

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

На правах рукописи
УДК 547.562.729

АКБАРОВ УМИДЖАН КАДИРБАЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЕНОЛ
ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА (ПЭТФ)**

На соискание академической степени магистра специальности
5A522425 - «Химическая технология высокомолекулярных соединений»

ДИССЕРТАЦИЯ

Научный руководитель,
д.х.н., проф.

Магруппов Ф.А.

Работа рассмотрена и представлена к
защите на заседании кафедры

ТВМСП Протокол №__ «_____»2012г.

Зав.каф. к.т.н. доц.

Адилов Р.И.

Начальник отдела магистратуры

Мухаммедов К.

к.т.н. доц.

Ташкент-2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I . ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1 Терморреактивные олигомеры.....	6
1.2. Фенольные смолы.....	9
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	
2.1.Характеристика материалов.....	24
2.2 Методика синтезфенолоспирта.....	27
2.4. Методика синтеза высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.....	28
2.5.Физико- химические методы анализаиспользованные в работе.....	28
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	
3.1.Изучение условий синтеза гидроксилсодержащих алифатических олигомеров заданной молекулярной массы.....	46
3.2Синтез и исследование высокомолекулярного терморреактивного феноло- формальдегидного олигомера.....	54
ВЫВОДЫ.....	64
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	65
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	71
ПРИЗЕНТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	76

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 Устьюртскогогазохимического комплекса на базе месторождения Сургиль, второй очереди Дехканабадского завода калийных удобрений и Кунградского содового завода, а также проекты по расширению мощностей и углублению всейтехнологической цепочки на текстильных предприятиях.

Около 70 процентов общего прироста промышленной продукции внесли отрасли, ориентированные на выпуск готовой продукции с высокой добавленной стоимостью. Опережающими темпами в 2011 году развивались отрасли машиностроения и автомобилестроения (12,2%), химической и нефте-химической промышленности (9,4%), пищевой промышленности (13,1%), промышленности строительных материалов (11,9%), фармацевтической и мебельной отраслей (18 %), которые стали сегодня локомотивами роста нашей экономики [2].

Актуальность темы : Одним из способов создания таких полимерных композиций является синтезирование высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров на основе алифатических гидроксилсодержащих олигоэфиров. Это в свою очередь даст возможность регулирования длины и молекулярной массы термореактивного олигомера. Если между цепями олигомера с термореактивным характером вводить

олигомер термопластичного характера с молекулярной массой 2000-4000, то можно получить высокомолекулярный термореактивный олигомер с молекулярной массой равный 3000-5000. В результате это позволит создать высокоэффективные термореактивные олигомеры и пластические массы с улучшенными свойствами.

Цель настоящих исследований. Нашей целью является синтезировать гидроксилсодержащие и карбоксилсодержащие алифатические и ароматические олигомеры и на их основе получить высокомолекулярные термореактивные олигомеры. Изучить физико-механические свойства полученных высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.

Цель работы: синтез высокомолекулярных фенол-формальдегидного олигомера. Для достижения этой цели проведены следующие исследования:

1. Синтез гидроксилсодержащих полиэфиров и полиолов с молекулярной массой свыше 1000.
2. Синтез высокомолекулярного фенол-формальдегидных олигомера на основе гидроксилсодержащих полиэфиров и полиолов и фенолоспирта.
3. Выявление возможности перехода в сшитое состояние синтезированного высокомолекулярных фенол-формальдегидных.

Научная новизна работы. Впервые сделана попытка по получению гидроксилсодержащих полиэфиров и полиолов способного в дальнейшем взаимодействовать с соединениями образующими термореактивный олигомер, а также проведены предварительные исследования по получению этих гидроксилсодержащих полиэфиров и полиолов с фенолоспиртом

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г. Ташкент 2011-2012 у.г.

Публикация. По материалам диссертации опубликована одна научная статья.

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

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Термореактивные 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 рекордные 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 термореактивные. Одним из самых - первых известных термореактивных 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 условия проведения реакции синтеза могут обладать различными свойствами [3,4].

Отличительной чертой всех термореактивных (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]

Можно выделить два уровня структуры полимеров - молекулярный и надмолекулярный. Молекулярная структура полимера описывает его химическое строение, т. е. состав и порядок связи отдельных атомов и групп в полимерной молекуле. Однако свойства сетчатых эпоксидных полимеров зависят не только от химического строения молекул полимера, но и от пространственного расположения образующих полимер молекулярных цепей. В настоящее время можно считать установленным, что все полимеры от аморфных до кристаллических обладают той или иной степенью упорядоченности, зависящей как от химической природы полимера, так и от способов его получения и переработки, причем эта упорядоченность обуславливается не только наличием кристаллической решетки даже в кристаллических полимерах, а связана именно с характерной чертой полимеров наличием длинных молекулярных цепей.

Для описания этого уровня организации полимеров вводится термин «топологическая структура», под которым подразумевается тот уровень организации молекулярных цепей полимера и связи между их элементами, который можно выражать в виде графа без учета конкретного химического строения элементов. При таком описании полимер представляют в виде пространственной системы нитей, абстрагируясь от химической природы молекул полимера. С топологической точки зрения под сетчатыми, или трехмерными полимерами следует понимать такую полимерную систему, молекулы которой могут достигать макроскопических размеров и характеризоваться наличием большого числа разветвлений и циклов

разного размера, т. е. могут представлять собой бесконечный циклический граф.

Надмолекулярная структура характеризует такие структурные образования в полимерах, размеры которых значительно превосходят размеры молекул. Термин «надмолекулярная структура» является довольно расплывчатым, особенно для трехмерных полимеров, в которых невозможно выделить отдельные молекулы, и может относиться к самым различным по своей природе образованиям.

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, терморезактивных связующих (смола), 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 терморезактивных смола.[6]

Терморезактивные 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 - терморезактивный 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 своего значения 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 вступать 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 400-1000). 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, способные к участию в дальнейших реакциях, получил название резола.

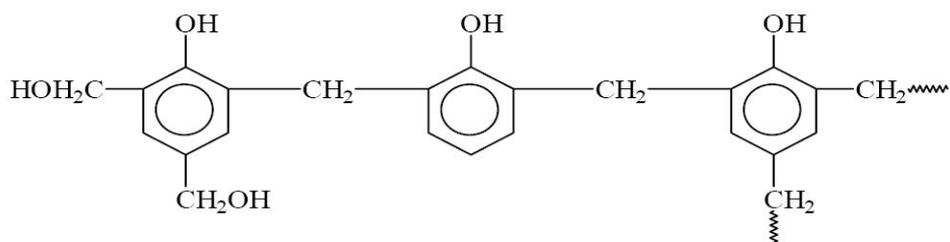
При дальнейшем нагревании резола происходит увеличение молекулярной массы, появляются разветвленные структуры и пространственная сетка в объеме полимера. Полимер, сохраняющий способность к переходу в вязкотекучее состояние и набуханию в растворителях, получил название резитола. На этой стадии он еще 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.

Резольные фенолоформальдегидные смолы (олигомеры)

Сырьем для производства ФФС служит кристаллический фенол и формальдегид в виде водного раствора - формалина.

Синтез резольных ФФС проводят в щелочной среде при температуре около 700С при мольном избытке формальдегида.

Молекулы резольных ФФС имеют разветвленное строение



Рез

ольные ФФС (резолы) чаще всего - это вязкие клейкие водные эмульсии. Цвет смол зависит от типа катализатора, применяемого при синтезе. Олигомеры (смолы), полученные в присутствии аммиачной воды, гидроксида бария, имеют желтовато-коричневый цвет. ФФС, полученные в присутствии едкого натра или едкого кали, имеют красновато-коричневый (часто вишневый) цвет. Плотность резольных ФФС - $1100 \div 1300$ кг/м³.

Резольные ФФС хорошо растворяются в спиртах, ацетоне, сложных эфирах (этилацетате, бутилацетате) и в растворах щелочей. ФФС обладают хорошей адгезией (клеящей способностью). Резолы не стабильны при хранении. Максимальный срок их хранения - 3 недели. При длительном хранении у резолов возрастает вязкость, понижается текучесть и растворимость.

При нагревании до $170 \div 180^\circ\text{C}$ происходит отверждение резольных ФФС, молекулы резольных ФФС взаимодействуют друг с другом и образуют полимер сетчатого строения, который называется резит.

Резиты не растворяются в органических растворителях, не плавятся. Отверждение (сшивание) обычно проводят в момент изготовления готового изделия: в ходе прессования древесностружечных плит ДСП, древесно-слоистых пластиков, древесноволокнистых плит ДВП, фанеры, гнотоклееных изделий, в период сушки, пропитанных бумаг, лаковых покрытий и клеевых слоев.

Резиты стойки к воде, органическим растворителям, кислотам (за исключением серной H_2SO_4 , азотной HNO_3). Набухают и разрушаются в растворах щелочей, особенно при нагревании. Резиты атмосферостойкие, механически прочные, устойчивы при нагревании до температуры 200°C .

Резиты обладают хорошими диэлектрическими (электроизоляционными) свойствами.

Полимерные материалы, полученные на основе фенолформальдегидных олигомеров (ФФО), 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. 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.

К группе модифицированных фенолформальдегидных лаковых смол относят так называемые дюротены, 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 от желтого цвета до коричневого, хорошо растворимые в ацетоне, этаноле, тетрагидрофуране и диоксане. Для получения сравнительных данных в идентичных условиях синтезированы и исследованы ФФО [10,11].

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 соединяемыми является одним из перспективным 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 (соолигомер II д)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным водяным холодильником, загрузили 4,8 г (0,05 моля) фенола, 3,1 г (0,01) соединения I,

5,3 мл 36 %-го формалина б содержащего 2,1 г (0,07 моля) 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 сополимера -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 1.3 г (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 [22-25]. 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°С), 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 сополиконденсация 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 моноизопрропилфлуоренов, исходя из того что наличие изопрропильной 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 изопрропилфенантроном, в 1,3-1,6 раза выше, чем на основе ФФС, марки СФ-010.

Представляло интерес выбрать оптимальные условия синтеза ФФС, модифицированных изопрропилфлуореном, путем сополиконденсации фенола марки ч., 37 % - ного раствора формальдегида (формалина) и смеси 2 и 4 – моноизопрропилфлуоренов с температурой кипения 323-900° С, плотностью - 1030,5 кг/м³ и температурой плавления -22°С, полученной ректификацией продукта алкилирования флуорена изопрропиловым 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 терморезактивные гомо- и сополимеры резольного типа на основе фенолфталеина [45-49]. 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-г

гидроксифенил)- фталиимидин ("имид фенолфталеина", I а) и 2-фенил-3,3-бис (4 гидроксифенил)фталиимидин ("анилидфенолфталеина, Ib). а в качества фталидсодержащего фенола- фенолфталеин (III).

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

Фталиимидин 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 пере осаждением 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 фталиимидсодержащие фенолы. В качестве исходных использованы смеси, содержащие фенол(II), фенолфталеин(III) и имид(Ia) ацилид (16) фенолфталеина при их весовом соотношении 60:20:20 соответственно.

Следует отметить, что термин соолигофенолформальдегидный резол 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 и от природы соолигомера. Время [56]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.

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 [58]при 180°C - 2мин 50сек.

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.

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 термореактивных олигомеров были выполнены несколько работ, и, основываясь на них можно эти работы поднять на новый уровень.

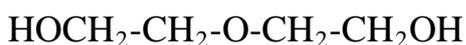
Вышеуказанное определяет цель и задание магистерской диссертации.

Глава II. Объекты и методы исследований

2.1. Характеристика материалов

Диэтиленгликоль (ДЭГ)

По ГОСТ 10136-77 , диэтиленгликоль должен соответствовать следующим данным:



Молекулярная масса106,2

Плотность ρ_4^{15} 1,118

Коэффициент преломления n_D^{25} 1,4475

Температура плавления , °С.....-6,5

Температура кипения, °С.....244,8;133(14мм рт.ст)

Бесцветная вязкая жидкость без запаха жгуче сладкого вкуса.

Гигроскопичен смешивается с водой, ацетоном и этиленгликолом. Растворим в эфире, не растворим в бензине, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Очистке вакуум перегонкой.

Адипиновая кислота



Молекулярный вес 146,14

Температура плавления, °С..... 152-153

Температура кипения, °С 265 (100 мм.рт. ст.)

Белый кристаллический порошок. Сублимируется. При 15° С в 100 г воды растворяется 1,42 г в 100 г эфира — 0,6 г. Хорошо растворяется в спирте.

Константы диссоциации: $K_1^{25} = 3.76 * 10^{-5}$ $K_2^{25} = 2.4 * 10^{-6}$

Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из воды. Полученные кристаллы сушат при 80° С.

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 15°C в 100 г воды растворяется 8,2 г; при нагревании выше 65°C 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)



Молекулярный вес.....	30,023
-----------------------	--------

Плотность ρ_{-20} 0,8153

Температура плавления, °С118

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 масса98,06

Плотность ρ_4^{45} 0,934

Температура плавления, °С.....54

Температура кипения202; 122(10мм рт.ст)

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

Таблице 2.1.1. Свойства растворителей и органических соединений использованные в работе

Наименование	Температуре кипения, °С	Плотность Кг/М ³	Показатель преломления	Степень чистоты
Ацетон	56,2	792	1,3591	Хим.ч
Толуол	110,6	867	1,4969	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
Бензол	68,7	660,3	1,3751	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 по методам, описанным в литературе

2.2. Методика синтезфенолоспирта

В трехгорлуюсолбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали 1 моль фенола добавлением 1,52моля формальдегида (30%) производили растворение фенола. Затем включали на 5-10 мин. Мешалку, засыпая в это время 0,036 моля едкого натрия. Через 10 минут постепенно, в течении 30 мин., подогревали реакционную массу 58- 60°С. В дальнейшем синтез вели при этой температуре в течение 16 часов.

2.3. Методика синтеза гидроксил содержащих олигомеров

В трех – горлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с прибором Дина и Старка, термометром загружали адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (ДЭГ), продолжительность реакции 8 часов, процесс идет применения катализатора цинк ацетата. Поликонденсацию проводят при 180 °С и 190 °С. После достижения этой температуры реакционную среду поддерживали.

2.4. Методика синтеза высокомолекулярных фенол-формальдегидных олигомеров.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой с масляным затвором, термометром и обратным холодильником помещаются фенолоспирт и гидроксилсодержащий олигомеров. После перемешивания добавляют раствор катализатора – малеинового ангидрида в горячей воде, до тех пор, пока рН среды не станет 4-4,5. Затем доводят температуру реакционной смеси до 96-98 °С и нагревают в течении определенного времени. По истечении этого времени реакционную смесь охлаждают до 40-45 °С, нейтрализуют добавлением водного раствора едкого натрия и выдерживают 20-30 минут для расслоения массы, декантируют верхний водный слой, отгоняют надсмольные воды, непрореагировавшие мономеры и другие легколетучие добавки, нагревая реакционную смесь до температуры 45-50 °С при остаточном давлении 30-40 мм.рт.ст.

Готовый олигомер представляет собой густую массу светло-коричневого цвета. Растворим в этиловом спирте.

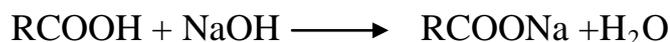
2.5. Методы и приборы определения физико-химических и физико-механических показателей.

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. [59]

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:

$$\hat{E} \times = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0.00561 \cdot 1000}{g}$$

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.

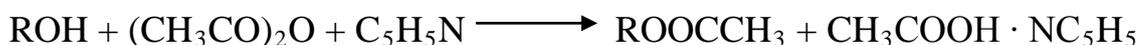
g- навеска вещества, г;

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 оксисоединений 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 отщипывают 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:

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

Где, V_1 - объем 0,5 Н раствора КОН, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл;

V_2 - 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 K , показывающая понижения $T_{пл}$ или $T_{кр}$ чистого растворителя, при растворении исследуемого вещества в 1000 гр растворителя. Высокими значениями K обладают вещества с относительно высокой $T_{пл}$ такие, как фенол, бензойная кислота и камфора, хорошо растворяющие олигомера.

	$T_{пл}$	K
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 мл). Порошок уплотнить так, чтобы высота его столбика в капилляре составляла 4-5 мл.

Капилляр прикрепляют к термометру, следя за тем, чтобы столбик порошка находился на уровне ртутном шарика термометра. Термометр с капилляром помещают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью VM-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 покрытой 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

$$M_n = K m_2 1000 / m T$$

где: K - молекулярная дисперсия растворителя;

m_1, m_2 - навеска растворителя и исследуемого вещества соответственно;

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

2.5.5. 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) [60,61].

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 2 % сухого остатка хлористого цинка ($ZnCl_2$). Т.к. это твердое вещество мы приготовили 70 % 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 олигомер образует тонкую и длинную нить или комочек, значит это и есть время гелеобразования (желатинизации). При этом необходимо будет зафиксировать температуру и время гелеобразования (желатинизации).

Таким же образом процесс гелеобразования (желатинизации) проводили при разных температурах и при разных мольных соотношениях олигомера.

Процесс гелеобразования (желатинизации) – это самый оптимальный способ определения температуры отверждения. С помощью гелеобразования (желатинизации) мы определили, при каком соотношении олигомера, и при какой температуре происходит отверждение.

2.5.6. 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 [62, 63],

Аппаратура и реактивы

Аппарат Сокслета.

Этиловый спирт.

Выполнение анализа. Для отверждения олигомера дальнейшие эксперименты проводили в термошкафе при разных температурах (130°C, 150°C, 170°C и 190°C) и при разных соотношениях (ГСО: Фе. С 1:2; 1:3;). В определенный олигомер добавляли необходимое количество катализатора 2 % сухого остатка хлористого цинка ($ZnCl_2$) и тщательно перемешиваем. Затем на заранее пронумерованные и взвешенные маленькие тигли наливали данный олигомер и вновь взвешивали (с точностью в 0,0001 г) до процесса

отверждения. Потом эти тигля помещали в термошкаф для отверждения. Через два часа вынимали тигля с разными соотношениями (ГСО: ФС 1:2; 1:3;), но при одной температуре (130°C). Следующую партию тиглей извлекли через 2 часов, а последнюю партию достали через 10 часов. После выдержки в термошкафе все образцы в тигле с заново взвешивали, чтобы определить на какое количество уменьшается масса олигомера в тигле.

Затем каждый олигомер вынимали из тигля и измельчали в мраморной ступке. Затем заранее взвешанную фильтровальную бумагу, высыпали измельченный олигомер и сворачивали в сверток, и вновь взвешивали фильтровальную бумагу уже вместе с олигомером. Потом связывали х/б нитью фильтровальную бумагу с олигомером и поочередно взвешивали сверток с олигомером. Также приготовили контрольный сверток, т.е. фильтровальную бумагу связанную х/б нитью без олигомера, для того чтобы узнать измениться ли масса фильтровальной бумаги на протяжении времени процесса экстракции.

Один из наиболее распространенных методов контроля процесса отверждения полимеров основан на определении содержания веществ, экстрагируемых растворителями, например ацетоном. При этом находят содержание трехмерного продукта (гель-фракция) и мономеров и низкомолекулярных веществ (золь-фракция).

Для экстракционного анализа применили аппарат Сокслета, в качестве растворителя этиловый спирт.

Выполнение анализа. Приготовленные и взвешенные свертки образцов помещали в экстрактор аппарата Сокслета. Затем в колбу вливали этиловый спирт в количестве, приблизительно в полтора раза превышающем объема экстракционной части прибора. Соединив прибор с холодильником, нагревали колбу прибора в водяной бане до температуры кипения ацетона в течение 32 ч. По истечении указанного срока разбирали прибор, и после чего

вынимали свертки образцов из экстрактора. После это все образцы помещали в вакуум шкаф в течение одного дня и при температуре 80°C, для того чтобы высушить свертки образцов до постоянной массы.

Расчет. Степень отверждения x (в %) вычисляют по формуле

$$x = 100 - \frac{m_1 * 100}{m}$$

Где m_1 - масса остатка в колбе, г; m - навеска образца, г. Для извлечения индивидуального вещества или определённой смеси (экстракта) из сухих продуктов в лабораториях широко применяется непрерывная экстракция по Сокслету.

Таблица 2.5.1. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 2 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 130°C.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°C в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
5	3.4458	4.4782	4.4524	1.0067	4.4245	0.9787	0.028	0.3180	1.2352	0.9172
7	3.4518	4.5566	4.5224	1.0706	4.4905	1.0387	0.0319	0.4642	1.4843	1.0232
10	2.9926	4.0854	4.0507	1.0581	4.0221	1.0295	0.0286	0.4120	1.4385	1.0165

Таблица 2.5.2.образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 2 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 150°С.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°С в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.4524	4.6783	4.6697	1.2173	4.6395	1.1871	0.0302	0.3736	1.3332	0.9596
5	2.9621	3.9787	3.9683	1.0062	3.9392	0.9771	0.0291	0.4577	1.6195	1.1618
7	4.8415	6.0365	6.0268	1.1853	5.9774	1.1359	0.0494	0.4299	1.4787	1.0488
10	3.2801	4.5668	4.5553	1.2752	4.4984	1.2183	0.0569	0.5674	1.6967	1.1293

Таблица 2.5.3. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 2 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 170°C.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°C в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.3366	4.4263	4.2101	0.8735	4.1756	0.839	0.0345	0.5057	1.2884	0.7827
5	3.0716	4.2244	4.2045	1.1329	4.145	1.0734	0.0595	0.4798	1.5342	1.0544
7	3.0756	4.1486	4.1292	1.0536	4.0631	0.9875	0.0661	0.4873	1.4095	0.9222
10	3.2189	4.2867	4.2693	1.0504	4.2078	0.9889	0.0615	0.4427	1.4357	0.9930

Таблица 2.5.4. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 2 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 190°С.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°С в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	2.8630	3.8536	3.8353	0.9723	3.8006	0.9376	0.0347	0.5645	1.3695	1.3695
5	3.2815	4.3529	4.3335	1.052	4.2727	0.9912	0.0608	0.5765	1.4786	1.4786
7	3.0207	4.2055	4.1815	1.1608	4.1043	1.0836	0.0772	0.5526	1.5274	1.5274
10	3.6377	4.8695	4.8431	1.2054	4.7584	1.1207	0.0847	0.5386	1.5467	1.5467

Таблица 2.5.5. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 3 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 130°С.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°С в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.1825	4.1204	3.9245	0.7420	3.9065	0.724	0.018	0.3773	1.0902	0.7129
5	2.9345	4.0712	3.8434	0.9079	3.7636	0.8291	0.0788	0.4037	1.1962	0.7925
7	3.1056	4.1188	3.9327	0.8271	3.8701	0.7645	0.0626	0.3985	1.1674	0.7679
10	3.6089	4.6064	4.3006	0.6917	4.2522	0.6433	0.0484	0.5711	1.1543	0.5832

Таблица 2.5.6. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 3 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 150°С.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°С в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.5813	4.6064	4.4172	0.8359	4.3524	0.7711	0.0648	0.5556	1.3142	0.7586
5	3.0139	40.465	3.8604	0.8465	3.7874	0.7735	0.073	0.5107	1.2013	0.6906
7	3.4229	0.4463	4.2624	0.8395	4.1852	0.7623	0.0772	0.4315	1.1652	0.7337
10	3.1235	4.2522	4.0634	0.9399	3.9677	0.8442	0.0957	0.5945	1.4357	0.8414

Таблица 2.5.7. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 3 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 170°C.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°C в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.5365	4.6505	4.4407	0.9042	4.3752	0.8387	0.0655	0.6287	1.3686	0.7399
5	3.3884	4.6753	4.3557	0.9673	4.2673	0.8789	0.0884	0.6352	1.5282	0.8930
7	4.5165	5.7913	5.5544	1.0379	5.4574	0.9409	0.097	0.4036	1.2727	0.8691
10	3.1559	4.4373	4.1826	1.0267	4.1043	0.9484	0.0783	0.6396	1.5077	0.8681

Таблица 2.5.8. образования сшитого полимера синтезированного при соотношении 1: 3 моль гидроксилсодержащего олигомера (молекулярная масса 1000) с фенолоспиртом при температуре 190°С.

Время выдержки при температуре, час	Вес тигеля, гр	Вес тигеля с олигомером	Вес образца после выдержки в вакууме при 50°С в течении 2,5 часа, гр	Чистый вес олигомера, гр	Вес тигеля выдержанного при температуре, гр	Вес олигомера выдержанного при температуре, гр	Вес потерь летучих веществ выдержанных при температуре, гр	Вес бумаги с нитками, гр	Вес бумаги с олигомером, гр	Вес олигомера взятого для экстракции, гр
2	3.7551	5.2001	4.9292	1.1741	4.8428	1.0877	0.0864	0.5312	1.6415	1.1103
5	4.2080	5.7653	5.4805	1.2725	5.3106	1.1026	0.1699	0.5783	1.6695	1.0912
7	4.1584	5.4114	5.1717	1.0133	5.0747	0.9163	0.097	0.54866	1.4355	0.8869
10	4.2593	5.4696	5.2378	0.9785	5.1505	0.8912	0.0873	0.5577	1.4343	0.8766

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая и характерная особенность терморективных 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. [64-65]. В связи с тем, что данное исследование посвящено синтезу высокомолекулярного терморективного феноло-формальдегидного олигомера, обсуждение результатов проводили в двух подраздел их диссертации.

3.1. Изучение условий синтеза гидроксилсодержащих алифатических олигомеров заданной молекулярной массы.

Мы синтезировали гидроксилсодержащий олигомер на основе Адипиновой кислоты (АК) и Диэтиленгликолем (ДЭГ).

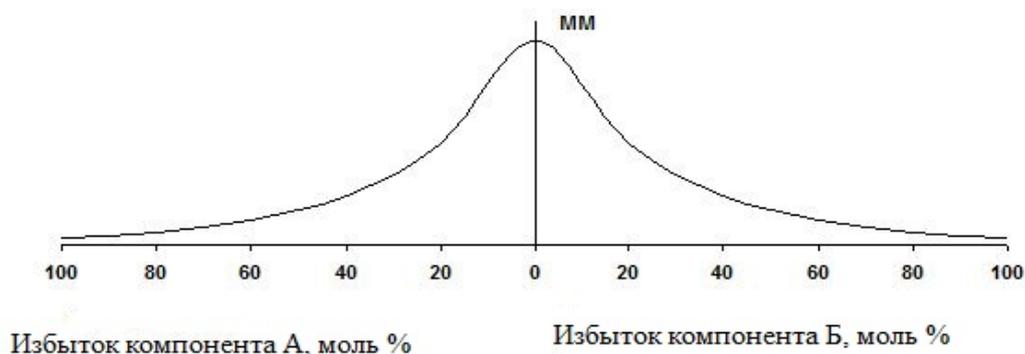
Из основных закономерностей поликонденсационных процессов известно, что если мольное соотношение одного из компонентов (мономеров) больше, а следовательно мольное соотношение функциональных групп то реакция завершается с образованием относительно низкомолекулярного олигомеров с функциональными группами, характерными для взятого в избытке мономера.

Данная общая зависимость молекулярной массы поликонденсационных полимеров от молярного соотношения исходных мономеров приведена ниже.

Средняя степень поликонденсации P линейных полимеров синтезированных при эквимольном соотношении смешанных мономеров находится по формуле:

$$P = 1 / (1 - P)$$

Здесь, P - степень завершения реакции.



Отсюда видно, что для синтеза гидроксилсодержащих олигомеров мы с высокой молекулярной массой мы должны взять эквимольному соотношению. Мольные соотношения исходных компонентов равным 1:1. А некоторое отклонение молярных соотношений исходных компонентов должна привести к образованию относительно низкомолекулярных олигомеров. В связи с этим нами были синтезированы олигомеры при молярных соотношениях адипиновой кислота (АК) : Диэтиленгликоля (ДЭГ) от 1:1,05 до 1:1,4 при температуре $180 \pm 5^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), с продолжительностью времени 6 часов.

Как видно из данных рис .3.1.1 молекулярная масса олигомера равная 1450 синтезированного при молярных соотношениях АК:ДЭГ – 1:1,05 постепенно снижается и достигает величины 600 при молярных соотношениях АК:ДЭГ- 1:1,4.

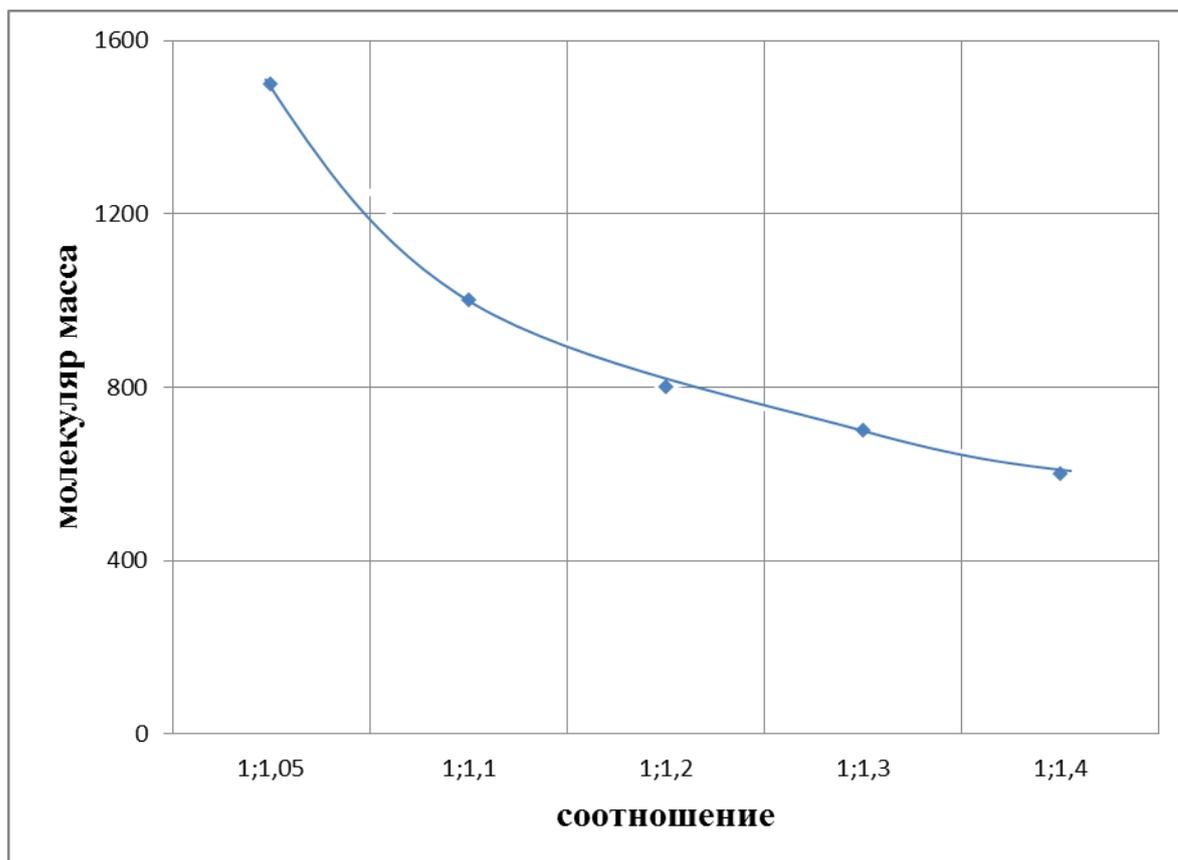


Рис.3.1.1. Зависимость молекулярной массы гидроксилсодержащего олигомера от молярного соотношения адипиновая кислота :диэтиленгликоль взятых для синтеза .

Нами синтезирован гидроксилсодержащий алифатический олигомеров с молекулярной массой от 600 до 1500. Из графика видно, что с увеличением количества Диэтиленгликоля (ДЭГ) уменьшается молекулярная масса олигомера. Это объясняется поликонденсационными закономерностями.

Трехмерные, сетчатые или пространственные полимеры получают отверждением реакционноспособных олигомеров или соединением (сшиванием) макромолекул полимеров. В трехмерных полимерах цепи олигомеров соединены между собой химическими связями с образованием единой пространственной структуры - полимерной сетки.

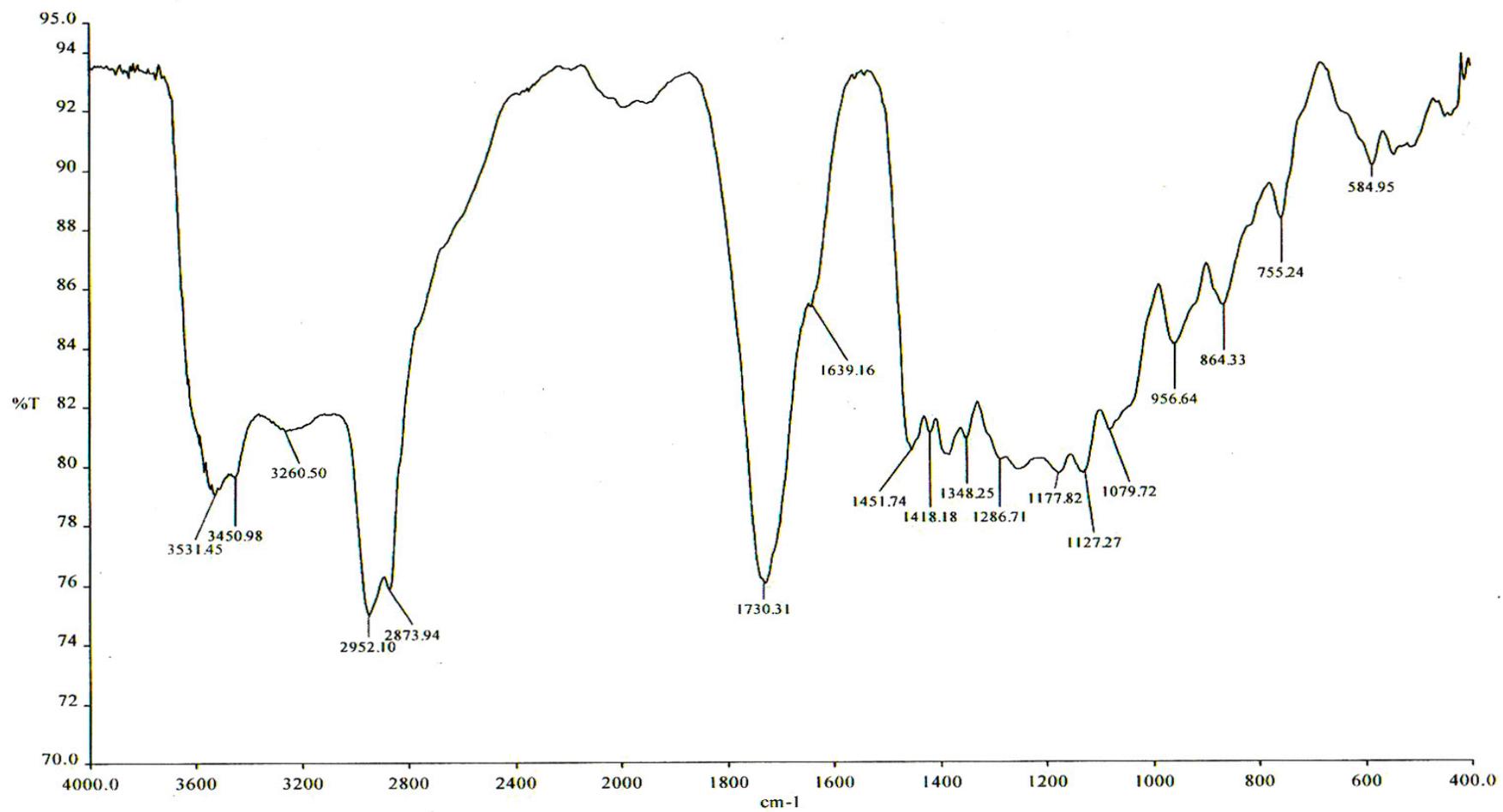


Рис.3.1.2. ИК –спектр гидроксилсодержащего олигомера при соотношении АК:ДЭГ 1:1,1

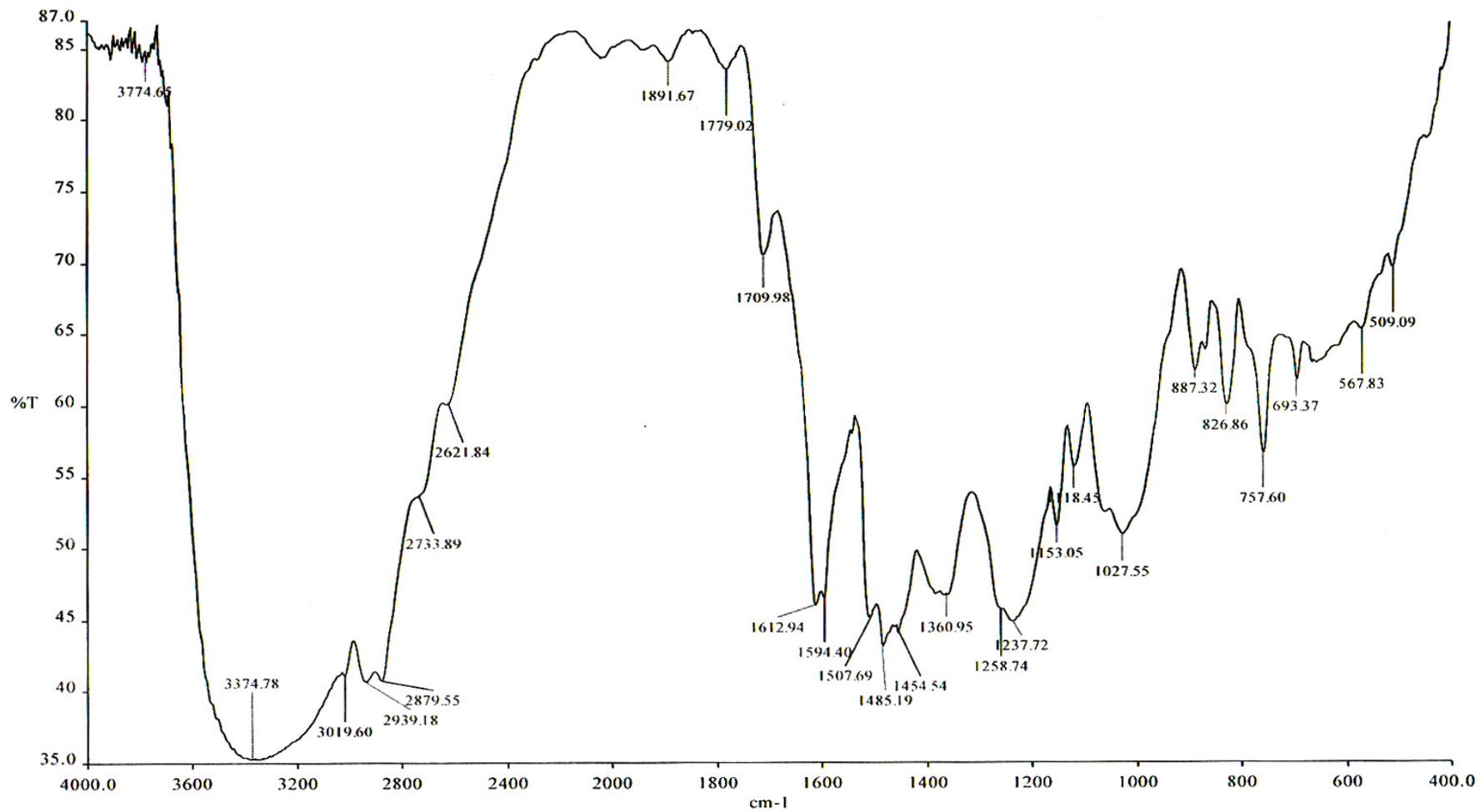


Рис.3.1.3. ИК –спектр Фенолспирта

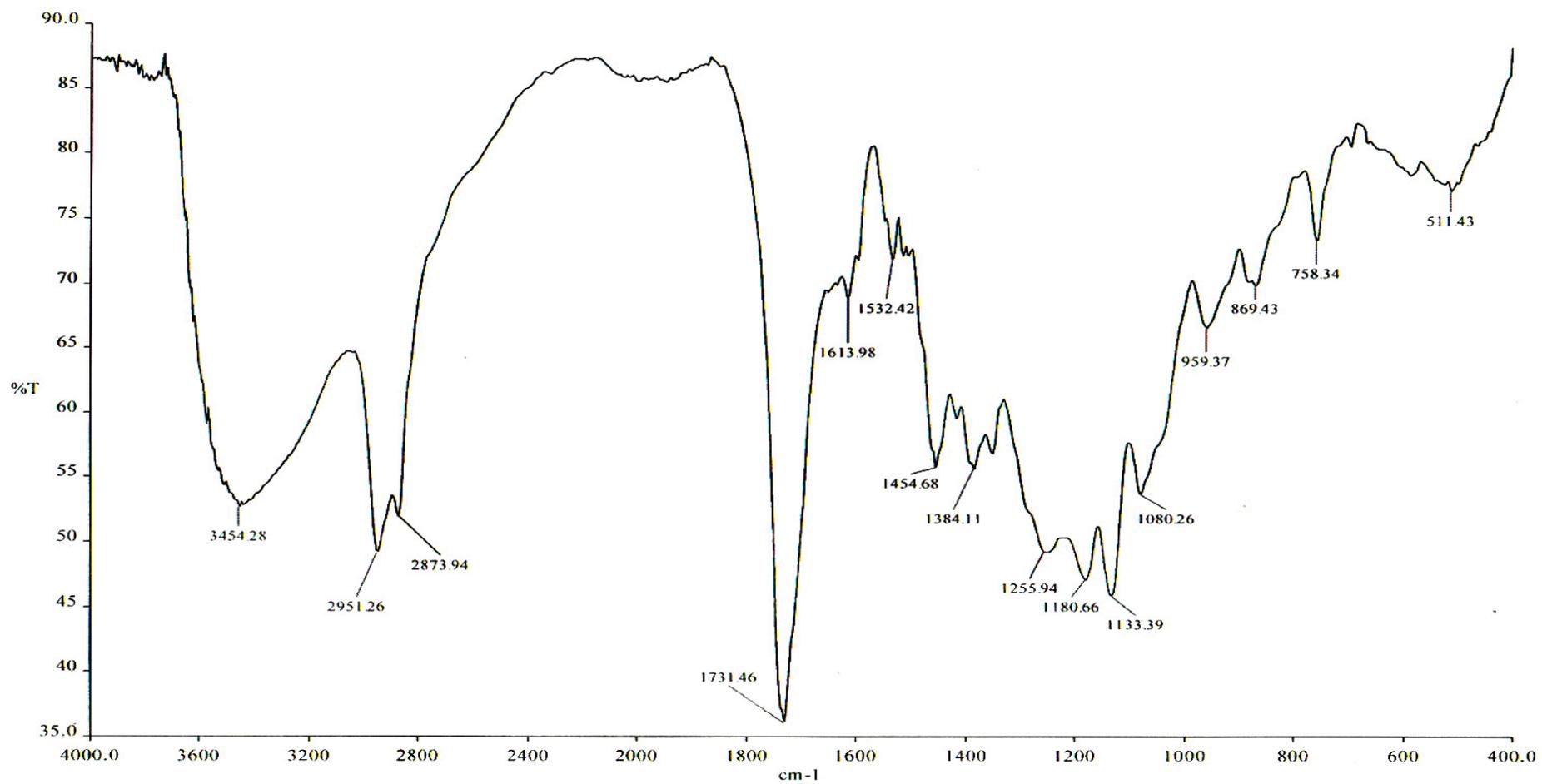


Рис.3.1.4. ИК –спектр олигомера при синтезированного соотношении ГСО: Fe.C 1:2

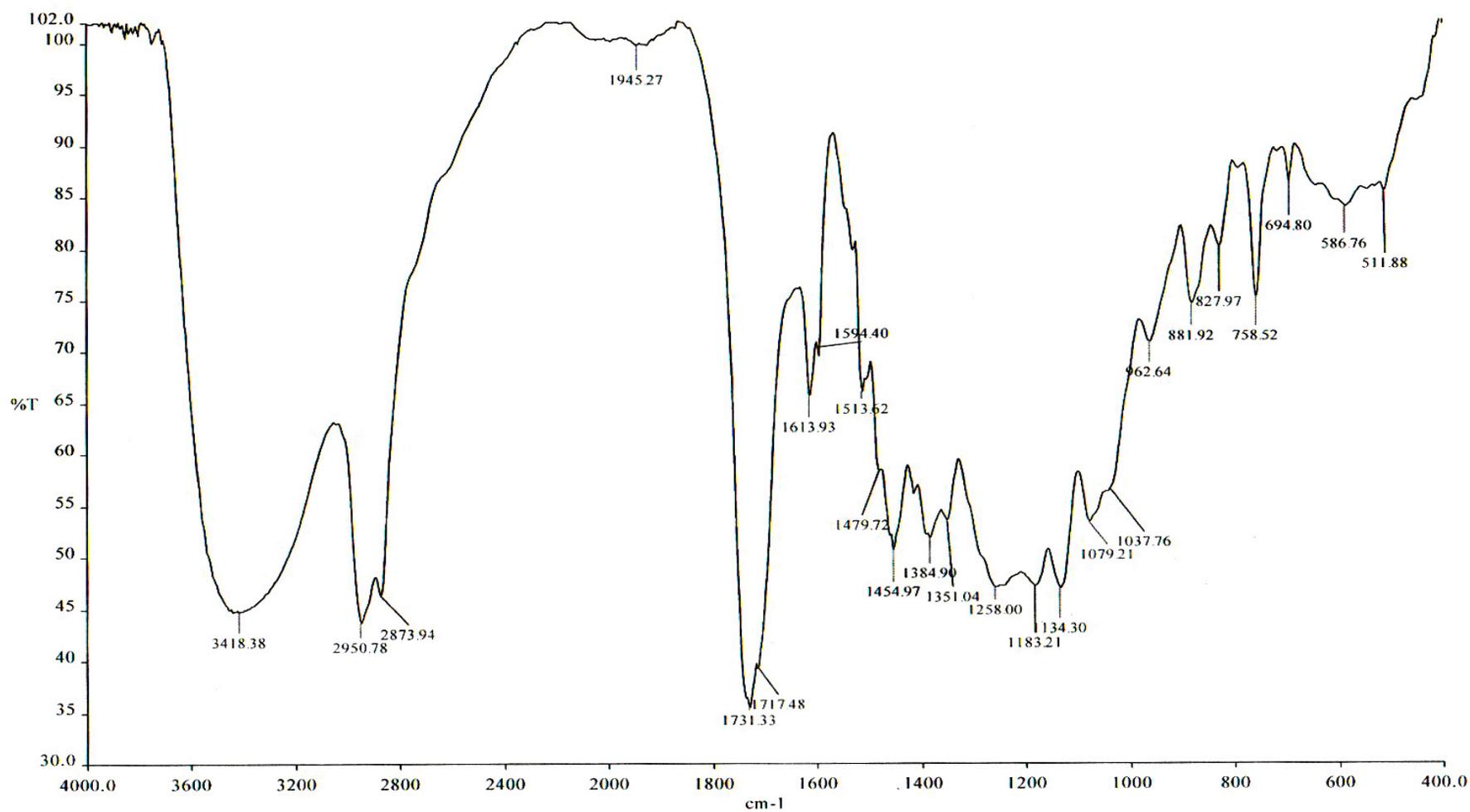


Рис.3.1.5. ИК –спектр олигомера при синтезированном соотношении ГСО: Fe.C 1:3

3.2. Синтез и исследование высокомолекулярного терморезактивного фенол-формальдегидного олигомера.

Для получения высокомолекулярного терморезактивного фенолформальдегидного олигомера нами был выбран гидроксилсодержащий олигомер с молекулярной массой 1450 и исследовано его взаимодействие с фенолоспиртом.

Реакцию проводили при соотношении на моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) : 2 моль фенолоспирта и на моль гидроксилсодержащего олигомера (ГСО) : 3 моль фенолоспирта при температуре 96-98 °С и pH среды в течение 1 часа после разделения массы на две части. Очищенный от остатков воды в вакууме и растворенный в этиловом спирте олигомер проявляет терморезактивные свойства.

Структуру синтезированного олигомера предположительно можно представить следующим образом.



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

Это подтверждается тем, что отличие от резольных фенолформальдегидных олигомеров у синтезированного нами олигомера не происходит желатинизация (гелеобразование) при температуре от 150°С-200 °С в течение 15 мин. Поэтому при использовании в качестве отверждающего

агента цинк хлорида ($ZnCl_2$) наш олигомер стал твердым и проявил термореактивные свойства.

Однако добавление небольших количеств $ZnCl_2$ (2%) к проявлению термореактивности олигомером.

Нами была изучена скорость желатинизации (гелеобразования) синтезированного высокомолекулярного фенол формальдегидного олигомера. Скорость желатинизации (гелеобразования) было изучено в пределах температуры от $150^{\circ}C$ до $200^{\circ}C$ (рис. 3.2.1,рис.3.2.4). Из графика видно, что с увеличением количества фенолоспирта уменьшается время а следовательно увеличивается скорость желатинизации, это объясняется с увеличением термореактивных свойств олигомера.

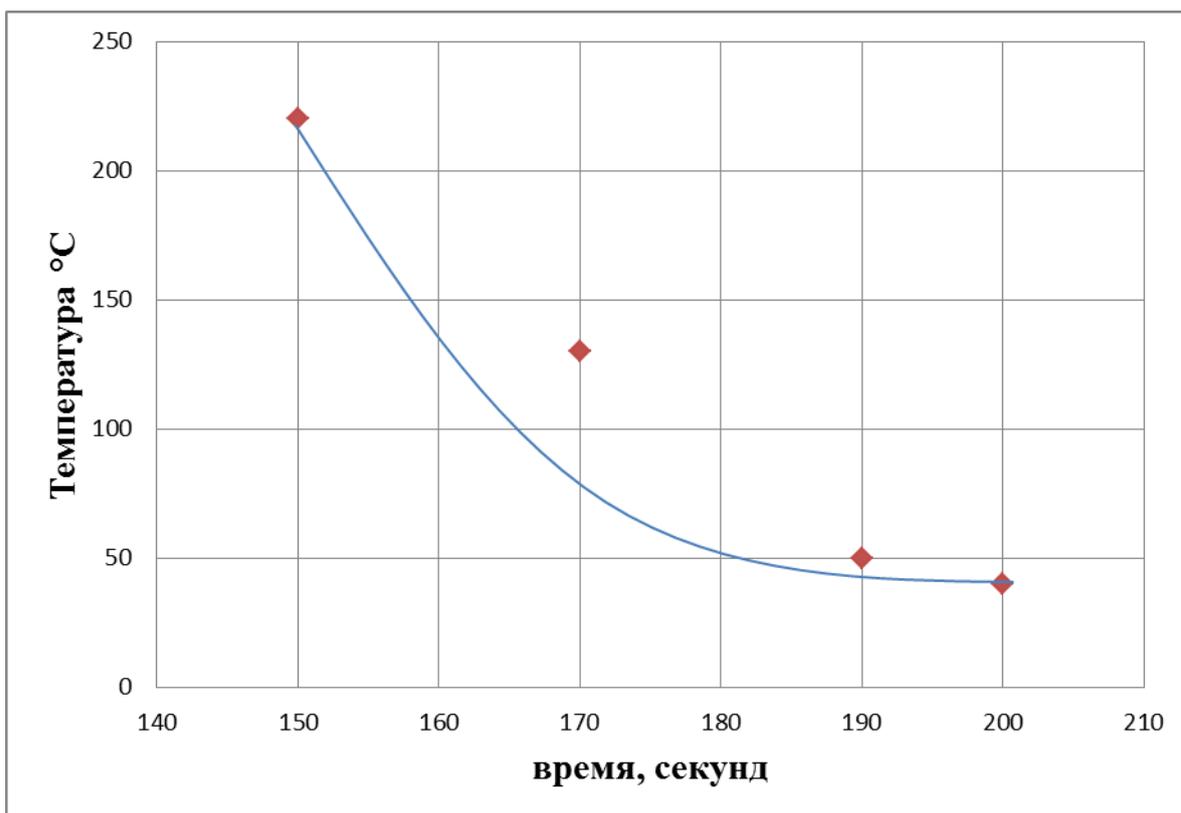


Рис .3.2.1. Зависимость времени гелеобразования высокомолекулярного феноло-формальдегидного олигомера синтезированного при соотношении ГСП :фенолоспирт 1:2($MM_{ГСП} \pm 1000$). Для исследования взят 70% спиртовой раствор олигомера с 2% $ZnCl_2$

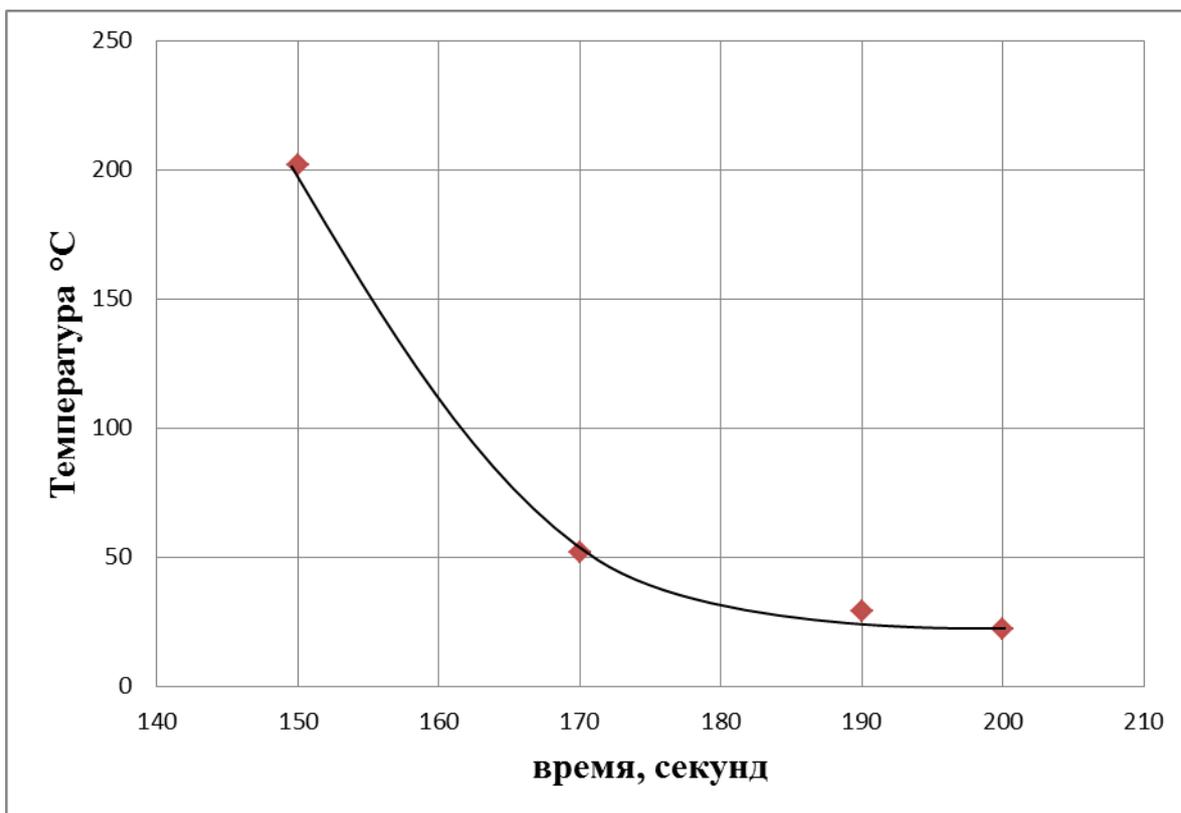


Рис .3.2.2. Зависимость времени гелеобразования высокомолекулярного феноло-формальдегидного олигомера синтезированного при соотношении ГСО : фенолоспирт 1:3($M_{ГСО} \pm 1000$). Для исследования взят 70% спиртовой раствор олигомера с 2% $ZnCl_2$

Эти исследования показали, что гелеобразования синтезированных олигомеров достаточно быстро протекает при температуре 150°C и выше .

По этому исследования скорости перехода в сшитое состояние ,т.е исследования степени отверждения, о котором судией по выходу гель-фракции полимеров проводили начиная с температуры 130°C.

Нами изучена степень отверждения в присутствии катализатора $ZnCl_2$ и проводились при температуре от 130°C до 190°C. Это показано на графиках рис 3.2.3

отверждения этого олигомера составило 30%. Значит 3 молекулы из 10 переходят в сшитое состояние и этот олигомер проявляет слабые терморезистивные свойства.

Итак, 7 молекул не переходят в сшитое состояние, значит растворитель растворяет этот олигомер поступая между цепями не сшитой макромолекулы. Теоретически это объясняется тем, что в некоторых макромолекулах ГСО фенолформальдегидное звено связан только с одной стороны. В связи с этим макромолекула не переходит в сшитое состояние.

При температуре 170 °С, в течение 7 часов степень отверждения составляет 25%. С увеличением температуры выдержки и времени отверждения, т.е. при температуре 190 °С в течение 10 часов степень

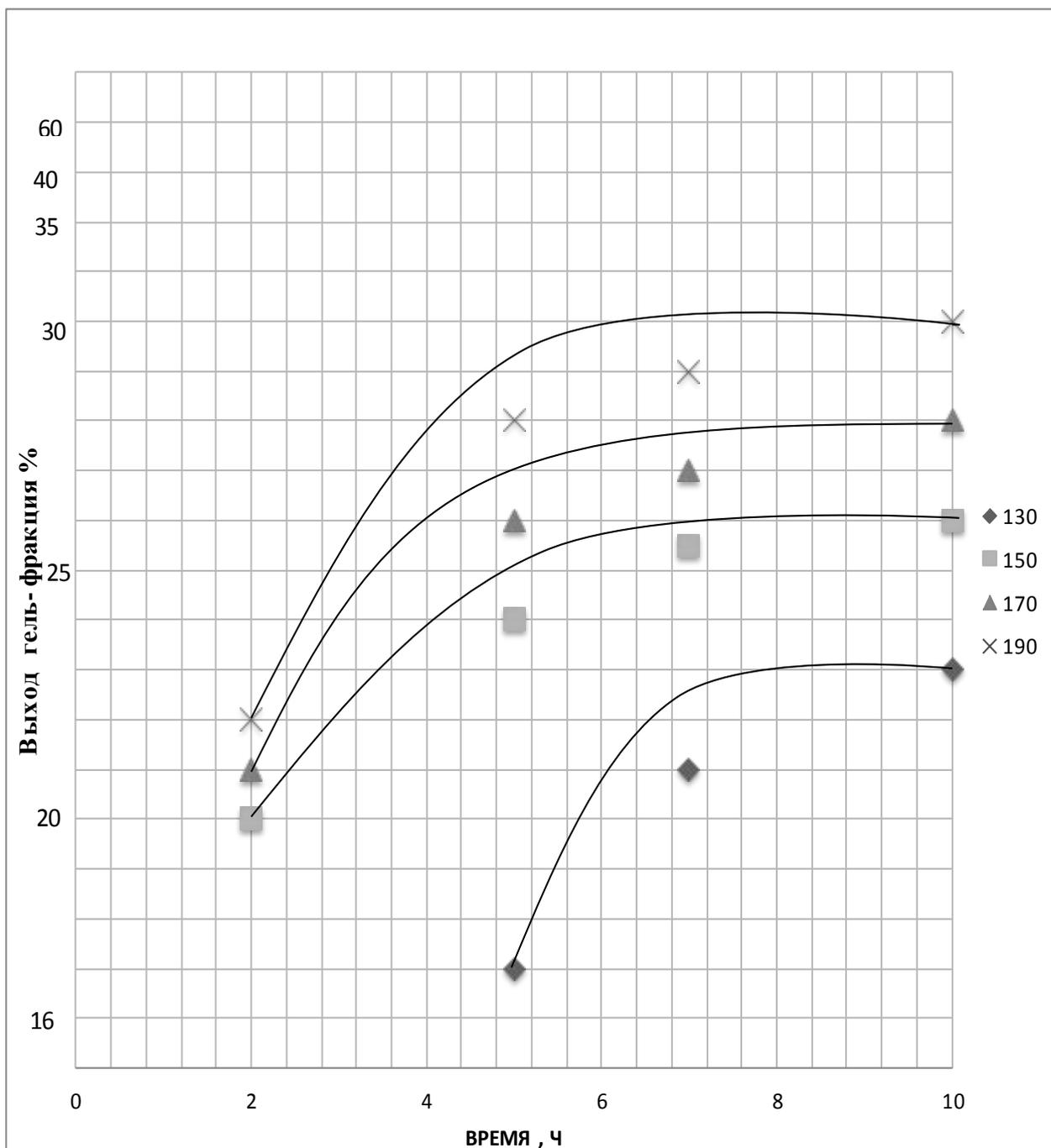


Рис.3.2.3. Зависимость выхода гель фракции высокомолекулярного феноло-формальдегидного олигомера синтезированного при соотношений ГСП:Фе.с.времени термообработки приразличных температурах.

♦ -130°C; ■ -150°C; ▲ -170°C; × 200°C

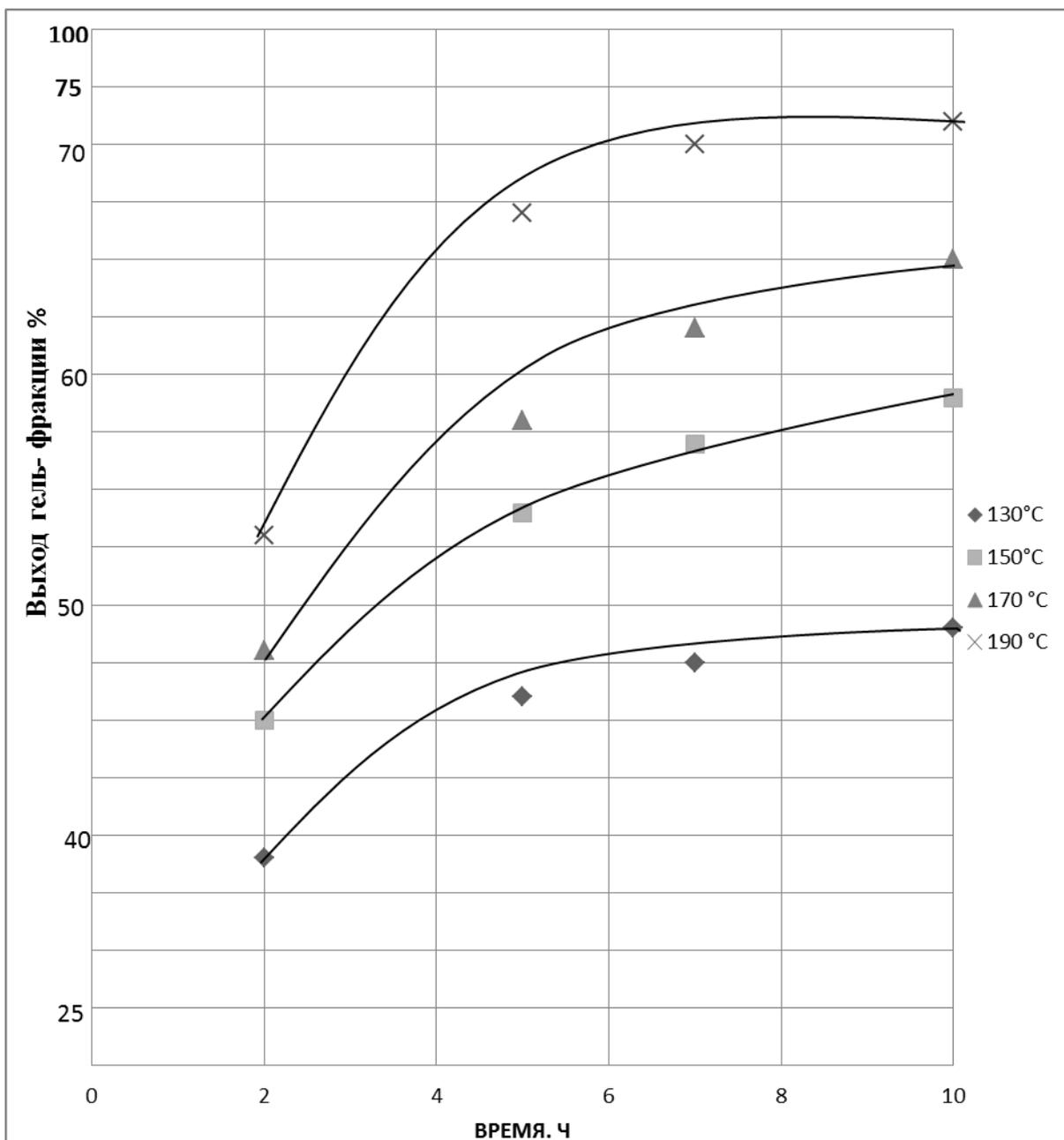
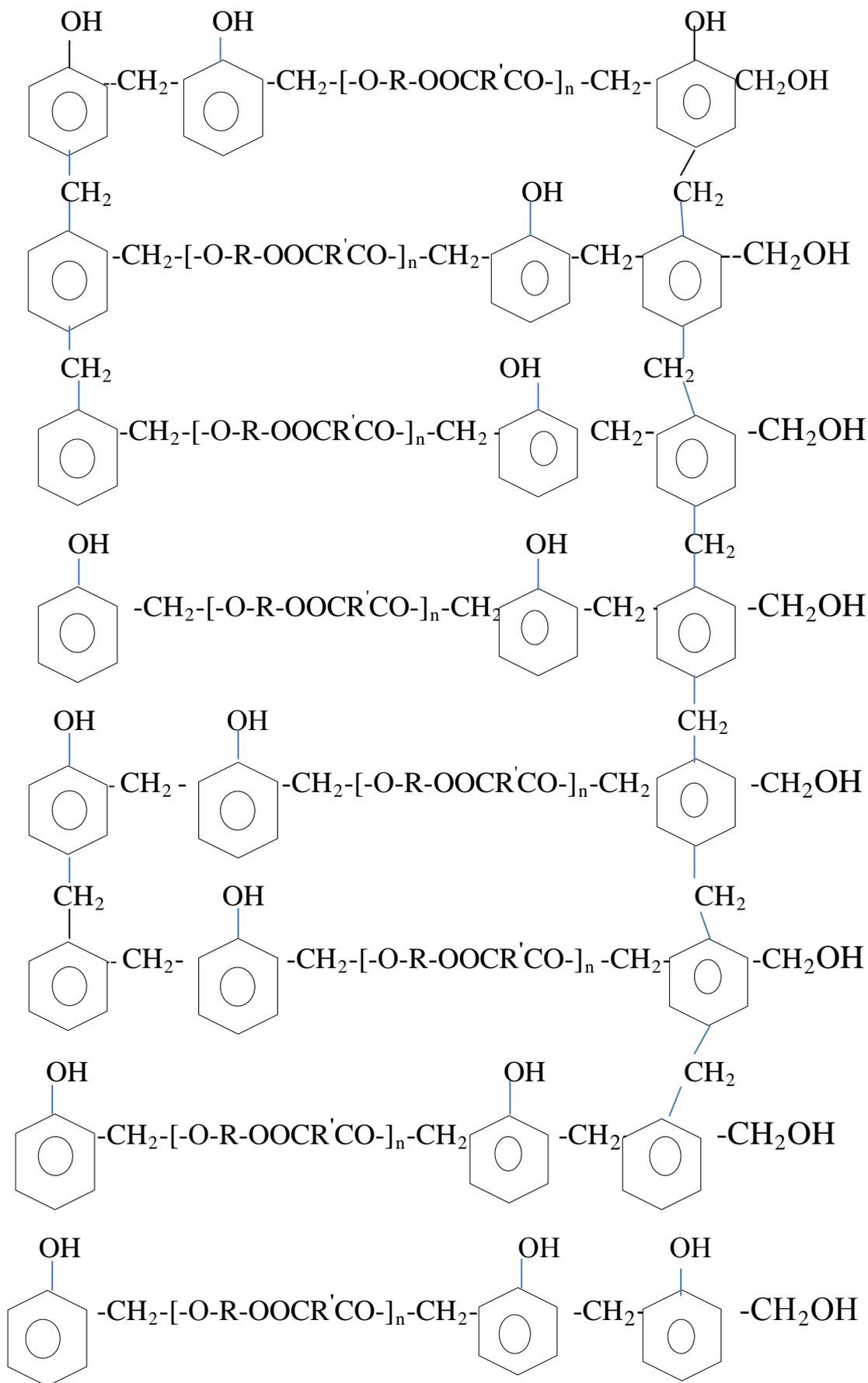


Рис 3.2.4. Зависимость выхода гель фракции высокомолекулярного феноло-формальдегидного олигомера синтезированного при соотношений ГСО:Фе.с.времени термообработки при различных температурах :

◆ 130°C; ■ 150°C; ▲ 170°C; ✕ 190°C

С увеличением количества фенолоспирта вступающих в реакцию можно наблюдать увеличение степени отверждения (Рис.3.2.4).

Синтезированный ГСО: Фенолоспиртом. при соотношении 1: 3 степень отверждения при 130 °С в течение 2 часов составляет 40%. При этой же температуре в течение 10 часов составляет 49%. С увеличением температуры, соответственно увеличивается степень отверждения. При температуре 150 °С в течение 2 часов степень отверждения составляет 51%, а в течение 10 часов – 58%, при температуре 170 °С в течение 2 часов - 46%, в течение 10 часов - 60%, при температуре 190 °С в течение 2 часов -53% , в течение 10 часов - 70% олигомеры переходят в сшитое состояние. . При температуре 190° С и на протяжении 10 часов степень сшивки полимера составляет 70% , т.е. 7 макромолекул из 10 участвуют в реакции сшивки за счет метилольных групп.



Нами была изучена степень отверждения и скорость гелеобразования синтезированных при двух соотношениях высокомолекулярного фенолформальдегидного олигомера.

Отсюда можно сделать вывод, что с увеличением количества фенолспирта увеличивается термореактивность олигомера.

Выводы.

1. Нами установлены условия синтеза гидроксилсодержащих олигомеров заранее заданной молекулярной массой и функциональностью.
2. Выявлено, что синтезированные гидроксилсодержащие олигомеры способны вступать в химическую реакцию с мономерами образующими термореактивные олигомеры.
3. Показано, что в условиях рН среды не станет 4-4.5 гидроксилсодержащие олигомеры способны вступать в реакцию поликонденсации с фенолоспиртом. При этом синтезированы олигомеры при соотношениях ГСО : ФеС 1:2; 1:3;.
4. Установлено, что синтезированные олигомеры имеют термореактивный характер, а термореактивность синтезированных олигомеров повышается с увеличением соотношения гидроксилсодержащего олигомера с фенолоспиртом.

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,ММ., 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 С08 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 Тилена 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.Мошинская Н.К. Полимерные материалы на основе ароматических углеводов 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 фенолоформапдегидных 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 бензогуанамином, 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., ГТалыбов 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
НайбоваТамиллаМухтаркызы,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.Межиковский, С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров / С.М. Межиковский М.: Наука, 1998. - 233 с.
- 56.Копырина С.Е. Исследование структуры и свойств бинарных смесей отверждающихся термореактивных смол. Дисс. На соискание степени к.т.н. М.: МИТХТ, 2002.
- 57.Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. // М., «Химия», 2004
58. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО “Пэйнт-Медиа”, 2006.
- 59.Торопцева А. М. Бесгородская К.В .Бондеренко В.М.
Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений . Л.: Химия .1989.
60. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1998. 231 с.
- 61.Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3 изд., перераб. М., Химия, 1978. 544
- 62.Андрианов А., Кардашов Д. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. М., Госхимиздат, 1989. 260 с.
- 63.Reinf I. — Mod. Plast., 1998, v. 9, N 11, p. 324-330.
64. 167. *Нечаев П. П. и др.* — Высокомол. соедин., 1973, А, т. 15, № 3, с. 702— 703.
65. *Коршак В. В., Виноградова С. В.* Неравновесная поликонденсация. Наука, 1968. 448 с

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЗЕНТАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ