в водной среде, чего ранее не удавалось достичь при синтезе фталиимидинсодержащих соолигомеров.

Наблюдаемое различие в поглощении в ИК-спектрах синтезированных олигомеров и исходного мономера в области 700-900 см⁻¹, которое обусловлено C-H-деформационными колебаниями ароматического кольца, свидетельствует о различном характере замещения в ароматических кольцах в результате возникновения новых связей при образовании соолигомеров.

Присутствие в ИК-спектрах широкой полосы около 1030 и сильной полосы 3304-3315 см^{-1} , относящихся соответственно к валентным колебаниям (С-О) и (ОН) гидроксиметильной и фенольной групп, подтверждает наличие CH_2 ОН-групп в синтезированных резолах.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии малых количеств фталимидинсодержащего бисфенола на прочностные показатели сополимеров.

Наряду с этим полученные новые фталимидинсодержащие сополимеры имеют низкие значения содержания в них низкомолекулярных веществ, растворимых в ацетоне (не более 0.5%), что является показателем высокой степени завершенности процесса отверждения.[64]

В вышеприведенных исследованиях, улучшения различных свойств в (термостойкость, высокая скорость, отверждения, диэлектрические характеристики) модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров и полимеров на их основе в основном связаны с введением в их структуру циклических и различных групп. [59-64]. Если внимательно проанализировать количество и вид этих групп, то при модификации свойств феноло-формальдегидных олигомеров этими соединениями, молекулярная масса синтезируемых при этом олигомеров повышается и средняя молекулярная масса модифицированных феноло-формальдегидных олигомеров достигает 1000-1500. По всей вероятности последнее и является основной причиной улучшения физико-механических характеристик полученных полимеров.

В литературном обзоре указано как термореактивные олигомеры удовлетворяют разные потребности человека, и создает много возможностей в быту. Материалы, полученные, на основе фенол формальдегидных олигомеров из-за имеющих высоких физико-механических свойств широко применяются в разных отраслях промышленности. Наряду с этим увеличение прочности и уменьшения стоимости термореактивных олигомеров являются

из проблем, которые ждут своего решения получения высокомолекулярного фенол формальдегидных олигомеров. Для увеличения прочности терморезистивных олигомеров были выполнены несколько работ, и, основываясь на них можно эти работы поднять на новый уровень.

В частности, как отмечалось выше, фенол – формальдегидные олигомеры в отвержденном состоянии характеризуются низкой прочностью и в особенности ударной прочностью. Это связано большими усадочными явлениями при отверждении относительно низкомолекулярных фенол – формальдегидных олигомеров. Это в свою очередь приводит к возникновению в структуре готового изделия больших внутренних напряжений, что и является основной причиной низкой прочности изделий на основе терморезистивных олигомеров. Как было указано в литературном обзоре различные пути модификации свойств фенол – формальдегидных олигомеров позволяет повысить их молекулярную массу до 1500. Это в свою очередь позволяет получать на основе этих олигомеров более прочные и в особенности эластичный (с высокой ударной прочностью) полимерные композиции на их основе.

Поэтому можно предполагать, что дальнейшее увеличение молекулярной массы фенол – формальдегидных олигомеров приведет к ещё большему повышению прочностных показателей фенол – формальдегидных композиций

Сказанное и определило, основное направление данной магистерской диссертации проведены исследования по изучению возможности взаимодействия гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с фенолоспиртами с целью получения высокомолекулярных терморезистивных фенол – формальдегидных олигомеров.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

2.1. Характеристика материалов

Фенол



Молекулярный вес.....	94,11
Плотность ρ_4^{45}	1,0545
Показатель преломления n_D^{45}	1,54027
Температура плавления, °С.....	40,9
Температура кипения	182,2;100,1

Бесцветные игольчатые кристаллы или сплавленная кристаллическая масса белого цвета. Под действием света и воздуха постепенно краснеет.

Гигроскопичен, легко перегоняется с водяным паром.

Примесь воды резко снижает температуру плавления фенола. При 15⁰С в 100 г воды растворяется 8,2 г; при нагревании выше 65⁰С смешивается с водой.

Растворим в спирте, бензола, эфире, хлороформе, диоксане, мало растворим в бензине.

Слабая кислота с константой диссоциации $K^{25} = 1,3 \cdot 10^{-10}$. При растворении в водных растворах щелочей образует феноляты.

Фенол ядовит. При длительном действии на кожу даже разбавленные растворы его могут вызвать долго незаживающие поражения. Поэтому при измельчении фенола необходимо надевать резиновый фартук и перчатки, а лицо защищать маской из органического стекла. При попадании фенола на кожу его необходимо тщательно смыть тампоном, смоченным спиртом.

Перегонку фенола для очистки от примесей следует проводить в вытяжном шкафу, используя колбу Вюрца с низко припаянной отводной трубкой и воздушным холодильником.

Формальдегид (муравьиный альдегид)

HCHO

Молекулярный вес.....	30,023
Плотность ρ^{-20}	0,8153
Температура плавления, °C	118
Температура кипения.....	19,2

Газ со своеобразным запахом, легко растворимый в воде и водном растворе метилового спирта. Получается и применяется в виде водного раствора — формалина, содержащего около 40 г формальдегида в 100 мл воды. Смешивается с водой и спиртом. При попадании формалина на кожу или слизистые оболочки следует промыть их водой, 2% раствором соды и снова водой.

Малеиновый ангидрид

По ГОСТ 58540-78 малеиновый ангидрид должен соответствовать следующим данным:

молекулярная масса	98,06
Плотность ρ_{45}	0,934
Температура плавления, °C	54
Температура кипения	202; 122(10мм рт.ст)

Белый кристаллический порошок с резким запахом. При нагреве сублимируется. Растворимость в 100 граммов воды при 30°C 16,3 грамм малеинового ангидрида. Растворим в бензоле, ацетоне, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Натрия гидроксид

NaOH

Молекулярный вес.....	40
-----------------------	----

Плотность г/см ³	2,02
Показатель преломления n_D^{45}	1,457 – 1,472
Температура плавления, °С	323
Температура кипения °С	1403

Натрия гидроксид (каустическая сода) NaOH — белое твёрдое вещество. Если оставить кусок едкого натра на воздухе, то он вскоре расплывается, так как притягивает влагу из воздуха. Р-римость (% по массе): в воде-52,2 (20 °С), метаноле-23,6 (28 °С), этаноле-14,7 (28 °С); DH^0 растворения для бесконечно разб. водного р-ра — 44,45 кДж/моль; водные р-ры имеют сильнощелочную реакцию. Натрия гидроксид поглощает из воздуха CO₂, образуя Na₂CO₃. В жидком NH₃ практически не растворяется. Натрия гидроксид - сильное основание, относится к щелочам. Со спиртами образует алкоголяты. Расплавленный натрия гидроксид раств. Na и NaH. Разрушает материалы орг. происхождения (бумагу, кожу и др.).

Цинка хлорид

ZnCl₂

Молекулярный вес	160,46
Плотность г/см ³	2,91
Температура плавления, °С	283
Температура кипения °С	732

Цинка хлорид ZnCl₂, бесцв., очень гигроскопичные кристаллы; Хорошо раств. в воде (432 г в 100 г воды при 25 °С и 614 г при 100 °С), раств. в эфире, этаноле, глицерине, ацетоне. Благодаря гидролизу водный р-р цинка хлорида имеет кислую р-цию, при частичной нейтрализации образуются основные хлориды: Zn(OH)Cl, Zn₅(OH)₈Cl₂ * 2H₂O и др.

Цинка ацетат

Zn(CH₃COO)₂

Молекулярный вес	183,46
Плотность г/см ³	1,77

Температура плавления, °С.....236

Цинка ацетат $Zn(CH_3COO)_2$, бесцв. кристаллы тетрагон. раств. в воде (28,5% по массе при 20 °С при 30,9% при 100 °С), метаноле, ацетоне, анилине, пиридине.

Получают цинка ацетат взаимодействием ZnO или $ZnCO_3$ с уксусной к-той. Используют как фиксатор при крашении тканей, консервант древесины, противогрибковое ср-во в медицине, катализатор в орг. синтезе.

Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температура кипения, °С	Плотность Кг/М ³	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Этиловый спирт	78,4	789	1,3614	Хим.ч
Этилацетат	77,15	901	1,3726	Хим.ч
Камфора	178,5	990	-	Хим.ч
Уксусной Ангидрид	115,3	982	1,5092	Хим.ч
Пиридин	152,0	950	1,4269	Хим.ч

Очистке растворителей и органических соединений проводили по методам описанным в литературе.

2.2. Методика синтез фенолоспирта

Фенолоспирт синтезировали по методике приведенной в работе[65].

2.3. Методика синтеза гидроксил содержащих олигомеров

Гидроксилсодержащие олигомеры синтезировали по методике приведенной в работе[66].

2.4. Методика синтеза высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.

Синтез осуществляли по известным методикам синтеза терморезистивных фенол – формальдегидных олигомеров в кислой среде[65].

2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.

Определение различных функциональных групп в высокомолекулярных соединениях позволяет охарактеризовать полученные продукты. Определение функциональных групп в сополимерах дает возможность рассчитать состав сополимеров. По изменению содержания функциональных групп в процессе поликонденсации можно изучить кинетику процесса.[67]

2.5.1 Определение содержания кислотного числа.

Содержание кислотного числа определяют титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью:



В зависимости от применяемого растворителя и растворимости вещества используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителя можно применить спирт, спирто-бензольную или спирто-эфирную смесь (1:1), ацетон, диоксан и др.

Р е а к т и в ы

П р и б о р ы

Растворитель

Микробюретка емкостью 5 мл

КОН или NaOH, 0,1 Н спиртовой или водный раствор	Цилиндр мерный емкостью 50 мл Колбы конические емкостью 150 мл
Фенолфталеин, 1% спиртовой раствор	

Ход определения.

В колбу помещают 0,3-1,0 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г (величина навески определяется содержанием COOH - групп) и добавляют 15- 30 мл растворителя и после растворения навески титруют из микробюретки 0,1 Н раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы, параллельно проводят контрольный опыт тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством КОН (в мг), которое необходимо для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Кислотное число (КЧ) рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g} \quad (2.5.2)$$

V1 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V2 - объем 0,1 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,1 Н раствора КОН;

0,00561 – титр 0,1 Н раствора КОН, г/мл.

g- навеска вещества, г;

2.5.2. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа

Метод ацетилирования.

Метод применим для определения первичных, вторичных, многоатомных спиртов и фенолов, но не применим для определения третичных спиртов. Метод основан на способности окисоединений взаимодействовать с уксусным ангидридом с образованием сложного эфира.

Для ацетилирования применяли смесь уксусного ангидрида и пиридина в соотношении 1:3. Пиридин связывает выделяющуюся уксусную кислоту и устраняет возможность гидролиза образующегося сложного эфира. В процессе анализа протекает реакция:



Соль пиридина устойчива в безводной среде и разлагается при добавлении воды. Выделившуюся уксусную кислоту оттирывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая смесь, KOH, 0,5 Н раствор; фенолфталеин, 1% спиртовой раствор.

Приборы: колбы круглодонные с пришлифованными холодильниками емкостью 250 мл, трубки с хлористым кальцием, пипетка емкостью 10 и 20 мл, сосуд для водяной бани.

Ход определения: В колбу помещают 0,2 - 0,5 гр гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002г и добавляют пипеткой 5 мл ацетилирующей смеси (1:3). К колбе присоединяют обратный холодильник, сверху закрытый пробкой с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа. После охлаждения в колбу через верх холодильника добавляют 10 мл дистиллированной воды (для гидролиза уксусного ангидрида и соли пиридина) и смесь выдерживают при комнатной температуре 2-3 ч и нагревают на водяной бане в течение 10 минут. Охлажденную смесь титруют щелочью в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания.

Анализируют две пробы; одновременно в тех же условиях проводят опыт. По разности между заданным и непрореагировавшим уксусным ангидридом определяют содержание гидроксилсодержащего соединения. Из полученных результатов принимают среднее значение.

Содержание гидроксильных групп X (в %) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.0085 \cdot 100}{g} \quad (2.5.4)$$

Где, V1 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V2 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

F- поправочный коэффициент 0,5 Н раствора КОН;

g- навеска, г;

0,0085 – количество ОН – групп, соответствующее 1 мл точно 0,5 н раствора КОН, г.

2.5.3.Определение среднечисловой молекулярной массы

Среднечисловую молекулярную массу определяли криоскопическим методом.

Криоскопический метод основан на определении понижения температуры плавления ($T_{пл}$) или кристаллизации ($T_{кр}$) растворов по сравнению с теми же величинами для чистого растворителя. Важнейшей характеристикой растворителя является его криоскопическая константа К, показывающая понижения $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями К обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл}$	К
Фенол	43,0	72,0
Бензойная кислота	122,5	87,88

Камфора 178,4 400

Использовали $T_{пл}$ чистого растворителя. Заполнит капилляр 2 точно умельченных порошком вещества, выбранного в качестве растворителя (диаметр капилляра не должен превышать 2 мм). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мм.

Капилляр прикрепляют к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутном шарика термометра. Термометр с капилляром помешают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышается со скорости $2^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Ход определения: В пробирку взвесить 0.1-0.2 гр исследуемого компонента с точностью до 0.0001 гр добавить 2-4 гр растворителя и сплавить смесь в плотно закрытой пробирке на масляной бане при температуре на 20°C выше $T_{пл}$ растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на ступке, заполнить капилляр и определит $T_{пл}$ сплава.

Средне числовую молекулярную массу исследуемого компонента рассчитывают по формуле

$$M_n = Km_2 1000/mT \quad (2.5.5)$$

где: K - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

T - разность $T_{пл}$ чистого растворителя и раствора;

2.5.4. Определение скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров

Одним из важнейших технологических свойств термореактивных олигомеров является жизнеспособность — время, в течение которого олигомер сохраняет способность к переработке в вязкотекучем состоянии после введения в него соединений, вызывающих отверждение. Для жидких

олигомеров и их растворов жизнеспособность характеризуется временем гелеобразования (желатинизации)[68, 69].

Желатинизация (жизнеспособность) — переход жидких (легкоподвижных и вязкотекучих) микрогетерогенных или гомогенных систем в твердообразное состояние геля. Желатинизация обусловлена возникновением в объеме жидкой системы пространственной фазовой, или молекулярной, сетки (каркаса), которая лишает систему текучести и придает ей некоторые свойства твердого тела (эластичность, пластичность, хрупкость, прочность).

В химии и технологии полимеров желатинизацией (гелеобразованием) принято называть превращение реакционной смеси в процессе полифункциональной поликонденсации из вязкой жидкости в нерастворимый студнеобразный продукт. Момент, когда система внезапно теряет текучесть, называют точкой гелеобразования. При этом происходит сшивка растущих полимерных цепей и возникает трехмерная молекулярная сетка, пронизывающая весь объем смеси. Для процесса гелеобразования (желатинизации) высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров мы использовали катализатор 0,5 – 1 % сухого остатка хлористого цинка ($ZnCl_2$). Т.к. это твердое вещество мы приготовили 85 % этиловый раствор. После добавления катализатора в олигомер необходимо тщательно перемешивать.

Процесс гелеобразования (желатинизации) проводили в полимеризационной плите, сделанной из круглой стали, который имеет полукруглые ячейки с овальным днищем и диаметром 3-4 см. От центра по диагонали плиты имеется отверстие для вставки термометра.

После достижения необходимой температуры включали реле, для того чтобы поддерживать данную температуру. Затем в одну из ячеек полимеризационной плиты наливали перемешанный с катализатором олигомер в количестве примерно $0,5 \div 1$ г. И одновременно включали

секундомер для фиксации времени гелеобразования (желатинизации). Затем при помощи скальпеля тщательно перемешивали, при этом периодически поднимали скальпель вверх, для того чтобы увидеть вязкость олигомера, т.е. как только образующиеся тонкие нити олигомера начинали рваться или олигомер начинал превращаться в комочки. Это и есть время гелеобразования (желатинизации). При этом необходимо зафиксировать время гелеобразования (желатинизации) при данной температуре.

2.5.5. Определение степени отверждения

Отверждение — процесс, при котором жидкие (или используемые в виде расплавов и растворов) реакционноспособные олигомеры необратимо превращаются в твердые, нерастворимые и неплавкие трехмерные полимеры. Ряд работ посвящен методикам экстракционного анализа [70, 71].

Аппаратура и реактивы : Аппарат Сокслета, этиловый спирт.

Порядка 1 г олигомера помещаем в тигел, который выдерживается в термошкафу при заданной температуре и времени. После этого образец охлаждаем в эксикаторе. Отвержденный образец измельчаем, затем завернут в фильтровальную бумагу экстрагируем подходящим растворителем в эксикаторе Сокслета. После высушивания экстрагированных образцов определяем выход гель – фракции.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая и характерная особенность термореактивных олигомеров состоит в том, что исходные олигомеры (полимеры невысокой молекулярной массы), находящиеся первоначально в жидком или твердом, но в плавком и растворимом состоянии, в процессе поликонденсации необратимо переходят в неплавкие и нерастворимые вещества с жесткой пространственной структурой. В связи с тем, что данное исследование посвящено синтезу высокомолекулярного термореактивного феноло-формальдегидного олигомера, обсуждение результатов проводили в двух подразделах диссертации.

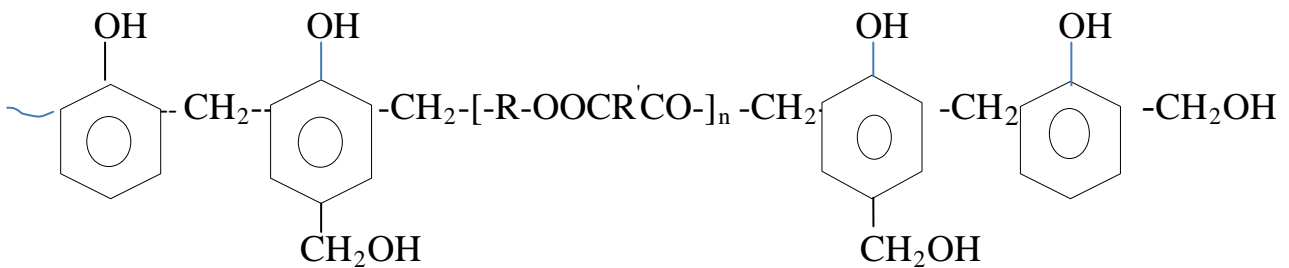
3.1. Синтез и исследование высокомолекулярного термореактивного феноло-формальдегидного олигомера.

Для получения высокомолекулярного термореактивного фенол - формальдегидного олигомера нами был выбран гидроксилсодержащий олигомер с молекулярной массой 2300 и исследовано его взаимодействие с фенолоспиртом.

Реакцию проводили при соотношении на моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО)1 : 6 моль фенолоспирта, на моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО)1 : 10 моль фенолоспирта и на моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО)1 : 14 моль фенолоспирта при температуре 96-98 °С в слабокислой среде в течение 3 часа после разделения массы на две части.

Очищенный от остатков воды в вакууме и растворенный в этиловом спирте олигомер проявляет термореактивные свойства.

Структуру синтезированного олигомера предположительно можно представить следующим образом.



Как видно из формулы полученного высокомолекулярного фенол формальдегидного олигомера в связи с удлинением расстояния между фенольными остатками и уменьшением функциональности термореактивного олигомера она должна иметь относительно низкую скорость отверждения.

На табл.1 и Рис.1 приведены данные по исследованию скорости желатинизации синтезированных олигомеров от температуры. Как показывают данные табл.1 и Рис.1 по мере возрастания мольного количества фенолоспирта (фенолоспирт синтезирован при соотношении фенол : формальдегид - 1:1,52) возрастает и скорость желатинизации олигомеров. Так олигомер синтезированный при мольном соотношении гидроксилсодержащий олигомеров(ГСО) : фенолоспирт(ФеС) равной 1:6 при 453 К желатинизируется за 644 с то олигомер синтезированный при соотношениях ГСО : ФеС 1:10 и 1:14 желатинизируется соответственно за 240 и 79 с. Такая же зависимость сохраняется и при температуре 473К.

Приведенные данные показывают, что хотя олигомеры синтезированные при молярных соотношениях ГСО : ФеС 1:10 и 1:14 желатинизируется с достаточно высокой скоростью, однако эта скорость

желатинизации еще сравнительно недостаточна. Так чистый фенол – формальдегидный олигомер желатинизируется при температурах 423-453-473 К соответственно за 43с, 35с и 25с. Канечно удаление термореактивных звеньев олигомеров друг от друга не позволит в исследуемых условиях желатинизироваться им с такой большой скоростью. Однако нужно стремиться хотя бы приблизится к этим скоростям желатинизации. Поэтому в таблицах 2 и 3, а также на Рис. 2 и 3 приведены скорости желатинизации

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1: 6; 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера и фенолоспирто (**Фен:Фор. 1:1,52**)

Таблица 1

№	Моле. масса олигомера	150°С	180°С	200°С
1:6	3000	4800 с.	644 с.	327 с.
1:10	3500	1184 с.	240 с.	85 с.
1:14	4000	643 с.	79 с.	74 с.

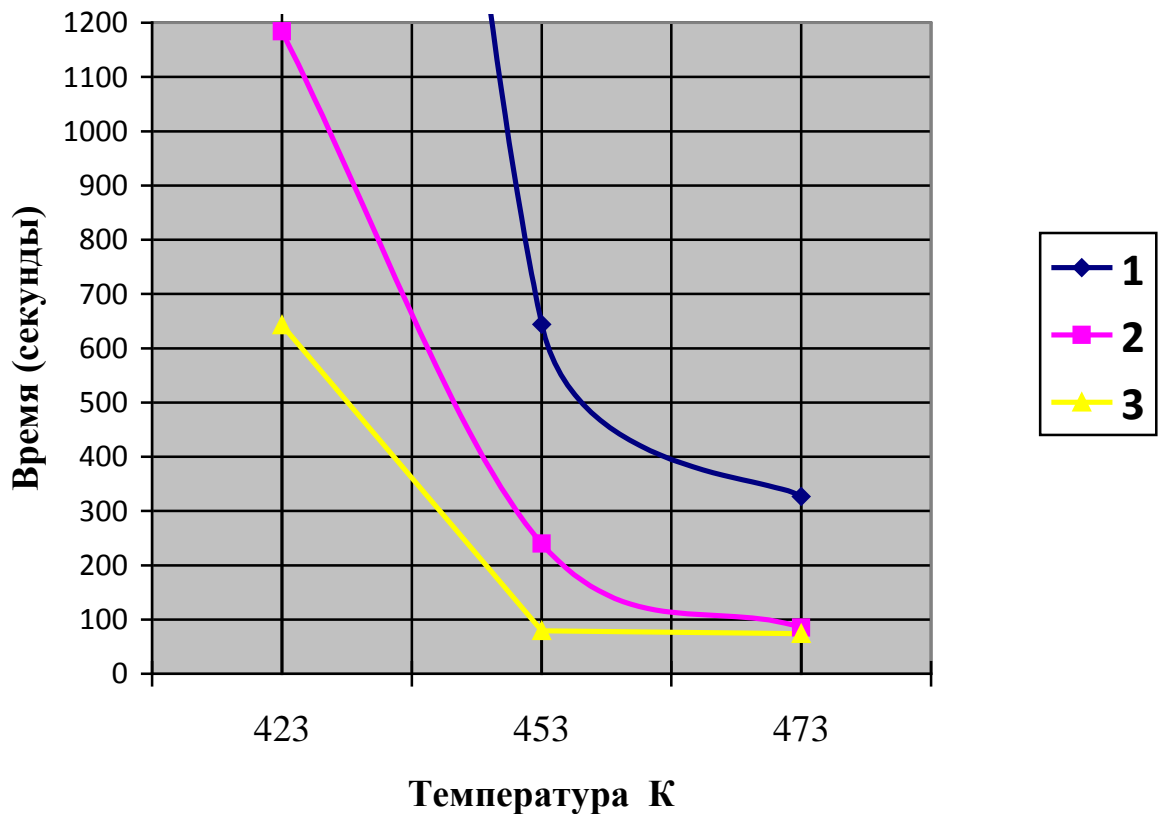


Рис.1 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (безотвердителя) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:6; 2 – 1:10; 3 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 1,52).

высокомолекулярных терморреактивных олигомеров в присутствии 0,5% $ZnCl_2$ (Табл.2 и Рис. 2) и 1 % $ZnCl_2$. Как видно из данных этих таблицы рисунков добавления уже 0,5% отвердителя в высокомолекулярный олигомеров приводит к ускорению скорости желатинизации олигомера синтезированного при соотношении ГСО:ФеС – 1:6 при температуре 423К в 7,8 раз. Аналогичное ускорение скоростей желатинизации наблюдается и для олигомеров синтезированных при соотношениях ГСО : ФеС – 1:10 и 1:14.

Так скорости желатинизации этих олигомеров при температуре 423 К по сравнению с олигомерами без отвердителей ускоряются в 4,1 и 3,2 раза. . Аналогичное ускорение скоростей желатинизации олигомера особенно

заметны при 453К и 473К. Так олигомеры синтезированные при соотношениях ГСО:ФенС – 1:6, 1:10 и 1:14 желатинизируются по сравнению с аналогичными олигомерами при 453К в 6; 3 и 1,6 раз быстрее. А при температуре 473К олигомеры синтезированные при соотношениях ГСО:ФенС – 1:6, 1:10 и 1:14 желатинизируются в присутствии 0,5% отвердителя уже в течение 43 с; 35 с и 25 с. соответственно. Добавление же 1% отвердителя ко всем олигомерам приводит к дальнейшему ускорению скоростей желатинизации высокомолекулярных олигомеров (Табл.3 и Рис.3) Однако это ускорение не такой разное как в случае добавления 0,5% отвердителя. В данном случае речь идет о сравнениях скоростей желатинизации олигомера в которые добавлен 0,5% отвердителя и о сравнениях олигомеров с 0,5% и 1% отвердителями.

Так добавления в олигомеры 1% отвердителя приводит к желатинизации олигомера синтезированного при соотношении ГСО : ФенС – 1:14 при температуре 423К в течение 80с. Это 2,44 раза быстрее при этой температуре чем у аналогичного олигомера с 0,5% отвердителям. А при температурах 453К и 473К олигомеры с 1% отвердителям желатинизируются достаточно быстро, даже быстрее чем чистый фенол – формальдегидный олигомер. Однако для фенол – формальдегидных

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1: 6; 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) и фенолоспирто(ФенС) (**Фен:Фор. 1:1,52**)(с отвердителям 0,5% ZnCl₂)

Таблица 2

№	Моле. масса олигомера	423 К	453 К	473 К
1:6	3000	615 с.	106 с.	43 с.
1:10	3500	290 с.	79 с.	38 с.
1:14	4000	195 с.	49 с.	25 с.

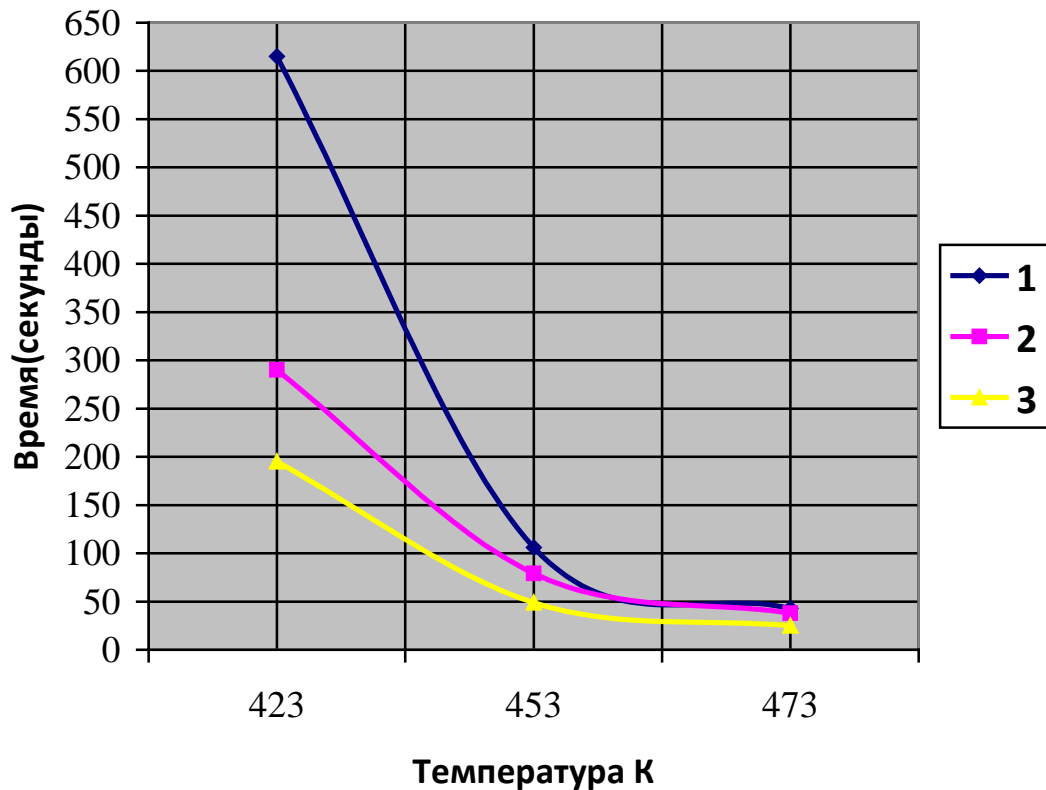


Рис.2 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (с 0,5% отвердителям $ZnCl_2$) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:6; 2 – 1:10; 3 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 1,52).

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1: 6; 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) и фенолоспирто(ФеС) (**Фен:Фор. 1:1,52**)(с отвердителям 1% $ZnCl_2$)

Таблица 3

№	Моле. масса олигомера	423 К	453 К	473 К
1:6	3000	540 с.	80 с.	40 с.
1:10	3500	215 с.	65 с.	31 с.
1:14	4000	80 с.	22 с.	12 с.

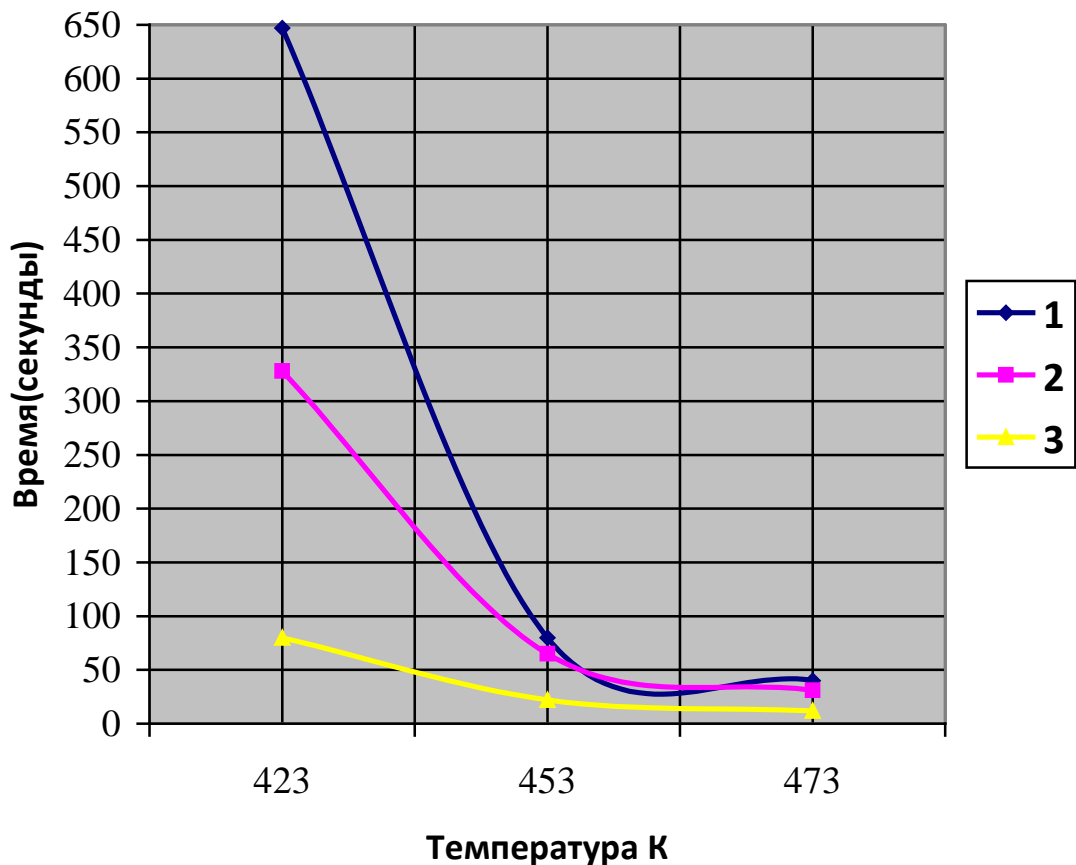


Рис.3 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (с 1% отвердителем $ZnCl_2$) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:6; 2 – 1:10; 3 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 1,52). олигомеров резольного типа основным критерием скорости желатинизации является скорость определенная при 423К.

Как было указано выше чистый фенол – формальдегидный олигомер синтезированный при соотношении фенол – формальдегид 1:1,52 желатинизируются при 423К в течение 43сек. Поэтому дальнейшие наше исследования были направлены на получение термореактивных олигомеров с аналогичными скоростями желатинизации. Это было достигнуто синтезом высокомолекулярного термореактивного олигомера с фенолоспиртом синтезированного при соотношении фенол : формальдегид 1:2,5.

Как показывают данные табл.4, 5, 6 и Рис. 4, 5 и 6 осуществление синтеза при вышеприведенных соотношениях фенола : формальдегида, а дальнейшего синтеза при соотношениях ГСО : ФeC – 1:14 уже с добавлением 0,5% отвердителя позволяет добиться скорости желатинизации олигомеров сравнимых со скоростью желатинизации чистых фенол – формальдегидных олигомеров. Так если чистый фенол – формальдегидный олигомер при температурах 423К, 453К и 473К желатинизируются в течение 43 – 35 – 25с. соответственно, то ВМ олигомер с 0,5% отвердителям желатинизируются при этих температурах за 43 – 14 – 10 с. соответственно. Этот олигомер с 1% отвердителем желатинизируется при этой температуре за 31 – 10 – 7с соответственно.

Следовательно изменяя условия синтеза соотношение ГСО : ФeC (а при синтезе ФeC с соотношения фенол : формальдегид 1:2,5) возможно синтезировать высокомолекулярные термореактивные олигомеры соответствующие по скорости желатинизации уже в присутствии 0,5% отвердителя обычным фенол – формальдегидным олигомерам резольного типа.

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) и фенолоспирто(ФeC) (**Фен:Фор. 1:2,5**)(безотвердителя)

Таблица 4

№	Моле. масса олигомера	423 К	453 К	473 К
1:10	3800	465 с.	113 с.	63 с.
1:14	4400	230 с.	60 с.	35 с.

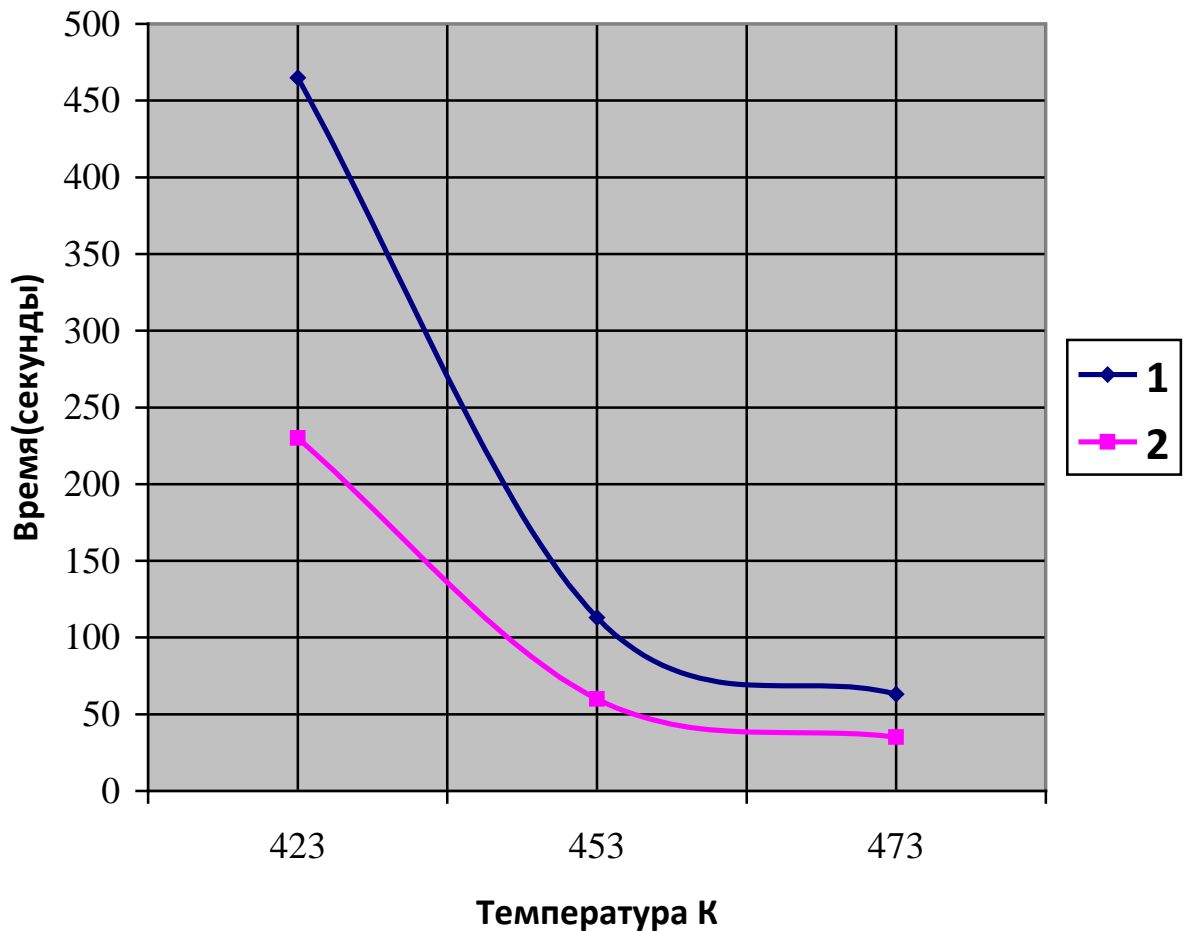


Рис.4 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (безотвердителя) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:10; 2 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 2,5).

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) и фенолоспирто(ФеС) (**Фен:Фор. 1:2,5**) (с отвердителям 0,5% $ZnCl_2$)

Таблица 5

№	Моле. масса олигомера	423 К	453 К	473 К
1:10	3800	320 с.	95 с.	47 с.

1:14	4400	43 с.	14 с.	10 с.
------	------	-------	-------	-------

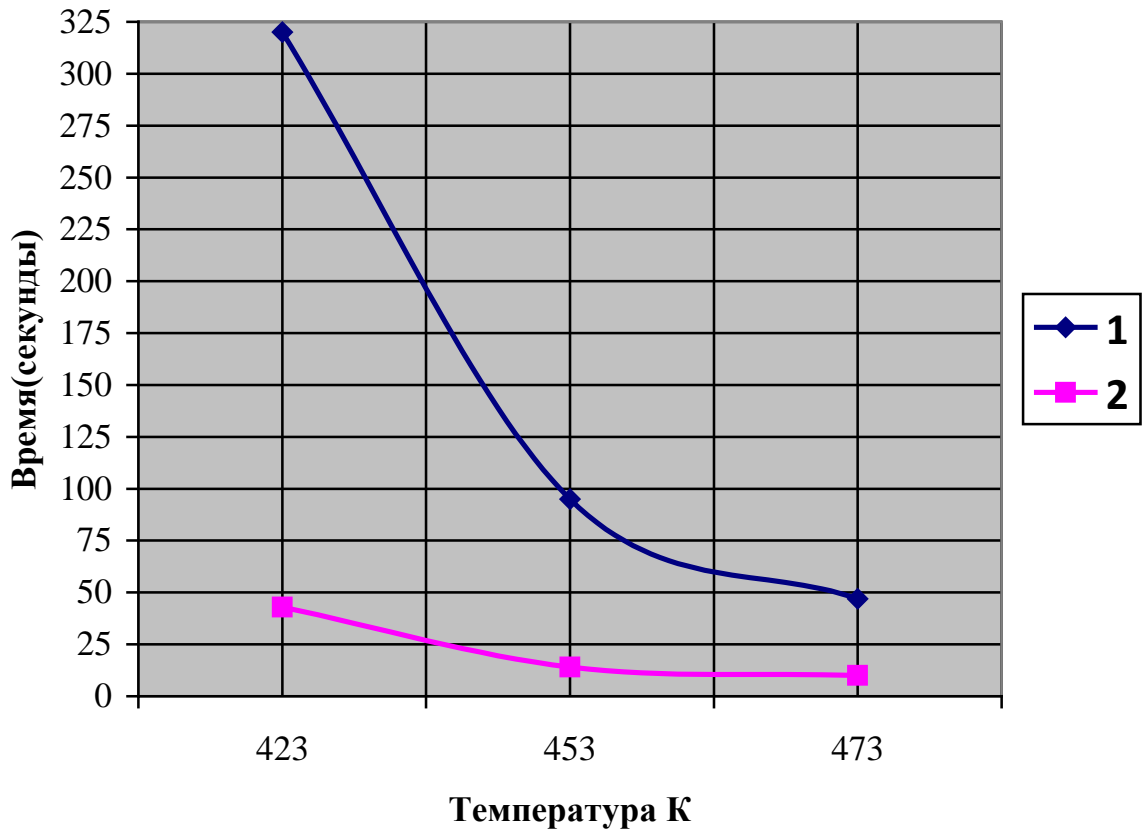


Рис.5 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (с 0,5% отвердителям $ZnCl_2$) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:10; 2 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 2,5).

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1:10; 1:14 моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) и фенолоспирто(ФеС) (**Фен:Фор. 1:2,5**) (с отвердителям 1% $ZnCl_2$)

Таблица 6

№	Моле. масса олигомера	423 К	453 К	473 К
1:10	3800	122 с.	34 с.	24 с.

1:14	4400	31 с.	10 с.	7 с.
------	------	-------	-------	------

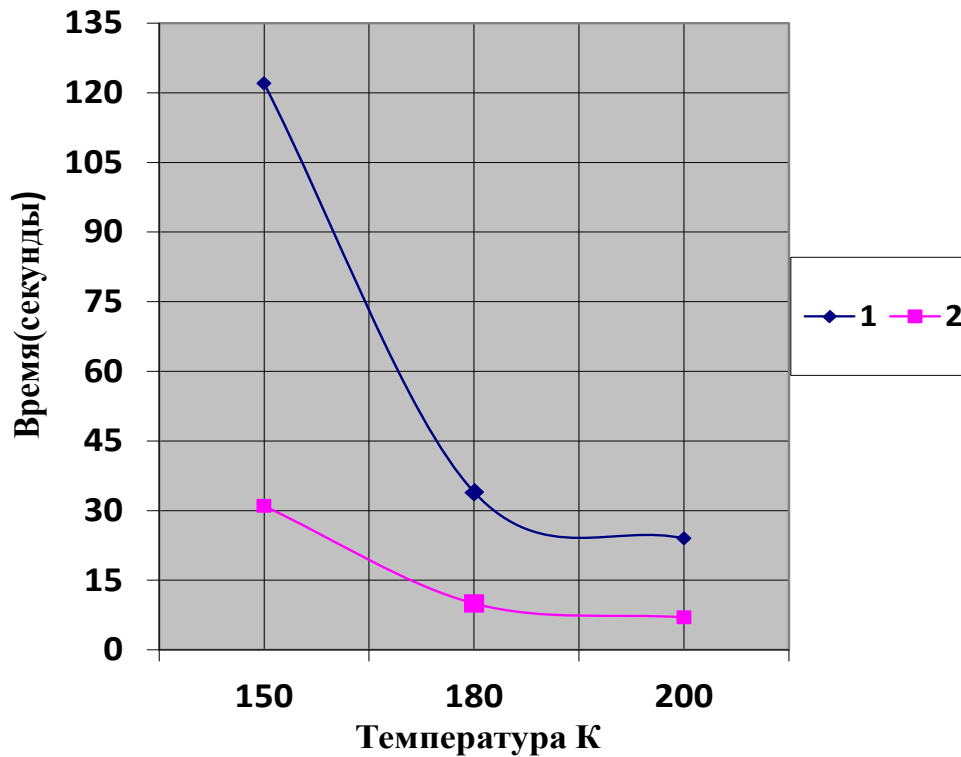


Рис.6 Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (с 1% отвердителем $ZnCl_2$) от температуры. Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1 – 1:10; 2 – 1:14; Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид(1 : 2,5).

Скорость желатинизации хотя и является первым показателем термореактивности олигомеров и определит время нахождения композиции на его основе в вязкотекучем состоянии при данной температуре, основной характеристикой термореактивных олигомеров является степень отверждения олигомера при данной температуре, которая и определяет основные физико – механические показатели изделий на их основе.

Поэтому дальнейшие наши исследования были направлены на определение степени отверждения ВМ терморезактивных олигомеров при различных температурных воздействиях. Степень отверждения оценивали по выходу гель – фракции (не растворенной после экстракции части) сшитых полимеров.

Как показывают данные Рис.7 ВМ олигомеров синтезированных при соотношении ГСО : ФеС 1:6 (Ф : ФД – 1:1,52) начинает отверждаться без отвердителя уже при 403К при этой температуре в течение 10ч. термообработки имеет выход гель – фракции равной 11%. Повышение температуры воздействия до 423К и в особенности до 453К приводит к ошутимому отверждению этого олигомера и выхода гель фракции при этих температурах за 2 часа термообработки составляют 12 и 37 %, а в течение 10ч. термообработки 50 и 56% соответственно. Повышение соотношения ГСО : ФеС 1:10 приводит к резкому увеличению степени отверждения олигомера при всех исследуемых температурах. Так при температуре 403К этот олигомер за за 2 часа термообработки дает 18%, а за 10 часов термообработки 61% гель – фракции (Рис.8 кр.1).

Повышение температуры термообработки до 423 и 453К приводит к существенному увеличению выхода гель – фракции особенно в начальные особенно в начальные часы термообработки(Рис.8). Так за 2 часа термообработки при 423К выход гель – фракции составляет 33% (кр.2)

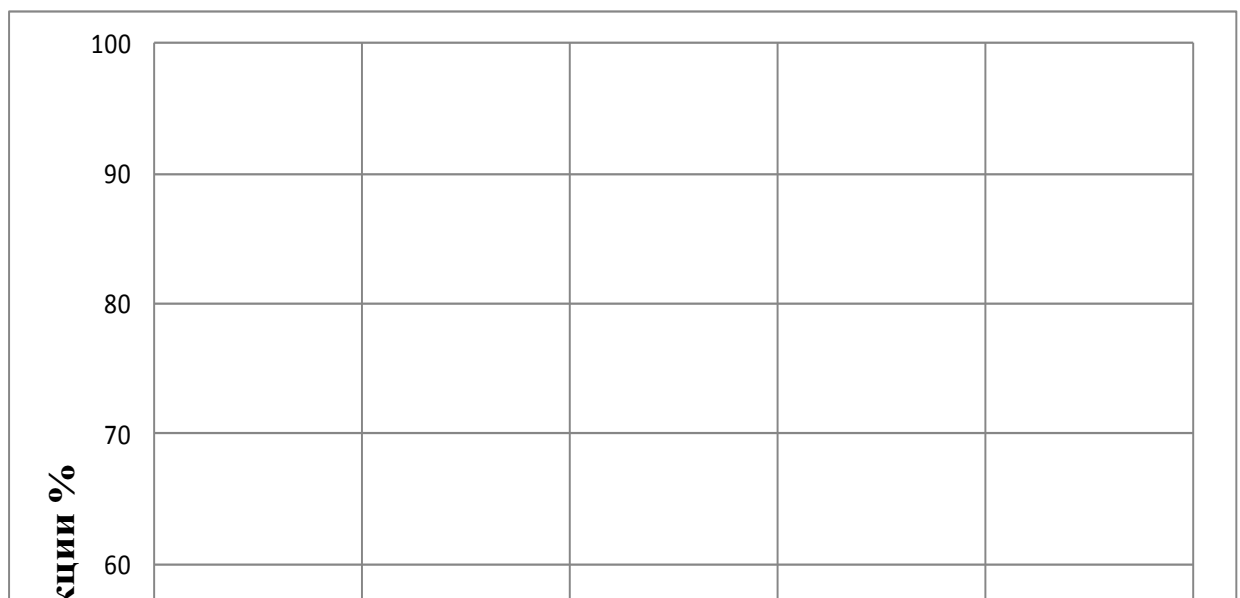


Рис.7 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(без отвердителя) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:ФеС (1:6). ФеС синтезирован при соотношении Фе:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

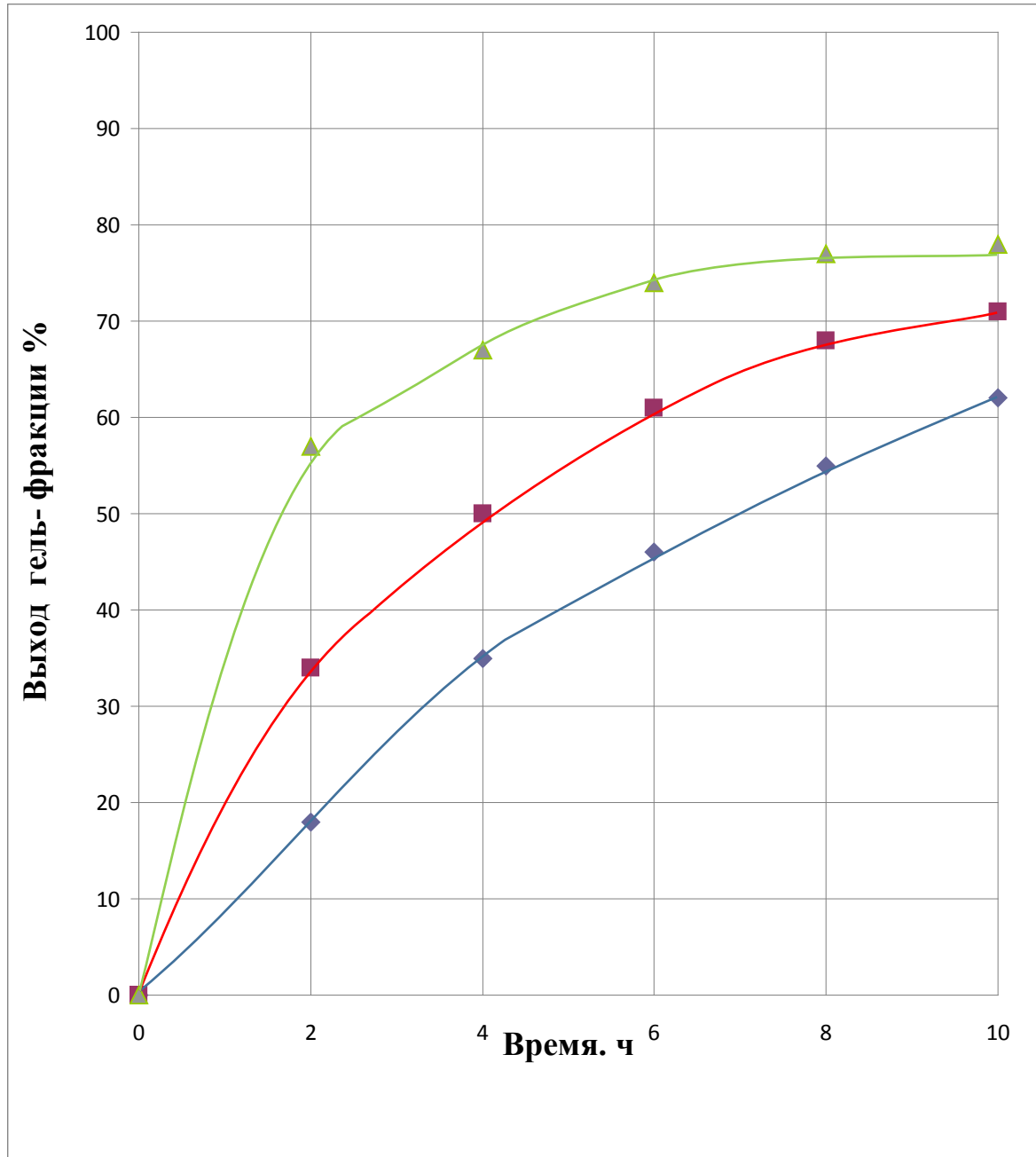


Рис.8 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(без отвердителя) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:ФеС (1:10). Фес синтезирован при соотношении Фе:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

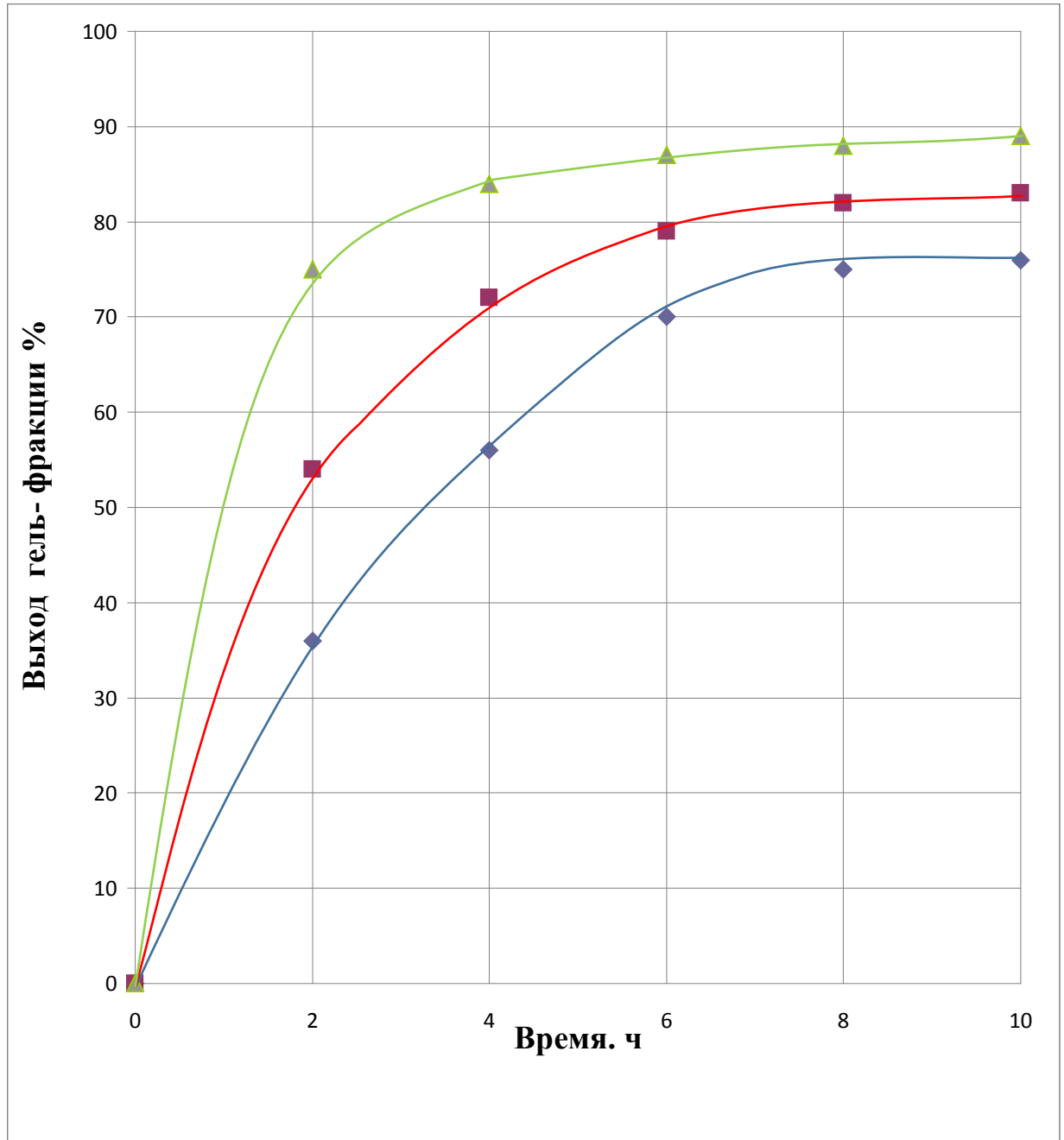


Рис.9 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(без отвердителя) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:ФеС (1:14). ФeС синтезирован при соотношении Фе:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

а при 453 К 57 % (кр. 3). Затем увеличение выхода гель-фракции принимает относительно пологий вид и за 10 ч. Термообработки выход гель фракции при 423 К составляет 70, а при 453 К 78 %. Данная закономерность сохраняется и для олигомеров синтезированных при соотношении ГСО : ФеС – 1 : 14, т.к. в образцах этого ВМ олигомера продолжает увеличиваться терморреактивность.

В частности образцы этого олигомера при 403 К, 423 К и 453 К в течение первых 2х часов термообработки отверждаются достаточно быстро (Рис.9, кр.1,2,3) и дают выход гель-фракции при 403 К – 35 % (кр.1), 423 К – 53 % (кр.2) и 453 К – 74 %. А затем кривые отверждения принимают пологий вид (особенно при температурах 423 и 453 К) и за 10 ч. Термообработки выход гель-фракции при 403 К составляет 75 %, 423 К – 82 % и 453 К – 89 %. Обычно, чтобы сохранить определенную гибкость и прочность при ударе композиций на основе феноло-формальдегидных олигомеров не отверждают их до 95-98 %. В образцах олигомеров синтезированных при соотношениях ГСО : ФеС 1 : 10 и в особенности 1 : 14 хотя и достигнуты выхода гель-фракции порядка 80-90 %, однако для достижения таких степеней отверждения требуются длительные термообработки. Поэтому дальнейшие исследования выхода гель-фракции продолжали с введением в состав олигомеров 0,5 % отвердителя. Из данных Рис.10,11,12 видно, что добавление всего 0,5 % отвердителя во все образцы олигомера приводит к существенному увеличению выхода гель-фракции в общем и в особенности в первые часы термообработки. Так ВМ олигомер синтезированный при соотношении ГСО : ФеС – 1 : 6 в присутствии 0,5 % отвердителя при температурах 403 К; 423 К и 453 К в течение 2 часов термообработки дает выход гель-фракции равной 26 % (Рис.10, кр.1),

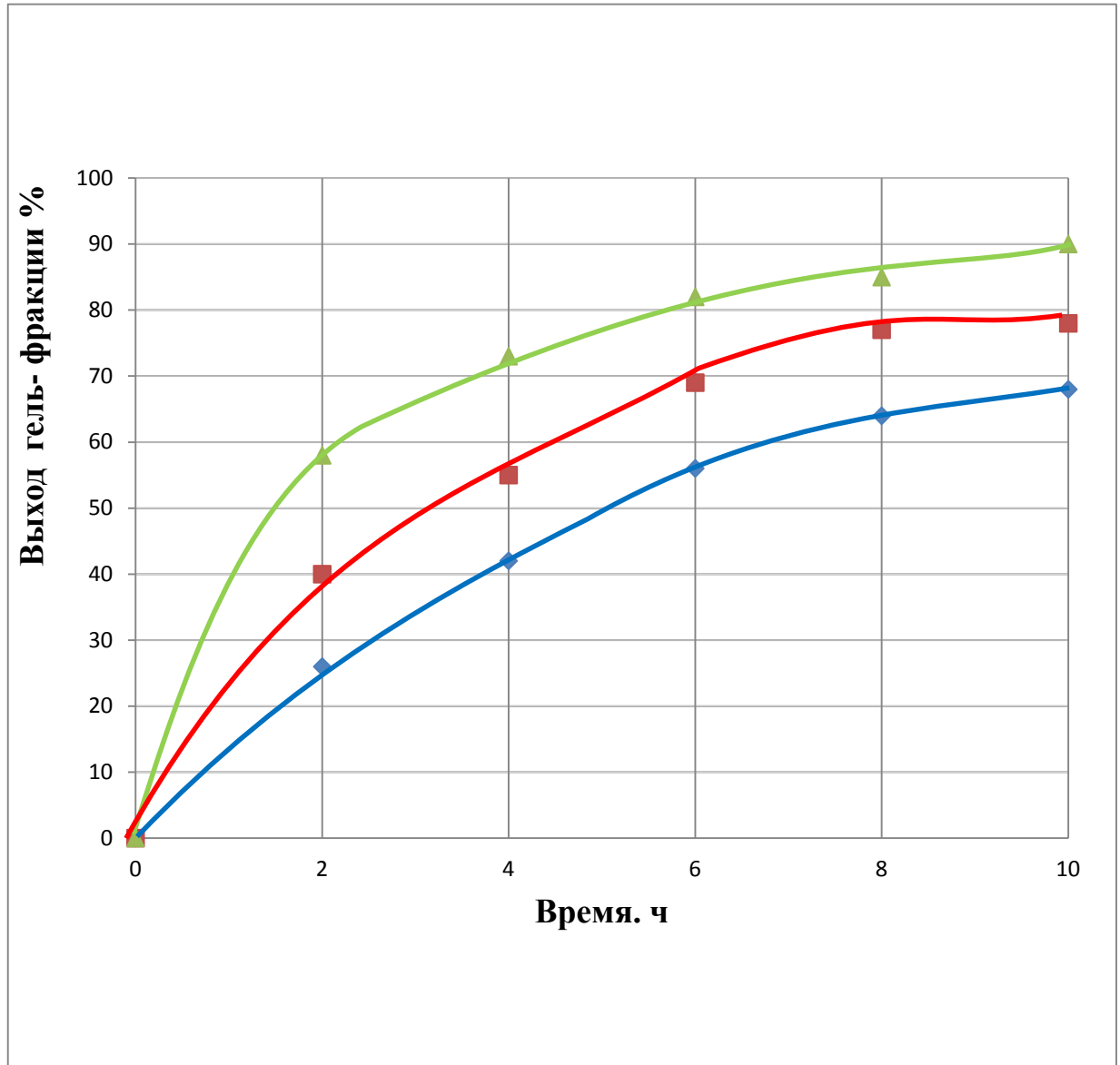


Рис.10 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(с 0,5% отвердителям) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:ФеС (1:6). ФеС синтезирован при соотношении Фе:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

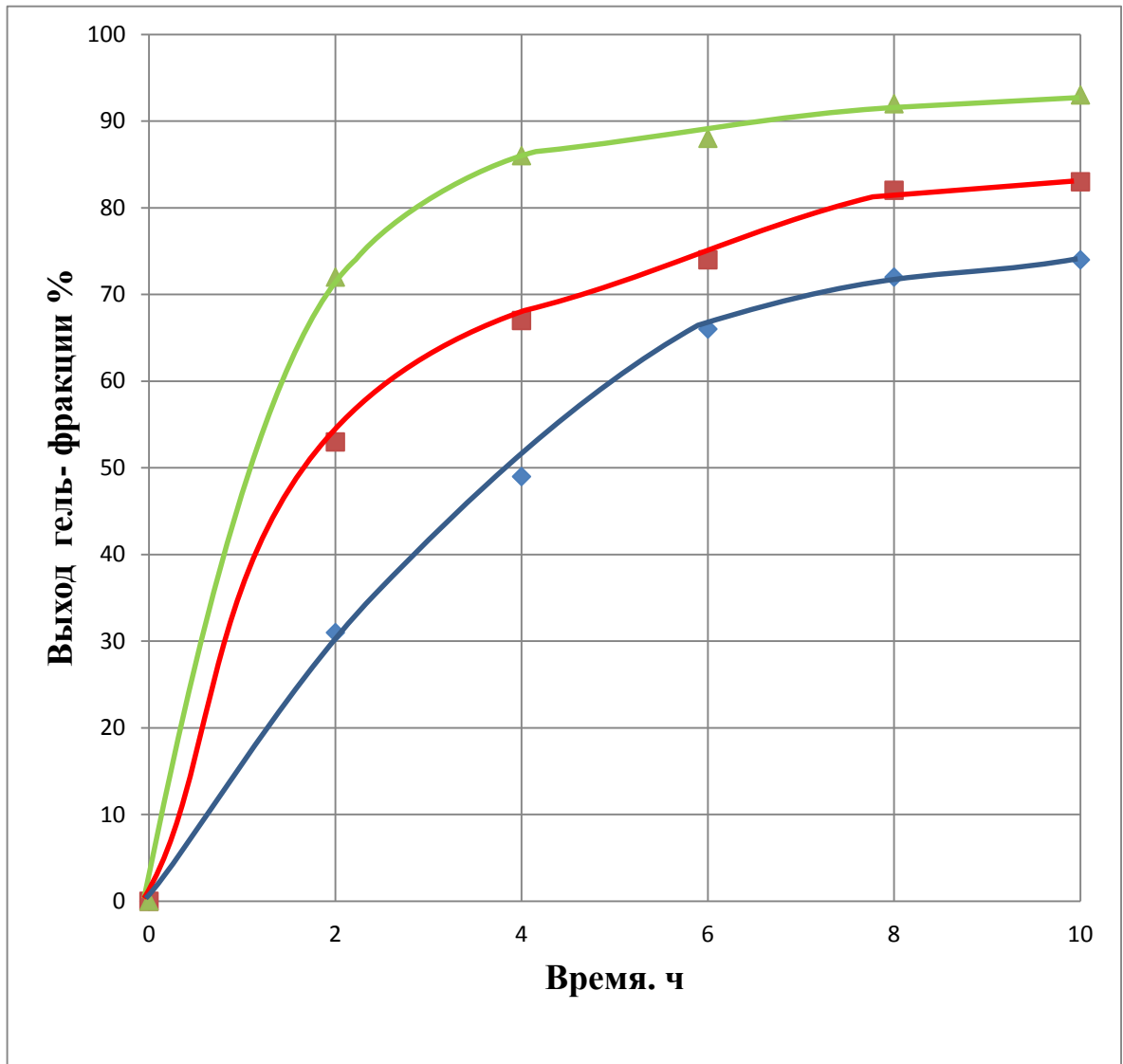


Рис.11 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(с 0,5% отвердителям) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:FeC (1:10). FeC синтезирован при соотношении Fe:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

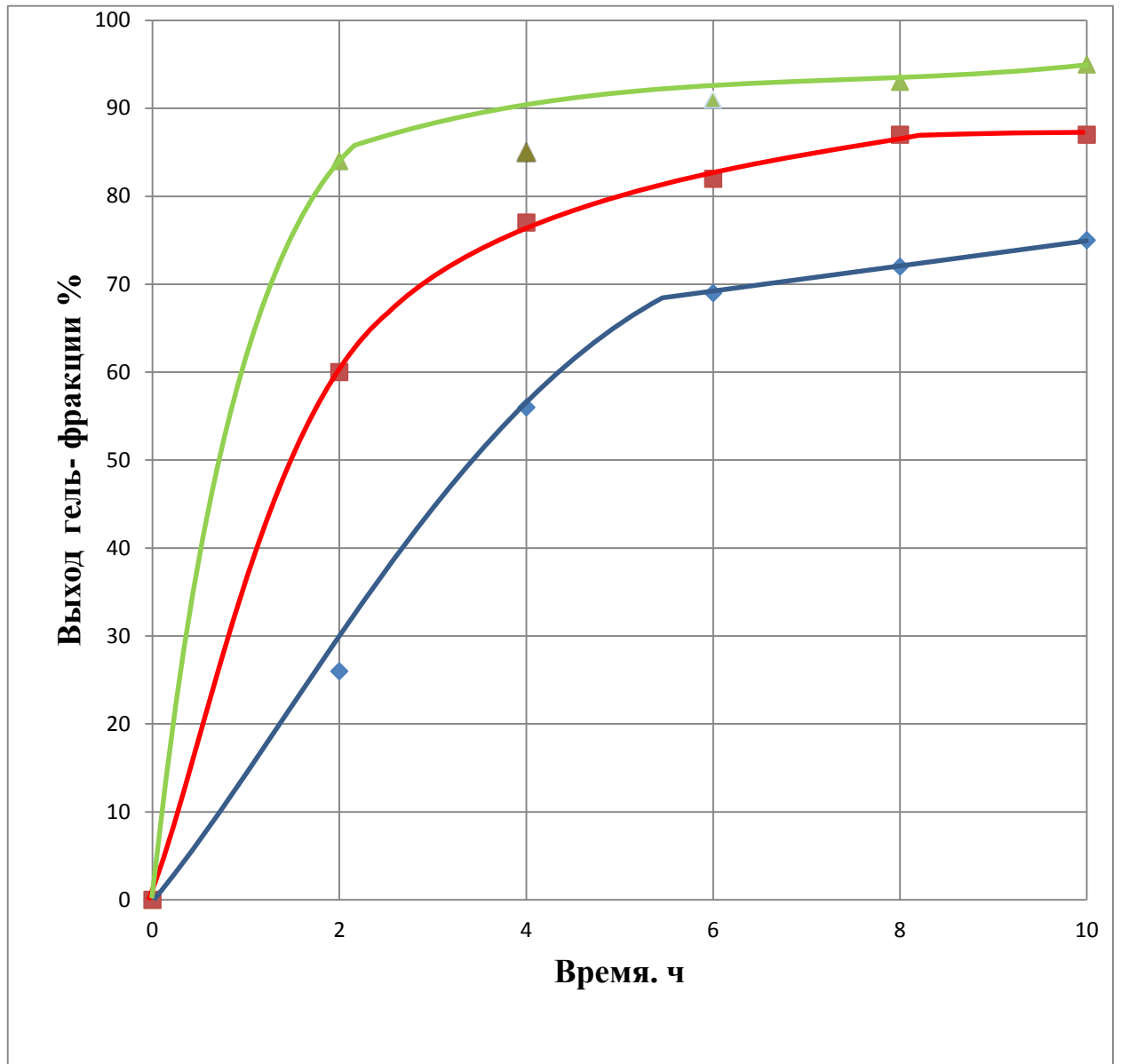


Рис.12 Зависимость выхода гель фракции феноло-формальдегидного олигомера(с 0,5% отвердителям) от времени термообработки. Олигомер синтезирован при соотношений ГСО:ФеС (1:14). ФеС синтезирован при соотношении Фе:ФД – 1:1,52;

◆ - 403К; ■ - 423 К; ▲ - 453 К;

40 % (кр.2) и 57 % (кр.3). С увеличением времени термообработки выход гель-фракции постепенно повышается и достигает в течение 10 часовой термообработки при 403 К 67 % (кр.1), 79 % (кр.2) и 90 % (кр.3). Как и в случаях отверждения олигомеров без отвердителя и в случае отверждения с 0,5 % отвердителем, термореактивность синтезированных ВМ олигомеров резко возрастает в олигомерах, синтезированных при соотношении ГСО : ФеС – 1 : 10 (Рис.11) и в особенности 1 : 14 (Рис.12).

Как видно из данных Рис.11. олигомер синтезированный при соотношении ГСО : ФеС – 1 :10 в присутствии 0,5 % отвердителя дает гель-фракцию за 2 часа термообработки при температуре 403 К – 30 % (кр.1), 423 К – 52 % (кр.2) и 453 К – 70 % (кр.3). Этот же олигомер за 10 часов термообработки отверждается при 403 К на 73 % (кр.1), при 423 К на 80 % (кр.2) и при 453 К на 90 % (кр.3). Скорость отверждения олигомера синтезированного при соотношении ГСО : ФеС – 1 : 14 еще больше в присутствии 0,5 % отвердителя. Из данных Рис.12 видно, что этот олигомер в присутствии 0,5 % отвердителя уже в течении 2 ч термообработки при 403 К дает выход гель-фракции равной 40 % (Рис.12, кр.1), при 423 К – 60 % (кр.2) и при 453 К – 83 % (кр.3). Затем кроме кр.1 остальные кривые принимают пологий вид и постепенно увеличивают выход гель-фракции.

Следовательно, обобщая полученные результаты можно сказать, что при удачном подборе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов, их соотношения с ФеС ом и условий проведения процесса поликонденсации возможно получение высокомолекулярных термореактивных олигомеров. А это позволит при удачном подборе режимов переработки этих олигомеров разрабатывать различные пластические массы, отличающиеся от известны – повышенными показателями механическом прочности.

ВЫВОДЫ.

1. Изучены условия взаимодействия гидроксилсодержащих полиэфирполиолов с фенолоспиртами и установлено возможность синтеза на их основе высокомолекулярных термореактивных олигомеров.
2. Показано, что с увеличением молярного соотношения ГСО : ФeC при синтезе высокомолекулярных олигомеров, их термореактивность возрастает.
3. Выявлены условия перехода в шитое состояние синтезированных высокомолекулярных фенол – формальдегидных олигомеров.

Список использованной литературы

1. И.А.Каримов «Мировой финансово –экономический кризис. Пути и методы его решения в условиях узбекистана» Ташкент 2009г
2. Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании Кабинета Министров, посвященном основным итогам 2011 года и приоритетам социально-экономического развития на 2012 год.
3. Методические указания к лабораторному практикуму по курсу «Основы технологии полимерных композиционных материалов»/Сост И.М. Захаров., Ю.М.Базаров; ГОУ ВПО Иван.гос. хим.-технол.ун-т. Иваново.2007. с 23-28
4. А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова/ Связующие для полимерных композиционных материалов/ москва 2010.с 23-25
5. Кноп А. и Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М. : Химия, 1983,273с
6. Билалов Я.М, Ахундов Э.А., Наибова Т.М. Модификация фенолоформальдегидной смолы пропаргилглицидиловым эфиром. // Азерб.Хим.Журнал, N 1, 1984,с.97-99
7. Гусейнов М.М., Абдуллаев Э.Б, Нагиева А.А, Велиев М.Г. фенолоформальдегидные смолы, модифицированные циклическими эпоксидными соединениями // Пластические массы,1982,N 3.с.41-42
8. Межиковский, С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров / С.М. Межиковский. М.: Наука, 1998. - 233 с.
9. Наибова Т.М. фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанамином, бензиламином и бензамидом. // Автореферат дисс. На соискание ученой степени кандидата химических наук.1987 , с.17.
10. Наибова Т.М. Химия и технология получения модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров и композиций на их основе. Ж. Известия Высших технических учебных заведений Азербайджана Б : 2000 г , N 3-4, с. 63-70.

11. Технология пластических масс. Под ред. В.В Коршака . М., Химия,1972
12. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента. М., Легкая индустрия ,1974
- 13.Л.Н. Мачуленко,А.И. Нечаев, С.Н.Салезкин , Л,И ,Коморова , П.В. Петровский//Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола // Пластические массы.2009,N9.с.20-24
14. Л.Н. Мачуленко,А.И. Нечаев, С.Н.Салезкин , Л,И ,Коморова , П.В. Петровский//Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола // Пластические массы.2009,N12.с.37-41
- 15.Суберляк О.В., Шоповал Й.М., Красинький В.В., Хім пром-сть України 2007 ,N: 2 с 45-48.
- 16.Горбунова Т.К., Туркина С. П. Производство фенол-формальдегидных смол. М.: Химия, 1982.
- 17.Byansi Vallens. Phenolics: formulations meet timely marked needs // Mod. Plast.Int. 1993.23, №7. p. 32-33.
- 18.Phenolic resin molding material: Пат. 5432227 США. МКИ6 C08 L 61 /06 /Fujimura Norihisa, Sumitomo Bakelite Co., Ltd. №17482.Заявл. 12.2.93. Оpubл. 17.7.95. №4-241028 (Япония); НКИ 524/508.
- 19.Композиция для пенопласта. А.с. 1688577 МКИ6 С 08 К 9/04/ Стефу-рак Б.И., Трофимов Н.С., Яковлева Л.А., Текова Т.М.; Научно-иссл. и проект.институт по комплектно-блочному строительству. № 4749462/05. Заявл. 11.9.89. Оpubл. 20.4.96. Бюлл. 11.
- 20.Дворко И.М., Щемелева Л.В. Свойства и применение пенопластов Тилен-А на основе порошковых новолачных фенол-формальдегидных композиций// Пласт, массы. № 4. 1999. С. 20-21.
21. Козлова И.И., Юденич С.Г., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В. Влияние фенол-формальдегидных олигомеров на адгезионные свойства пластизольных покрытий// Пласт, массы. № 6. 1999. С. 12-14.

22. Дворко И.М., Щемелева Л.В. Тепло- и термостойкие пенопласты на основе новолачных фенол-формальдегидных модифицированных композиций// Пласт, массы. № 7. 1999. С. 34-35.
23. Мозжухин В.Б., Юшкова С.М., Козлова И.И., Гузеев В.В. Взаимодействие компонентов в адгезионных пластизолях, содержащих фенол-формальдегидные олигомеры// Пласт, массы. № 8. 1999. С. 36-39.
24. Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М., Мусаева А.Ю., Амиров Ф.А. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда// Пласт. Массы. 2001. № 1. С.23-25.
25. Мощинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида. Киев: Техника. 1970. 256 с.
26. Смирнов Ю.Н., Волков В.П. О влиянии функциональности новолачных фенолоформальдегидных смол на кинетику процесса отверждения эпоксидных смол//Пласт. Массы. 2001. № 12. С. 14-17.
27. Кочнова З.А., Цейтлин Г.Н. Модифицированные фенол-формальдегидные олигомеры.// РХТУ им. Д.И. Менделеева Тез.докл. Всеросс. Конф. Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства. 12-14 янв. 1999// Пласт. Массы. №1.1999. С. 33.
28. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Пер. с нем.: (Под ред. Л.С.Эфроса) Л.: Госхимиздат, 1962. 963 с.
29. Абдуллаев Э.Б. Исследование в области модификации фенолоформальдегидных смол эпоксидными соединениями. //Автореферат дисс.на соискание ученой степени канд.хим.наук. Баку: 1973. 28 с.
30. Чернин И.З., Смехов Ф.Я., Жердев Ю.З. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 280 с.
31. Наибова Т.М. Фенолоформальдегидные олигомеры, модифицированные бензогуанином, бензиламином и бензамидом. /'Автореферат дисс.на соискание ученой степени канд.хим.наук. Баку: 1987. с. 17.

- 32.Наибова Т.М., Караев С.Ф.,Билалов Я.М.,Талыбов Г.М. /.'Модификация фенолоформапдегидных олигомеров пропаргиловыми эфирами. Ж.Пластические массы. Москва, 2004. с. 34-35.
- 33.Наибова Т.М., ВелиевМ.Г.,Билалов Я.М. и др. Модификация фенолоформапдегидных олигомеров непредельными эпоксидными соединениями алифатического ряда. //Ж.Пластические массы. 2001. № 1. с. 23-25.
- 34.Наибова Т.М., Велиев М.Г., Билалов Я.М. и др. Модификация фенолоформапдегидных олигомеров непредельными хлор(бром) содержащими эпоксидными соединениями. //Ж.Пластические массы. 2005. № 12. с. 25-26.
- 35.Ниязова Н.К. Синтез и свойства хлор и бромсодержащих функциональных соединений аллилового и пропаргилового рядов. /.'Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд.хим.наук. //Баку, 1992. 18 с.
- 36.Николаев А.Ф. синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М., Химия , 1996. 768с
- 37.Технология полимерных маитериалов / под.ред. В.К. Крыжановского. СПб: Профессия, 2008.Ст 15-25
- 38.Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Сурикова М.А., Салазкин С.Н. // Пластмассы, 2002, №10, С.19.
- 39.Доронин Ю.Г., Кондратенко В.П., Александров Н.Д., Кондращенко В.И. Пат.2154651 Россия // Б.И. 2000, № 23.
- 40.www.studyport.ru
- 41.ШитиковВ.К., СергеевВ.А., КиселевБ.А., СтепановаВ.Н., ЯкобсонБ.В., ГлебычевБ.С., ФайдельИ.Я., ЕвтееваС.А., КоганА.С. № 713876 // Б.И., 1999, №5.
- 42.Киселев Б.А., Степанова В.Н., Сергеев В.А., Шитиков В.К., Якобсон Б.В., Глебычев Б.С., Рябев В.С., Файдель И.Я., Коган А.С. Хазова И.П., А.с. № 1008212, // Б.И., 1994, №12.
- 43.Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Комарова Л.И., Абросимова А.И., Салазкин С.Н. //Пластмассы, №12, 2007.

- 44.Сергеев В.А., Бекасова Н.И., Сурикова М.А., Барышникова Е.А., Генин Я.В., Виноградова Н.К. // Докл. РАН. 1993. Т.332. №5. С.601.
- 45.Кастерина Т.Н., Калинина Л.С., Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, М.: Госхимиздат, 1993. С.113
- 46.Симакина Е.А. Новые карбофункциональные кремнийорганические олигомеры / В.В. Киреев, В.М. Копылов, И.М. Райгородский, В.А. Ковязин, И.Б. Сокольская, А.Ю. Федоров // Олигомеры - 2009: Тез.докл. X Междун. конф. по химии и физикохимии олигомеров. - Волгоград, 2009. - С. 93.
- 47.Симакина Е.А. Олигомерные силоксансодержащие полифенолы и реакции их с фенилглицидиловым эфиром / В.М. Копылов, В.А. Ковязин, И.Б. Сокольская, В.В. Киреев, С.А. Куртова, И.М. Райгородский // Пластические массы. - 2009. - № 4. - С. 23-27.
- 48.М. Ричардсон. Промышленные полимерные композиционные материалы перевод с английского П. Г. Бабаевского, А. А. Грабильникова, С. Г. Кулика. М., 1980.
49. Модификация фенолоформальдегидных олигомеров непредельными кремнийорганическими эпоксидными соединениями
НаибоваТамиллаМухтаркызы,кандидат химических наук, доцент,
ГаибоваНигарМамедкызы,соискатель.Азербайджанская государственная
нефтяная академия. 2008 г.105-108 ст
50. www.nglib.ru
51. www.Chemport.ru
52. www.remstroyru.com
- 53.Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С.В.Власов и др. М. :Химия, 2004. - 600с.
- 54.Суханов, П.П. Процессы структурирования в реакционноспособных гетероцепных олигомерных композициях : автореф. дис. док. хим. наук.: 02.00.06/ Суханов Павел Петрович.- Казань, 2002.-24с.

55. Копырина С.Е. Исследование структуры и свойств бинарных смесей отверждающихся терморезистивных смол. Дисс. На соискание степени к.т.н. М.: МИТХТ, 2002.
56. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО "Пэйнт-Медиа", 2006.
57. Пат. 4816498 США, МКИ⁴ С 08 G 2/02, С 08 G 2/34/ Zupancic Joseph J. Frechet Jean M. J., Zweig Andrew M., Conrad Jeffery P.; Allied – Signal Inc. - № 126313; Заявл. 30.11.87; Оpubл 28.03.89; НКИ 522/166.
58. Заявка 63207801 Япония, МКИ⁴ С 08 F 8/00, С 08 G 81/00/ Маруяма Исао, Катта Масатоси, Ито Йосихару, Сигэмацу Хитоси; Марудзэн сэкию кагаку к. к. - № 65 – 39851; Заявл. 23.02.87; Оpubл. 29.08.88 // Кокая токкё кохо. Сер. 3(3) – 1988 – 88 – С. 1 – 20 – Яп.
59. М. М. Гусейнов, Э. Б. Абдуллаев, А. А. Нагиева, М. Г. Велиев "Фенолоформальдегидные смолы, модифицированные циклическими эпоксидными соединениями" Пласт массы 1982, №3, с.41
60. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
61. Мачуленко Л.Н., Шитиков В.К., Нечаев А.И., Комарова Л.И., Абросимова А.И., Салазкин С.Н. Пластмассы, 2007, № 12, С. 12.
62. Л.Н. Мачуленко, А.И. Нечаев, С.Н. Салазкин, Л.И. Комарова "Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе тройных смесей фенола, фенолфталеина и фталимидинсодержащего бисфенола" Пластмассы, 2012, № 6, С. 31-34.
63. Л.Н. Мачуленко*, А.С. Сереева **, А.И. Нечаев*, С.Н. Салазкин*, Л.И. Комарова* П.В. Петровский* «Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего дифенола» Пластические массы, 2009, № 12, С. 37-41.

64. Л.Н. Мачуленко, А.М. Нечаев, С.Л. Салазкин, Л.И.Комарова «Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталимидинсодержащего бисфенола» Пластические массы, 2011, № 6, С. 37-41.
65. Григорьев А.П., Федотова О.Я., лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс, Из – во «Высшая школа», М.,1971и
66. Тиллабоев Ш.Т. «Сентиз гидроксилсодержащих полиэфирполиолов заданной молекулярной массы» Диссертация 2013.
- 67.Торопцева А. М. Беспгородская К.В .Бондеренко В.М.
Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений . Л.: Химия .1989.
68. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1998. 231 с.
- 69.Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3 изд., перераб. М., Химия, 1978. 544 с.
- 70.Андрианов А., Кардашов Д. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. М., Госхимиздат, 1989. 260 с.
- 71.Reinf I. — Mod. Plast., 1998, v. 9, N 11, p. 324-330.

ПРИЛОЖЕНИЕ