

МИНСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 678.6.541.066

Эргашев Кувончбек Носирович

Синтез и исследование высокомолекулярных фенол формальдегидных
олигомеров

5A320405 – Органическая химия по отраслям

(Химическая технология высокомолекулярных соединений)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель,
д.х.н., проф. Магруппов Ф.А.

Ташкент-2015

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДИНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 СИНТЕЗ ФЕНОЛО – ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ	7
1.2 МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ	13
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	32
2.1.Характеристика материалов	32
2.2.Методика синтеза фенолоспирта	39
2.3.Методика синтеза гидроксил содержащих полиэфирполиолов	39
2.4.Методика синтеза фенолоформальдегидных олигомеров на основе фенолоспирта и полиэфирполиола	40
2.5.Методы и приборы определения физико – химических и физико – механических показателей	41
2.5.1. Определение содержания кислотного числа	41
2.5.2. Определение содержания гидроксильных групп и гидроксильного числа	42
2.5.3. Определение среднечисловой молекулярной массы	44
2.5.4. Определение скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров	45
2.5.5. Определение степени отверждения	47
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	49
ВЫВОДЫ	61
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	62
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники способствует созданию в стране новейших технологий по производству 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. На сегодняшний день в каждой развитой стране глубокое значение имеет техника и технологии. По этому вопросу президент И. А. Каримов отметил: «Чтобы достичь этого, в первую очередь необходимо проконтролировать экономику, изменить составные части, углубить диверсификацию, обеспечить развитие производственных предприятий основанной на высоких технологиях, обеспечить модернизацию технологии, а также ускорит этот процесс».

На сегодняшний день в развитии экономики нашей страны химическая промышленность имеет особое место. Главная задача развития химической технологии использовать на максимальном уровне достижения химии в каждой отрасли промышленности и в быту, производства новых недорогих и качественных продукции народного потребления.

Мировое производство и потребление полимеров, полимерных материалов и резин возрастают с каждым годом, находя новые сферы применения и вытесняя традиционные материалы. Такая потребность этим материалом объясняется их легкостью, экономичностью и набором ценных служебных свойств.

Актуальность темы. Одним из способов создания отличающихся от известных высокими прочностными показателями полимерных композиций является синтезированные 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 работы: Целью данной диссертационной работы является изучение условий синтеза высокомолекулярных фенол – формальдегидных олигомеров на основе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и 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. Синтезированы гидроксилсодержащие полиэфирполиолы способные в дальнейшем взаимодействовать с соединениями образующими термореактивный олигомер, а также проведены исследования по получению на основе этих гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и фенолоспиртов высокомолекулярных термореактивных олигомеров.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований синтезированы фенолоформальдегидные олигомеры на основе гидроксилсодержащие полиэфирполиолов и фенолоспиртов

отмечающиеся от известных аналогов высокими прочностными свойствами.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на научно – технической конференции магистрантов, аспирантов, преподавателей и научных работников ТашХТИ г. Ташкент 2014-2015 у.г. и опубликован в Республиканском межвузовском сборнике в 2015г.

Публикация. По материалам диссертации опубликованы 2 научные статьи.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов эксперимента, списка использованной литературы, приложения и составляет 74 страниц машинописного текста, включая 4 рисунка, 7 таблиц, список использованной литературы содержит 75 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Синтез феноло-формальдегидных олигомеров.

В работе органические аэрогели получены на основе меламина, резольной фенольной смолы, м-крезола и формальдегида. Синтез проводили в щелочной среде с последующей сушкой сверхкритическим петролейным эфиром. Органические аэрогели содержат мезопоры диаметры 5-50 нм и 2-5 нм. В процессе пиролиза происходит уменьшение размера мезопор большого диаметра. Маленькие мезопоры остаются без изменения.[2]

При взаимодействии хлорангида о-бензоилбензойной кислоты с гидрохиноном в растворе диоксана в присутствии катализатора $ZnCl_2$ впервые синтезирован фталидсодержащий дифенил 3-фенил-3-(2,1;5,1-дигидроксифенил)фталид. При взаимодействии смеси синтезированного дифенола и фенола при различных их весовых соотношениях (от 5:95 до 50:50) с формальдегидом в присутствии каталитического количества аммиака получены фенолформальдегидные сополимеры резольного типа и термостойкие сшитые полимеры на их основе.[3]

Показано, что СПЛ 2,2'-дигидроксибифенил-формальдегид, синтезированный конденсацией 2,2'-дигидроксибифенила с CH_2O в присутствии кислотного КТ, является селективным хелатообразующим ионообменным СПЛ для некоторых металлов. [Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) ионов]. Периодический равновесный метод использован при исследовании селективности поглощения иона металла, включающий измерения распределения данного иона металла между образцом СПЛ и раствором, содержащим ион металла. Исследование выполнено в широком pH – интервале и в средах с различной ионной силой. СПЛ показал более высокую селективность для Fe(III), Cu(II) и Ni(II) ионов, чем для Co(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) ионов. [4]

Взаимодействием нафталя, и фенола с формальдегидом получена терморезистивная пластмасса из фенольной смолы с высоким выходом угля. Исследовали влияние количества нафталя,

катализатора температуры и времени реакции для установления оптимального, технологического процесса. Химическую структуру и термические свойства смолы исследовали методами инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа. Показано, что модифицированный фенолформальдегид меньше содержит нестабильных сложноэфирных связей, чем обычная фенольная смола. Температура разложения и выход угля для модифицированного фенолформальдегида -460° 61,3 % соответствует. Модифицированный фенолформальдегид пригоден для использования в качестве предшественника при получении углерод-углеродных композиции [5]

Разработан состав и условия отверждения нового фенолформальдегидного связующего РС-Н (ТУ1-595-12-896-2006) с комплексом физико-химический и технологический свойств на уровне свойств зарубежных аналогов для самозатухающих, слабодымящих деталей интерьера. Исследованы физико-механические свойства дымообразование и тепловыделение стеклотекстолита и трёхслойной панели с обшивками из него на основе связующего.[6]

Синтезированы резольные смолы конденсацией фенола и фурфурола, полученного из с.х. отходов и отходов древесины. Смолы содержат в основном линейные олигомеры. В композитах, содержащих синтезированную смолу и волокна сизаль, наблюдается высокая адгезия между матрицей и наполнителем.[7]

Изучена возможность получения на основе новолачной фенолоформальдегидной смолы и глицидилметакрилата олигомера, содержащего в боковых ответвлениях реакционноспособные метакрилатные фрагменты. Установлено влияние количества гидроксида калия, соотношения исходных веществ, температуры и продолжительности синтеза на скорость протекания реакции между фенолоформальдегидной смолой и глицидилметакрилатом. Рассчитаны эффективные скорости реакции и энергия активации. Структура синтезированного олигомера доказана ИК спектроскопическими

исследованиями. Показана возможность применения синтезированного олигомера в качестве активной добавки при создании на основе люксиолигомерных смесей полимерных пленок.[8]

В работе предложен и разработан принципиально новый способ получения композиционных материалов на базе термореактопластов и химических волокон. Основным преимуществом поликонденсационной технологии перед традиционным является возможность получения фенолформальдегидного олигомера в структуре и на поверхности наполнителя непосредственно в процессе формирования армированных полимерных композиционных материалов. При этом исключаются наиболее энерго и трудоемкие стадии вакуумной сушки, охлаждения в вагонах-холодильниках, дробление смолы, транспортировка, размол или растворение в растворителях непосредственно перед использованием в качестве связующего, что в значительной мере улучшает условия труда и снижает экологическую напряженность. [9]

Фенолформальдегидные олигомеры для теплоизоляционных материалов синтезируют конденсацией фенола с формальдегидом в присутствии неорганического щелочного катализатора, который в дальнейшем невозможно удалить из отвержденной полимерной матрицы. Найдены щелочные органические катализаторы, которые при невысоком расходе позволяют синтезировать подобные олигомеры - вязкие клейкие водные эмульсии, от светло- до темнокоричневого цвета с плотностью 1100-1300 кг/м³. Катализаторы обладают низкой токсичностью, обеспечивают повышенный срок эксплуатации теплоизоляционным материалам и их высокие прочностные характеристики. Технология производства олигомеров оптимизирована для получения полимера с длиной цепочки в пределах 6-12 звеньев. Структура подтверждена спектральными данными. ИК и ¹³C ЯМР - спектры известных и полученных олигомеров с использованием предложенных катализаторов практически идентичны. Тонические характеристики полученных олигомеров близки к известным олигомеров. Однако время

желатинизации полученных олигомеров несколько меньше, чем у известных олигомеров, что может обеспечить более высокую производительность технологических линий.[10]

Получены новые сополимеры полифенолметилена полифенилкарбаматов, конденсацией фенола и трет-бутил-N-фенилкарбамата с формальдегидом в присутствии N – толуолсульфокислоты. Фенолоформальдегидные олигомеры хорошо модифицируются путем совместной поликонденсации фенола и формальдегида с другими мономерами, в частности с трет-бутил-N-фенилкарбаматами. При совместной поликонденсации применяют смесь трех или более мономеров, если каждый из них в условиях данного процесса не конденсируется самостоятельно, с образованием сополимеров различных типов: регулярно чередующихся, или альтернативных, статистических и блоксополимеров. Конденсация фенола алкил-N-фенилкарбаматов с формальдегидом, в присутствии катализаторов кислого характера (кислот Льюиса), минеральных сульфоорганических и галогенсульфоорганических кислот) приводит к образованию смеси дифенилметандикарбаматов и соответствующих высокомолекулярных гомологов-полифенолметилена полифенилкарбаматов.[11]

Получены новолачные и резольные фенолоформальдегидные смолы, модифицированные жидкими продуктами пиролиза древесины. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных смол и их клеящая способность.[12]

Феноло-формальдегидные смолы, синтезированные в щелочной среде с использованием продуктов сжигания коры красной сосны, проведенного в феноле в присутствии серной кислоты, имеют более высокий молекулярный вес и более высокую скорость гелеобразования по сравнению с промышленными феноло-формальдегидными смолами. Отверждение всех синтезированных смол протекает по механизму

автокаталитические реакции. Смолы обеспечивают получения сырого клеевого слоя, имеющего высокую прочность.[13]

Фенольная смола с высоким содержанием орто-звеньев синтезирована на основе формальдегида и избытка фенола при нормальном давлении. Изучено влияние соотношения мономеров и типа катализатора на свойства и структуру полученной смолы, которые оценивали методами ЯМР-спектроскопии, ДСК и ТГА. Показано, что при соотношении фенола и формальдегида равном 1:07 и использовании ацетата цинка и уксусной кислоты в качестве катализаторов, получаемая фенольная смола содержит большое количество орто-групп и характеризуется коротким периодом гелеобразования. [14]

Синтезировали резольные фенолформальдегидная смол (ФФСМ) при разных соотношениях мономеров в присутствии разных катализаторов и использовали для получения нанокомпозитов (НКМ) смешением с наноглиной. Отверждение ФФСМ и НКМ разными кислотами изучали определением времени гелеобразования и времени отверждения. Исследовали термостабильность ФФСМ и НКМ до и после отверждения. С увеличением соотношения фенола и формальдегида при больших количествах катализатора в процессе синтеза отверждения ФФСМ протекало быстрее и изменялось в зависимости от типа катализатора в следующем порядке: $\text{NaOH} > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{NH}_3$. Сильные кислоты, имеющие низкие значения pK_a , инициировали отверждение эффективнее. ФФСМ не отверждалась слабой борной кислотой. НКМ, отверждаемые при низкой концентрации кислоты, имели пониженные температуры гелеобразования и отверждения. Сетчатые материалы имели более высокую температуру деструкции и более низкую потерю массы. Для неотвержденной ФФСМ термостабильность увеличивалась с уменьшением соотношения фенола и формальдегида; обратный эффект был обнаружен для отвержденных ФФСМ. Все НКМ имели более высокую термостабильность, чем ненаполненные ФФСМ, и температура деструкции повышалась, а

потери массы снижались по мере увеличения содержания наноглины. [15]

При взаимодействии хлорангидрида о-бензоилбензойной кислоты с фенолом в растворе диоксана в присутствии катализатора $ZnCl_2$ синтезирован фталидсодержащий монофенол 3-фенил-3-(41-гидроксифенил)фталид. При взаимодействии смеси синтезированного монофенола и фенола при различных их весовых соотношениях (от 5:95 до 40:60) с формальдегидом в присутствии каталитических количеств аммиака получены фенол-формальдегидные соолигомеры резольного типа и термостойкие сшитые полимеры на их основе. [16]

При взаимодействии формальдегида с фталидсодержащими фенолами и их смесями с фенолом в присутствии кислотного катализатора получены новые фталидсодержащие гомо- и соолигофенолформальдегидные новолаки, а также фталидсодержащие сшитые гомо- и сополимеры на их основе. Изучены их свойства. [17]

Описаны синтезированные фенолформальдегидные резола и их сшитые сополимеры на основе смесей фенола и фталидимидинсодержащего бисфенола. Изучены их физико-механические показатели. [18]

Феноло-формальдегидные адгезивы с низким содержанием свободного формальдегида и высоким содержанием орто-метилольных групп получены с использованием гидроксидов бария и натрия при введении формальдегида в два этапа. Исследовано влияние молярного соотношения фенола и формальдегида, количества гидроксидов бария и натрия и продолжительности реакции на содержание свободных мономеров и орто-метилольных групп в полученной смоле. Определены оптимальные условия реакции, позволяющие получать адгезивы с содержанием свободного фенола и формальдегида 4.192 и 0.298 % соответственно и количеством метилольных групп 36,29 % [19]

Изучены термические свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталидсодержащего

монофенола 3-фенил-3-(41-гидроксифенил)фталида и впервые полученных сополимер с использованием смесей фенола и метилового эфира соединения I 3-фенил-3-(41-гидроксифенил)фталида. Полученные результаты могут быть использованы при создании термостойких полимерных материалов. [20]

1.2. Модификация фенолформальдегидных смол

С целью улучшения тех или иных свойств фенолформальдегидных олигомеров проводят модификацию их различными соединениями.

Так монодисперсные гранулы сшитых фенольных смол размером 400-700 мкм получены суспензионной поликонденсацией 2-феноксиэтанола с формальдегидом. Поликонденсацию проводили с использованием гидроксиэтилцеллюлозы, концентрированной серной кислоты и муравьиной кислоты в качестве стабилизатора, катализатора и растворителя, соответственно. Изучено влияние температуры реакции, скорости перемешивания и соотношения реагентов на размер частиц, распределение их по размеру и морфологию.[21]

В работе [22] приведен обзор фенольных смол, модифицированных с целью повышения теплостойкости, ударной прочности и фрикционных свойств. Рассмотрены тенденции использования модифицированных фенольных смол для получения фрикционных материалов.

Получены композиты (КМ), содержащие фенолформальдегидную смолу (ФФС) и льняные волокна, немодифицированные (КМ-1) и модифицированные прививкой ПММА (КМ-2). Износостойкость КМ-1 выше, чем КМ-2. Прочность при растяжении КМ-2 выше прочности при растяжении КМ-1. Усилие разрыва КМ-2 и КМ-1 составляет 175 Н и 150 Н соответственно. КМ-2 имеют более высокую прочность при сжатии (800 Н) чем КМ-1. Модификация льняных волокон увеличивает их гидрофобность.[23]

Определены оптимальные параметры пропитки армирующего волокнистого базальтового наполнителя ФФС марок БЖ-3, ЛБС-20 и СФЖ-302, а также связующими, модифицированными ЭС ЭД-20.[24]

Методами ДСК и ИКС с фурье-преобразованием исследовано водородное связывание между гиперразветвленными полиборатами и фенольными смолами в их смесях. Отмечено, что внутренние и внешние водородные связи между обоими компонентами вносят основной вклад в их смешение. Методом ТГА показано, что начальная температура деструкции модифицированной смолы выше наблюдаемой для немодифицированной и растёт с увеличением содержания гиперразветвленных полиборатов. Система полиборат/смола в соотношении 10:90 имеет 5% массовых потерь при 458⁰С и 75,4 угольного остатка при 800⁰С в атмосфере N₂. Улучшение термических свойств происходит главным образом за счёт сильных водородных связей, которые служат физической связкой между обоими компонентами. Наблюдаются неоднородные морфологии после отверждения образцов. Благодаря модификации фенольных смол гиперразветвленными полиборатами могут быть получены материалы с желаемой морфологией и улучшенными термическими свойствами.[25]

Клеевые композиции, получаемые смешением ФФС с модифицированным техническим лигнином при содержании ФФС 60% имеют низкое содержание свободного формальдегида. Модификацию технологического лигнина осуществляют гидроксиметилированием в присутствии 0,25 % КТ при соотношении лигнина и формальдегида 3:1. При склеивании композициями древесного шпона получают фанеру, соответствующую стандарту типа.[26]

Гидроксиэфиры полимеров с кислотными группами (ППГ) получают этерификацией ППГ диглицидиловыми эфирами (диглицидиловые эфиры дифенилолпропана, гидроксихинона или диглицидиланилин) в присутствии в качестве КТ триэтилбензиламмонийхлорида. Реакцией при повышенных

температурах ПГГ с кислотными группами и о-крезол-п-нонилфенолформальдегидных смол получают модифицированные ПГГ, охарактеризованные методами ^1H , ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и элементного анализа. Показана перспективность модифицированных ПГГ в качестве носителей для изготовления глубокой печати и печатной краски. [27]

Композиты на основе фенольных смол (ФС) и стеклянных волокон (СВ), возможно поверхностно модифицированных обработкой плазмой воздуха и β -аминоэтилтриметоксисиланом, получают окунанием волокон в ФС и последующим высушиванием. Химический состав (не)обработанных СВ исследован методами рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Границы раздела фаз исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Показаны более высокие износостойкость и трибологические свойства композитов, содержащих СВ, обработанные β -аминоэтилтриметоксисиланом. [28]

Высокотемпературные клеи содержат матрицу из ФФС и в качестве модифицирующего наполнителя кремний или карбид бора. Обсуждена устойчивость при 400-650 °С органической матрицы в этих клеях при склеивании графита. [29]

Методами инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием и дифференциального термического анализа изучена модифицированная цеолитам фенольная смола. Рассмотрено влияние содержания наночастиц цеолита на свойства фенольной смолы, времени отверждения и жесткости. Показано, что возникновение химической связи между наночастицей цеолита и фенольной смолой приводит к улучшению термических свойств последней. [30]

Получены новолачные и резольные фенолоформальдегидные смолы, модифицированные жидкими продуктами пиролиза древесины. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных смол и их клеящая способность. [31]

Изучено влияние состава реакционной смеси, последовательности введения компонентов, химической природы модифицирующих добавок (олигооксипропиленгликоля, олигоэфиракрилата карбоксилированного нитрильного каучука) на свойства фенолоформальдегидного олигомера. Для регулирования магнитных свойств полимерной основы предлагается модификация фенолформальдегидного олигомера введением малой добавки хлористого никеля на стадии синтеза. При этом, существенно изменяется кинетика отверждения: на ~15% уменьшается теплота реакции отверждения и в ~2 раза сокращается продолжительность отверждения. Кроме того, при введении 1% NiCl₂ на ~10% возрастает остаточная магнитная индукция, на ~60% - электропроводность без ухудшения адгезионной прочности магнитопласта.[32]

Представлена модификация фенолформальдегидных смол экстрактами коры древесины на основе различных растворителей. Одним из самых важных свойств экстрактов, от которых зависит свойство модифицированного клея является выход экстрактивных веществ. Представлена зависимость выхода экстрактивных веществ от породы древесины и концентрации растворителя. С увеличением концентрации растворителя наблюдается увеличение количественного выхода экстрактивных веществ. При этом также наблюдается зависимость количественного выхода экстрактивных веществ от породы древесины. У лиственницы количественный выход полифенольных и экстрактивных веществ больше, чем у пихты. Определены свойства модифицированной клеевой композиции: продолжительность желатинизации, содержание бромлируемых веществ, вязкость, массовую долю щелочи.[33]

Описан простой способ получения нанокomпозиционных материалов фенольная смола/диоксид кремния смешением промышленного компатибилизированного нанонаполнителя и

метанольного раствора резольной фенольной смолы. Определена морфология наноматериалов. Показано хорошее распределение нанонаполнителя в полимерной матрице. Изучены термических и реологических свойства наноматериалов. Наноматериалы имеют улучшенную термостабильность по сравнению с ненаполненной фенольной смолой. [34]

Выбор моноалкилфенолов для синтеза алкилфенолформальдегидных смол (АФФС) ограничен и в основном используются нонил-, октил-, третбутил-, изопропилфенолы, структура алкила влияет на активность смолы в различных процессах. Величина энергии адсорбционного взаимодействия в полимерных композициях зависит от полярности компонентов и определяет их совместимость. Полярность можно оценить, зная доли полярной и водородной составляющих трехмерного параметра растворимости соединения. Для этого рассчитаны параметры растворимости АФФС с учетом величины энергии когезии и ван-дер-ваальсовых объемов каждого фрагмента структуры молекулы смолы. Найдены составляющие трехмерного параметра и рассчитаны значения полярности. Полученные результаты использованы для установления оптимального соотношения алкилфенолов при синтезе АФФС с заданными характеристиками. Испытания смол, полученных на смешанном сырье или путем комбинирования гомополимеров, в качестве повысителей клейкости на модельных резиновых смесях показали некоторое преимущество АФФС, полученных на смешанном сырье или путем комбинирования гомополимеров, в качестве повысителей клейкости на модельных резиновых смесях показали некоторое преимущество АФФС, полученных смесях показали некоторое преимущество АФФС, полученных на основе комбинации моноалкилфенолов. [35]

Для повышения адгезии и дисперсности наночастиц оксида алюминия в фенольной смоле используют модификатор КН570. Оптимальная дисперсия наночастиц достигается при их содержании 6%.

При этом повышается также термостойкость материала и снижается скорость износа. [36]

Водорастворимые феноло-формальдегидные смолы (ВФФ) с низким содержанием фенола получают взаимодействием формальдегида и фенола в присутствии гидроксида бария. Исследованы структура ВФФ, возможно модифицированных фосфорной кислотой, и механизм образования имиугольной шапки (УГШ). Обсуждено влияние мольного соотношения фенола и формальдегида и продолжительности реакции на выход УГШ. Показано, что модифицированные фосфорной кислотой ВФФ образует при 800 УГШ с выходом 55% по-видимому вследствие увеличения ароматичности при добавлении фосфорной кислоты, вследствие чего повышается устойчивость ВФФ к деструкции при повышенных температурах.[37]

Представлены результаты исследования по созданию нового поколения фенольных связующих на основе жидких резольных ФФСМ. В результате направленной модификации жидкого резольного олигомера новолачными олигомерами при температуре 100-150 за счет взаимодействия исходных компонентов образуются сшитые полимеры, обладающие высокой прочностью и низким тепловыделением при горении. Разработанное связующее РС-Н представляет собой высококонцентрированный раствор жидких олигомеров резольного и новолачного типов в органические растворители и не содержит антипиренов. Связующее РС-Н обладает комплексом физико-химических и технологических свойств на уровне зарубежных аналогов (Cusom 799HE, HexPly M41) для самозатухающих слабодымящих материалов интерьера. Высокая реакция способность исходных олигомеров обеспечивает сравнительно низкую температуру отверждения связующего.[38]

Синтезированы фенолформальдегидных смол (ФФСМ) с использованием продуктов сжижения древесины японского кедр (ПСД) фенолом, полученных в присутствии H_2SO_4 (ПСД-С) или HCl (ПСД-Х)

как катализаторов. Исследованы отверждение и адгезионные свойства ФФСМ. Показано, что сжижение древесины с использованием H_2SO_4 в качестве катализатора протекает лучше, чем сжижение в присутствии HCl , однако получение ФФСМ трудно контролировать из-за быстрого увеличения вязкости реакционной смеси. ДСК показала, что ФФСМ, синтезированные с использованием ПСД-Х имели более высокую реакционную способность, чем ФФСМ, полученные с использованием ПСД-С. Модифицированные ФФСМ применяли в производстве трехслойной фанеры. Прочность склеивание мокрой фанеры, приготовленной с использованием ФФСМ на основе ПСД-Х, составила $>0,7$ МПа, что соответствовало требованиям стандарта CNS 1349 [39]

Изучено влияние модификатора фенольной смолы на свойства фенольной смолы как сшивающего агента НРАМ. Оптимальная Аконцентрация фенольной смолы составляет 2,0%. Эффективность влияния модификатора на свойства фенольной смолы как отвердителя изменяется в ряду резорцин $>$ меламин $>$ салициловый альдегид $>$ ацетальдегид.[40]

Исследована возможность применения диоксида титана и карбоната кальция для осветления клеевой прослойки в фанере, изготовленной с применением фенолформальдегидного клея. Эксперимент проводился на образцах фанеры, прессованием при температуре $135\text{ }^{\circ}C$ давлением $1,6\text{ Н/мм}^2$, продолжительностью 4 минут. Исследовалась водостойкость фанеры согласно стандарту EN 314-1, а также предел прочности и модуль упругости вдоль и поперек волокон наружных слоев. Проведенные исследования показали возможность использования TiO_2 и $CaCO_3$ для производства водостойкой фанеры со светлой клеевой прослойкой. Отмечено, что количество $CaCO_3$ не должно превышать 50% количества TiO_2 . [41]

Щелочной лигнин, обесщелоченный и сульфонат лигнина подвергали сжижению в феноле с H_2SO_4 или HCl в качестве катализатора. Лигнины, сжиженные фенолом, использовали в качестве

сырья для синтеза фенолформальдегидных смол (ФФСМ) резольного типа посредством реакции с формалином в щелочной среде. Установлено, что полученные ФФСМ на основе лигнина имели более короткое время гелеобразования при 135 °С и более низкую температуру экзотермического пика, чем обычные ФФСМ. При использовании новых ФФСМ при изготовлении фанеры большая часть их удовлетворяла требованиям стандарта CNS 1349 для фанеры типа 1 по прочности клеевого соединения в сухом виде, вымачивании в горячей воде, повторном вымачивании в кипящей воде.[42]

Гибридная клеевая композиция получена добавлением в ФФС рыбьего клея, декстрина или промышленный акрилового чувствительного к давлению клея в количестве 25-75%. Смесь ФФС и декстрина имеет самую высокую липкость во время длительной, а смесь ФФС и рыбьего клея имеет низкую липкость во время короткой открытой выдержки теряют клеящую способность после термической обработки при температуре отверждения ФФС. Не обнаружено существенного повышения прочности склеивания смесями по сравнению с прочностью склеивания ФФС. Добавление декстрина в количестве менее 75% не влияет на сдвиговую прочность клеевого соединения.[43]

Изобретения относятся к способу получения жидкой смолы, жидкой фенольной смолы, ее применению для введения в рецептуру аппретирующего состава для минеральных волокон и к такому аппретирующему составу. Способ получения жидкой смолы, состоящей, по существу, из феноло-формальдегидного и феноло-формальдегид-аминного конденсатов, имеющей разбавляемость водой при 20 °С, по меньшей мере, равную 100% и содержащей свободного формальдегида 0,1% или менее от общей массы жидкости, включает осуществление реакции фенола с формальдегидом при молярном соотношении формальдегид/фенол больше 1 в присутствии основного катализатора, охлаждении реакционной смеси и введении в вышеупомянутую

реакционную смесь во время охлаждения амина, который взаимодействует со свободными формальдегидом и фенолом по реакции Манниха.[44]

Изучено влияние концентраций компонентов, условий получения и отверждения композиций, содержащих модифицированных. ФФСМ, ЭС и поливинилпирролидон, на физический, термический, механический, адгезионные, изоляционные и антикоррозионные свойства композиции. Оптимальное содержание поливинилпирролидона и ЭС составляет 0,5-1% и 25-30% соотв. в присутствии 1% N,N-диметиланилина. Клей на основе разработанной композиции имеет адгезионную прочность 5-6 МПа. Композиции, отвержденные при температуре 150-160° (25-30 мин), имеют ударную прочность 5-6 Дж/м², прочность при изгибе 15-17 МПа, твердость поверхности 350-420 МПа и объемное электрическое сопротивление (5,5-6,5)×10¹⁰ Ом.м. Эти свойства имеют сильную зависимость от условий отверждения.[45]

С использованием Ва(ОН)₂·8Н₂О в качестве катализатора из PhOH, мочевины (I) и СН₂О получены образцы пенопласта, охарактеризованные ИК-спектроскопией и сканирующей электронной микроскопией. Получены данные по теплопроводности, сжимаемости и ударной вязкости пенопласта, а также увеличению ударопрочности и изолирующих свойств при увеличении весового отношения I к PhOH и снижении гидроксиметильного индекса. [46]

С целью создания фенолоформальдегид – алмазных полимеров с направленно сформированной топологической структурой и повышенными эксплуатационными характеристиками исследованы процессы структурообразования в резольных фенолоформальдегидных олигомерах (ФФО) в присутствии частиц нанодиазмов, получаемых детонацией способом по технологии фирмы «Алит». Методами капиллярной вискозиметрии и абсорбционной спектроскопии показано, что в ФФО при содержании нанодиазмов 0,05-0,8% реализуются различные конформационные превращения олигомерных цепей. В

молекулярных спектрах ФФО наблюдается проявление специфических взаимодействий.[47]

Исследовано взаимодействие новых термостойких борсодержащих полимеров (полиэфиров фенолов и борной кислоты) с ЭС. Предложен механизм этого взаимодействия, заключающийся в образовании связей между углеродом эпоксидной группы и углеродом, находящимся в о-положении фенильных радикалов полимеров. [48]

Исследовано поверхностная модификация композитных пластин типа графит/фенольный полимер (ФП) вспененным графитом (ВГ). Как объёмное сопротивление, так и контактное сопротивление модифицированных композитных биполярных пластин заметно понижались после модификации. Исследованы эффекты вспененного объёма и толщины ВГ на объёмное сопротивление и контактное сопротивление. Показано, что объём ВГ был важным фактором, который влиял на объёмное сопротивление и контактное сопротивление модифицированных композитных пластин. Контактное сопротивление сперва понижалось, а затем становилось неизменным с увеличением толщины ВГ. Понижение контактного сопротивления и объёмного сопротивления становилось даже более заметным с увеличением содержания ФП в модифицированных композитных пластинах. [49]

Исследовали свойства волокна, полученного формованием из смеси новолачной фенольной смолы и 1% борной кислоты, термообработанного при 240° в атмосфере N₂ или воздуха, содержащего 0,05-39,1% N₂. Показано, что при повышении кислородного индекса с 32,5 до 37,2 прочность на разрыв волокна повышается с 135,5 до 163,4 МПа. [50]

Исследованы возможности использования гранул на основе кукурузы в качестве наполнителя фенольных смол для изготовления биоматериала. Гранулы перемешивали фенольными смолами в количестве 0, 10, 25, 50, 75 и 90% и прессовали при давлении 51 МПа и температуре 74°. Предел текучести при растяжении полученных

образцов колебался от 32 до 7,6 МПа, в то время как техническая деформация – от 0,6 до 1,25%. Результаты исследования показали, что при концентрации гранул 25 и 50% композит сохраняет достаточную механическую прочность. Кроме того, полученные данные были сходны с данными других исследований бионаполнителей. Дальнейшие исследования должны определить количественное влияние изменения параметров формования, включая давление формования, температуру и время, а также предварительную обработку гранул. Кроме того, прочность композитов с гранулами может быть оптимизирована путем использования других добавок.[51]

Применение жидких резольных смол с пониженным содержанием фенола (<5%) позволяет получать препреги со сроком хранения при комнатной температуре не менее трех месяцев и материалы на их основе, формование которых идет при температуре не выше 150⁰. Представлены результаты исследования методами ДСК, ТГА и ДТГА влияния состава фенолоформальдегидных связующих и замедлителей горения на температурные интервалы процессов их отверждения и термоокислительной деструкции. [52]

Проведены лабораторные исследования подтверждающие возможность частичной (на 10 %) замены синтетического фенола карданолом при синтезе смолы СФЖ-3014, предназначенной для изготовления водостойкой фанеры марки ФСФ. Резольная жидкая фенолкарданолформальдегидная смола СФЖ-3014К по сравнению со смолой СФЖ-3014 обладает стабильными показателями вязкости и начальной скорости отверждения при продолжительности хранения до 2 месяцев.[53]

Пленки (ПЛ) на основе п-алкилфенолрезорцинформальдегидных смол и латексного каучука наносят на стекловолокно. Исследованы анализом угла смачивания и методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и рентгеноэлектронной спектроскопии поверхностные свойства ПЛ. Показано, что более высокие

гидрофобность и угол смачивания водой имеют ПЛ на основе латексов п-нонилфенолрезорцинформальдегидных смол.[54]

Изучено структура и некоторые физические свойства нанопористых порошков углерода, полученных пиролизом смесей фенолформальдегидной смолы и сахарозы или целлюлозы. [55]

Для усиления защитного эффекта осуществлена модификация фенолоформальдегидных олигомеров пропаргиловыми бромэфирами. При этом установлено, что полученные композиции обладают высокой теплостойкостью, твердостью, адгезионной прочностью. Наличие в составе дополнительных реакционноспособных функциональных групп способствует использованию их в качестве защитных покрытий. Исследовано влияние различных факторов на степень отверждения защитных покрытий на основе фенолоформальдегидных олигомеров, модифицированных пропаргиловыми бромэфирами. Полимерные защитные покрытия на основе модифицированного фенолоформальдегидного олигомера испытаны в качестве защитного покрытия металлических образцов. Установлено, что кислотостойкость образцов стали (Ст.-3), покрытых полимерной композицией, в соляной и уксусной кислотах различной концентрации сохраняется. [56]

Нанокompозит, содержащий ФФС и ориентированный вспененный вермикулит, получен смешением в расплаве с использованием нанонаполнителя, обработанного бензилдиметилгексадециламмонием. Нанокompозит имеет смешанную интеркалированную и эксфолированную структуру и температуру деструкции 482,6 °С (воздух). Тормозные колодки, изготовленные из наноматериала, имеют стабильный коэффициент трения, низкую скорость износа и хорошую высокотемпературную износостойкость.[57]

Исследованы особенности технологии производства и характеристики композитного материала, для изготовления которого использованы отходы бамбука и фенольная смола. Определены

зависимости сопротивления изгибу и проводимости композита от содержания смолы и частиц огарка бамбука. Лучшие результаты получены при обработке при 180° и под давлением 250 МПа. Оптимальный диаметр частиц огарка ≤ 75 мкм. Рекомендован оптимальный состав композита.[58]

Вспениваемые фенольные смоль получают сополимеризацией формальдегида, параформальдегида и фенола в присутствии едкого натра в качестве катализатора. Исследование влияние мольного соотношения формальдегида и фенола на физические свойства вспениваемых фенольных смол, токсичность, молекулярную структуру, активность и степень вспенивания.[59]

Получены мягкие магнитные композиты (КП) на основе порошка железа (ПЖ) и 10 область % фенолформальдегидная смол (ФФС) по технологии порошковой металлургии: мокрая гомогенизация, обжатие в головке при давлении 800 МПа и отверждение в течение 60 минут на воздухе при температуре 165 о. изучены морфология исходных порошков и микроструктура сырых брикетов и готовых КП. Исследовано соотношение между микроструктурой и свойствами КП. Оптимальное сочетание механический, электрический и магнитный свойств получали за счет хорошего качества и объемного распределения полимерной фазы. Из-за частотной зависимости магнитный потерь, измеренных при разных значениях плотностей потока магнитная поля, подтверждено, что КП можно применять в электронике, где требуются низкие потери вихревого тока.[60]

Изучение огнестойкости полиамид 6, содержащего гидроксид магния и кремнийсодержащую фенольную смолу, синтезированную реакцией новолачной смолы с γ -аминопропилтриэтоксисиланом, показали наличие синергического взаимодействия добавок. Добавление модифицированной фенольной смолы приводит к повышению выхода угля и снижению каплепадения полимера при горении.

Термостабильность кремнийсодержащей фенольной смолы повышается в присутствии гидроксида магния.[61]

Исследованы получение и свойства высокопористых криогелей углерода на основе фенолформальдегидных смол. Показано получение пиролизом при 900 °С из смол с разным соотношением фенола и формальдегида, углеродных материалов с разной объемной плотностью и структурными свойствами. Электролитическая емкость двухслойных электролитических устройств в водном электролите 4 М серной кислоты с пористыми электродами из углеродных материалов составляет до 100 ф/г.[62]

Порошки фенолформальдегидных смолы приготовлены с тонкой гомогенизацией и стабильным выходом углерода. Методом ТГА установлен выход угля из смолы, переработанной разными методами в шести лабораториях. Воспроизводимость результатов относилась к одинаковым условиям эксперимента, включая скорость нагрева и массу образца. Обсуждаются пять влияющих факторов, особенно в деталях рассматривается предварительная сушка.[63]

Исследована возможность частичной замены фенола (25-100%) при синтезе катионообменной фенолформальдегидной матрицы на побочный продукт его производства - фенольную смолу. Увеличение содержания модификатора до 50 % приводит к снижению как статической обменной емкости, так и степени отверждения катионита. Катионит, содержащий 100 % модификатора, имеет обменную емкость 3,8 мг-экв/г, и низкую степень отверждения. В качестве технологически приемлемого состава рекомендована композиция с частичной заменой фенола (75 %), характеризующаяся обменной емкостью, равной 3,7 мг-экв/г, при степени отверждения 94,6 %. Проведано сравнение модифицированного катионита с промышленность катионитом КУ-1.[64]

Проведено численное моделирование карбонизации при обработке двумерных углерод – углеродных композитов на основе фенольной

смолы и углеродного материала. Рассмотрена двухступенчатая деградация фенольной смолы. Двумерный метод конечных разностей использовали для решения основных уравнений течения газов при карбонизации. Решения этой проблемы осуществляли с учетом комбинированного влияния деградации фенольной матрицы и увеличения температуры при карбонизации на свойства материала. С учетом свойств материала численное моделирование обеспечивает установление величин давления, температуры, распределения пористости, удельной теплоемкости, теплопроводности, плотности и вязкости выделившегося газа в зависимости от времени и температуры обработки в объеме. Результаты двумерного численного моделирования сопоставили с результатами ранее опубликованного одномерного метода конечных разностей.[65]

Новолачные смолы с разным отношением орто/пара приготовлены и охарактеризованы ИК-Фурье спектроскопией и ^{13}C ЯМР. Неизотермическое отверждение новолачных смол с гексаметилентетрамином детально изучено методом ДСК при разных скоростях нагрева. Общая энергия активации определена по уравнению Озавы-Киссинджера. Кроме того, применен изоконверсионный кинетический подход Kissinger-Akahira-Sunose для получения энергии активации как функции конверсии. Установлено, что температурный пик экзотермической реакции и общая энергия активации снижаются с увеличением О/П отношения, а скорость отверждения возрастает.[66]

Копировальная бумага (КБ) для получения топливного элемента на протонообменной МБ изготовлена путем пропитки углеродного волокна на основе ПАН (предварительно изготовленного и компактно уложенного) ФФС, формования и высокотемпературной обработки. Микроструктурные характеристики и степень графитизации КБ проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Газопроницаемость, электрическая свойства и прочность на разрыв полученной КБ измерены методом

дифракция давленная, методикой 4-х проб и испытанием на разрыв, соотв. Результаты показывают, что с увеличением содержания угля в КБ, газопроницаемость понижается, тогда как объемная плотность и прочность на разрыв увеличиваются. Увеличение содержания угля способствовало образованию 3-мерной проводящей сетки в КБ, так и ее электрические свойства. При содержании угля 54%, свойства КБ были следующие: газопроницаемость 2050 мл·мм/(см²·ч·мм вод. столба), объемная плотность 0,48 г/см³, электрическое сопротивление в плоскости 21,1 мОм·см, степень графитизации 58%, прочность на разрыв 15 МПа. Данные свойства удовлетворяют, в основном, требованиям предъявляемым к материалам, применяемым к материалу. Применяемым в топливных элементах. [67]

Спроектирована и разработана в лабораторном масштабе ФФС для изготовления фрикционного материала с высокими характеристиками. Потенциальное применение смолы для упомянутых целей оценивали в соответствии с китайскими стандартами. Результаты показали, что физические и механические свойства, тормозные характеристики и стойкость к износу тормозных подушек полностью соответствовали требованиям. Все полимерные конструкции выдержали жесткие тормозные испытания. Этот результат может быть объяснен присутствием металлических волокон и/или частиц в фрикционном материале, которые могут эффективно отводить тепло во время процесса торможения. Отмечено, что тормозная подушка с модифицированной ФФС может найти практическое применение в Китае в торможении вагона.[68]

Клей содержит фенольную смолу резольного типа, имеющую состав (ч.) 45,5-33 фенольной смолы резольного типа, 33,5-40 фенольной смолы новолачного типа, 11,08-17,47 карбамидоформальдегидной смолы, 3-3,5 петролейного эфира, 0,02-0,03 алюминиевой пудры, 0,5-1 фурфуролового спирта, и отвердитель содержащий (ч.) 33-35 продукта конденсации сульфобензилмочевины с формальдегидом и

ортофосфорной кислотой, 52-45 серной кислоты, 15-20 ПАВ при этом соотношение отвердителя к композиции на основе фенольной смолы составляет 1:14,6-19.[69]

Иерархический пористый углерод готовили в легком одностадийном процессе карбонизации и активации из фенолформальдегидной смолы, в которой гидроксид калия действует как катализатор полимеризации и активации реагентов. Одностадийное приготовление образца снижает стоимость углерода и приводит к высокому выходу. Пористый углерод имеет высокую удельную поверхность с пористой структурой. Изобилие микропор и малые мезопоры повышали емкость и делали электролит с ионами, диффундирующими в порах. Эти пористые углеродные материалы показывают высокие преимущества для суперконденсатора, обладающего оптимальной емкостью 234 Ф/г в водном электролите и 137 Ф/г в органическом электролите с высокой оставшейся емкостью.[70]

Горячим прессованием изготовлены композиты из фенольной смолы новолачного типа, частиц цинка (ЧЦ), с 15 об. % углеродного волокна (УВ) или без них. Определяли коэффициент пористости, твердость, прочность при изгибе и сдвиге и электропроводность (ЭП) композитов. Порог перколяции установлен на основе двух моделей ЭП в зависимости от содержания ЧЦ, а именно, аналогично модели желатинизации полимера и другим, основанным на степенном законе. Композиты из УВ в сочетании с ЧЦ имеют более высокую ЭП, чем композиты без УВ и высокую прочность, меньшую, чем прочность композитов, усиленных УВ без частиц цинка.[71]

Фенольные смолы (ФС) используются в качестве матрицы композитов, наполненных углеродными волокнами. Определена зависимость Хугониота ударопрочности ФС с начальной плотностью 1,18 г/см³. Обсуждена нелинейность зависимости и рассмотрена гидростатическая кривая при рассмотрении соотношения давления и

объема. Для определения напряжений в поперечном направлении использована двумерная модель ANSYS AutodynTM. [72]

Краткий литературный обзор по синтезу и исследованию свойств феноло – формальдегидных олигомеров показывает, что проводимые в последние годы исследования в основном посвящены не синтезу и изучению самых фенол – формальдегидных олигомеров, а улучшению свойств феноло – формальдегидных олигомеров и пластических масс на их основе. Этого достигают в основном за счет совместной поликонденсации фенола с другими производными фенола (одно – двух и трех ядровых фенолов) с формальдегидом. В частности полученные олигомеры совместной поликонденсацией фенола и крезола; дифенил – 3 фенил – 3 – (2,1; 5,1 – дигидроксидифенил) фталида; 2,2 – дигидроксидифенила; трет – битил – N – фенилкорбамате; на фтола; и др. с формальдегидом.

При этом наряду с улучшением термо и огнестойкости пластмасс на их основе, происходит частичное увеличение молекулярной массы олигомеров, что в конечном счете приводит к улучшению свойств пластмасс на их основе.

Поэтому в данной работе нами проведены исследования по получению феноло – формальдегидных олигомеров с еще большей молекулярной массой.

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, $^{\circ}\text{C}$40,9

Температура кипения182,2;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)

НСНО

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.

Диэтиленгликоль

Общие Диэтиленгликоль

Сокращения ДЭГ

Хим. формула..... $C_4H_{10}O_3$

Молярная масса106,12 г/моль

Плотность1,118 г/см³

Термические свойства

Т. Плав..... -7.8 °С

Т. кип.244-245 °С

Энтальпия образования.....-626.8 кДж/моль

Диэтиленгликоль, двуэтиленовый спирт — химическое соединение, представитель двухатомных спиртов. Наличие в молекуле диэтиленгликоля двух спиртовых групп приводит к образованию

внутри- и межмолекулярных связей — с другими веществами, содержащими электроотрицательный атом (вода, амины).

Диэтиленгликоль является прозрачной белой вязкой жидкостью. Гигроскопичен, обладает сладковатым вкусом. Растворим в воде, низших спиртах, ацетоне, анилине, феноле и хлороформе. Ограниченно растворим в бензоле, диэтиловом эфире и четырёххлористом углероде. Плохо растворим в минеральных и растительных маслах.

Гидроксид натрия – 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.

Малеиновый ангидрид

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

Молекулярная масса	98,06
Плотность ρ_4^{45}	0,934
Температура плавления, °С	54
Температура кипения	202; 122(10мм рт.см)

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.

Хлористый цинк - ZnCl₂

Молекулярный вес.....160,46

Плотность г/см³2,91

Температура плавления, °C.....283

Температура кипения °C.....732

Цинка хлорид ZnCl₂, бесцв., очень гигроскопичные кристаллы; Хорошо раств. в воде (432 г в 100 г воды при 25 °C и 614 г при 100 °C), 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/см³1,77

Температура плавления, °C.....236

Цинка ацетат Zn(CH₃COO)₂, бесцв. кристаллы тетрагон. раств. в воде (28,5% по массе при 20 °C при 30,9% при 100 °C), метаноле, ацетоне, анилине, пиридине.

Получают цинка ацетат взаимодействием ZnO или ZnCO₃ с уксусной к-той. Используют как фиксатор при крашении тканей, консервант древесины, противогрибковое ср-во в медицине, катализатор в орг. синтезе.

Этанол

C₂H₆O

Плотность:..... 789,00 кг/м³

Молярная масса:46,06844 г/моль

Температура кипения:78,37°C

Температура плавления:-114°C

Название ИЮПАК:ethanol

Классификация:..... Спирты

Этанол (этиловый спирт, метилкарбинол, винный спирт или алкоголь, часто в просторечии просто «спирт») — одноатомный спирт с формулой C_2H_5OH (эмпирическая формула C_2H_6O), другой вариант: CH_3-CH_2-OH , второй представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, при стандартных условиях летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость.

Ацетон

Формула:..... C_3H_6O

Плотность:..... 791,00 кг/м³

Температура кипения:..... 56°C

Молярная масса:..... 58,08 г/моль

Температура плавления:..... -95°C

Классификация: Кетоны

Ацетон — органическое вещество, имеющее формулу $CH_3-C(O)-CH_3$, простейший представитель насыщенных кетонов. Своё название ацетон получил от лат. acetum — уксус.

Ацетон — бесцветная подвижная летучая жидкость (при н.у.) с характерным резким запахом. Во всех соотношениях смешивается с водой, диэтиловым эфиром, бензолом, метанолом, этанолом, многими сложными эфирами и так далее.

N,N-Диметилформамид

Формула:..... C_3H_7ON

Плотность:..... 944,00 кг/м³

Температура кипения:..... 153°C

Молярная масса:..... 73,09 г/моль

Температура плавления:..... -61°C

Название ИЮПАК:..... N,N-Dimethylmethanamide

N,N-Диметилформаид — органическое соединение с формулой $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$. Бесцветная довольно вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. В чистом виде практически без запаха

Смешивается с водой и большинством орг. р-рителей за исключением алифатич. углеводов. Образует [азеотропные смеси](#) с муравьиной к-той, тетрахлорэтиленом, ксилолами.

Бензол

Формула: C_6H_6

Молярная масса:78,11 г/моль

Плотность:.....876,50 кг/м³

Температура кипения:80,1°C

Название ИЮПАК:Benzene

Температура плавления:5,5°C

Растворимость: Вода

Бензол — органическое химическое соединение, бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород.

Бензол (C_6H_6 , PhH) — органическое химическое соединение, бесцветная жидкость со специфическим сладковатым запахом. Простейший ароматический углеводород. Бензол входит в состав бензина, широко применяется в промышленности, является исходным сырьём для производства лекарств, различных пластмасс, синтетической резины, красителей. Хотя бензол входит в состав сырой нефти, в промышленных масштабах он синтезируется из других её компонентов. Токсичен, канцерогенен.

Толуол

Плотность:.....866,90 кг/м³

Температура кипения:..... 110,6°C

Молярная масса:92,14 г/моль

Толуол — метилбензол, бесцветная жидкость с характерным запахом, относится к аренам. Толуол получен впервые П. Пельтье в 1835 при перегонке сосновой смолы.

Толуол (от исп. Tolu, толуанский бальзам) — метилбензол, бесцветная жидкость с характерным запахом, относится к аренам.

Бесцветная подвижная летучая жидкость с резким запахом, проявляет слабое наркотическое действие. Смешивается в неограниченных пределах с углеводородами, многими спиртами, простыми и сложными эфирами, не смешивается с водой. Показатель преломления света 1,4969 при 20 °С. Горюч, сгорает коптящим пламенем.

Камфора

Формула: $C_{10}H_{16}O$

Молярная масса:152,23 г/моль

Температура плавления:175°С

Плотность:990,00 кг/м³

Название ИЮПАК:1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one

Температура кипения:204°С

Растворимость: Вода

Камфора, или камфара — терпеноид, кетон терпенового ряда. Камфора систематическое наименование 1,7,7-триметилбицикло- [2.2.1]-гептан-2-он

Бесцветные легколетучие кристаллы с характерным запахом; плохо растворима в воде, хорошо — в малополярных органических растворителях, в том числе в спиртах.

Формамид

Формула:..... CH_3NO

Плотность:..... 1,13 г/см³

Молярная масса:..... 45,04 г/моль

Температура кипения:..... 210°С

Форма́мид — амид муравьиной кислоты, простейший карбоксамид — первый член гомологического ряда амидов карбоновых кислот.

Форма́мид хорошо раств. в воде, низших спиртах, орг. к-тах, эфирах, гликолях, ацетоне, феноле, хлороформе, не раств. в углеводородах, нек-рых хлоруглеводородах, нитробензоле. Форма́мид-хороший р-ритель для неорг. солей, он растворяет казеин, желатин, животный клей, не раств. углеводороды, жиры и масла. Высокомол. полимеры и прир. продукты либо р-ряют-ся в форма́миде, либо набухают в нем.

2.2.Методика синтеза фенолоспирта.

Нами был осуществлен синтез фенолоспиртов на основе фенола и формальдегида. Молярное соотношение фенола и формальдегида составлял 1 :1,5; 1:1,75; 1:2.

В трёх горлую колбу снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром добавляли 1 моль фенола и сверху добавили при соотношениях 1:1,5; 1:1,75; 1:2 моль формальдегида (34 % формалин). После растворения фенола в формалине через 5 минут добавлением 0,036 мол NaOH рН среды доводили до 8,5. После в течении 30 минут постепенно поднимаем температуру до 58 – 60 °С. После достижения температуры 58 – 60 °С реакцию продолжали при постоянном перемешивании в течение 16 часов.

2.3. Методика синтеза гидроксил содержащих полиэфирполиолов.

В четырёх горлую колбу снабжённую мешалкой, обратным холодильником, термометром, капилляром для ввода инертного газа, добавляем 1,1 моль диэтиленгликоля. После добавлением 0,18 % от общей массы реакционной среды цинк ацетата $Zn(CH_3COO)_2$ производим его растворение в диэтиленгликоле при 80 °С. После этого добавляем 1 моль адипиновой кислоты. Вся масса при 160 °С равномерно растворяется. После достижения температуры 190 °С начинается выделение воды. Реакция проводится при постоянном

пропускании инертного газа (азот). Реакцию проводили 6 часов при 190 °С. После завершения реакции остаток воды отгоняли вакуум перегонкой.

2.4. Методика синтеза фенолоформальдегидных олигомеров на основе фенолоспирта и полиэфирполиола.

Нами были синтезированы высоко молекулярные терморезистивные фенолформальдегидные олигомеры на основе гидроксил содержащих полиэфирполиолов с молекулярной массой 1500 и фенолоспиртов.

Фенолоспирт и полиэфирполиол [10:1] где ФeС [1:1,5]

В трёх горлую колбу добавляем 0,01 моль полиэфирполиола и перемешивая добавляем 0,1 моль фенолоспирта и чтобы достичь рН=4 в реакционную массу добавим малеиновый ангидрид. Поднимаем температуру до 96-98 °С и выдерживаем 45 минут. Охлаждаем до 65 – 70 °С и нейтрализуем реакционную массу с NaOH до рН=7. Отделившуюся воду отгоняли вакуум перегонкой.

Фенолоспирт и полиэфирполиол [10:1] где ФeС [1:1,75]

В трёх горлую колбу добавляем 0,01 моль полиэфирполиола и перемешивая добавляем 0,1 моль фенолоспирта и чтобы достичь рН=4 в реакционную массу добавим малеиновый ангидрид. Поднимаем температуру до 96-98 °С и выдерживаем 35 минут. Охлаждаем до 65 – 70 °С и нейтрализуем реакционную массу с NaOH до рН=7. Отделившуюся воду отгоняли вакуум перегонкой.

Фенолоспирт и полиэфирполиол [10:1] где ФeС [1:2]

В трёх горлую колбу добавляем 0,01 моль полиэфирполиола и перемешивая добавляем 0,1 моль фенолоспирта и чтобы достичь рН=4 в реакционную массу добавим малеиновый ангидрид. Поднимаем температуру до 96-98 °С и выдерживаем 50 минут. Охлаждаем до 65 – 70°С и нейтрализуем реакционную массу с NaOH до рН=7. Отделившуюся воду отгоняли вакуум перегонкой.

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.[73]

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 помешают 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.

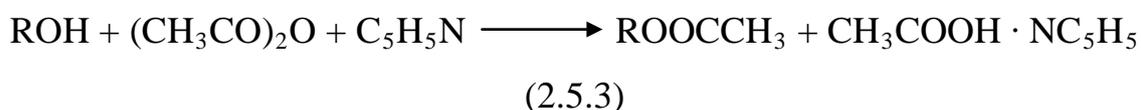
g- навеска вещества, г;

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 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 оттирывают щелочью.

Реактивы: ацетилирующая смесь, КОН, 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 г гидроксилсодержащего соединения, взвешенного, с точностью до 0,0002 г 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 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
Камфара	178,4	40,0

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 помешают в пробирку, которую вставляют в колбу, заполненную глицерином или кремний органической жидкостью ВМ-5. Температура повышаются со скорости 2°C/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 $T_{\text{пл}}$ растворителя в течении 2-5 минут.

Потом пробирку охладить, сплав извлечь растереть в порошок на ступке, заполнить капилляр и определит $T_{\text{пл}}$ 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 $T_{\text{пл}}$ чистого растворителя и раствора;

2.5.4. Определение скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров

Одним из важнейших технологических свойств терморезистивных 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)[74,75].

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.

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.

Растворимость олигомеров на основе фенолоспиртов и полиэфирполиола

ПЭП и ФеС 1 :10 ФеС= [1 : 2]

Таблица 1

Растворитель	1 – день	2 – день	3 – день
Этиловый спирт 50 % Ацетон 50 %	Олигомер растворился, осадок невыпол	осадок невыпол	осадок невыпол
Этиловый спирт 60 % Ацетон 40 %	Олигомер растворился, осадок невыпол	осадок невыпол	Осадок выпол
Этиловый спирт 70 % Ацетон 30 %	Олигомер растворился	Осадок выпол	Осадок выпол
Этиловый спирт 80 % Ацетон 20 %	Осадок выпол	Осадок выпол	Осадок выпол

ПЭП и ФеС 1 :10 ФеС=[1 : 1,75]

Таблица 2

Растворитель	1 – день	2 – день	3 – день
Этиловый спирт 90 % Ацетон 10 %	Олигомер растворился, осадок невыпол	осадок невыпол	осадок невыпол

Этиловый спирт 95 % Ацетон 5%	Олигомер растворился, осадок невыпол	осадок невыпол	осадок невыпол
----------------------------------	---	-------------------	-------------------

ПЭП и ФeC 1 :10 ФeC=[1 : 1,5]

Таблица 3

Растворитель	1 – день	2 – день	3 – день
Этиловый спирт 90 % Ацетон 10 %	Олигомер растворился, осадок невыпол	осадок невыпол	осадок невыпол
Этиловый спирт 95 % Ацетон 5%	Олигомер растворился, осадок невыпол	Осадок выпол	Осадок выпол

ГЛАВА.3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ранее проведенных исследованиях в этом направлении были синтезированы высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры на основе полиэфирполиола и фенолоспирта, синтезированного при молярном соотношении фенол:формальдегид 1:1,52. А сами фенол – формальдегидные олигомеры синтезировали при молярных соотношениях

гидроксилсодержащий полиэфирполиол:фенолоспирт 1:6; 1:10 и 1:14. При этом было замечено, что с возрастанием молярной доли фенолоспирта (терморезактивного составляющего олигомера) происходит ускорение процесса желатинизации олигомеров. Однако при любых соотношениях гидроксилсодержащий полиэфирполиол:фенолоспирт олигомеры переходили в гелеобразное состояние при 423 К очень медленно. Так олигомер синтезированный при соотношении гидроксилсодержащий полиэфирполиол:фенолоспирт 1:6 не желатинизируется даже через 1 час. А олигомер синтезированный при соотношениях гидроксилсодержащий полиэфирполиол (ГПП):фенолоспирт(ФеС) 1:10 желатинизируется через 20 мин, олигомер синтезированный при соотношении ГПП:ФеС 1:14 желатинизируется через 10 мин. 49 сек. В тоже время обычные феноло – формальдегидные олигомеры при 423 К желатинизируются в пределах 50 сек.

Поэтому в данном исследовании с целью ускорения процесса желатинизации высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров нами проведены синтезы на основе фенолоспиртов синтезированных при молярных соотношениях фенол:формальдегид 1:1,5; 1:1,75; 1:2 и 1:2,5 моль/моль.

Исследования по проведению синтеза высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров показали, что с повышением молярной доли формальдегида происходит частичное снижение выхода конечного олигомера. Это связано по всей вероятности тем, что при вакуум перегонке с целью отгона воды и не прореагировавших мономеров, удаляется большее количество формальдегида. Это связано с тем, что в фенолоспиртах синтезированных с большим количеством формальдегида содержатся большое количество свободного формальдегида, и этом формальдегид отгоняется из состава олигомера. Наряду с этим вязкость олигомеров синтезированных из фенолоспиртов с большим количеством формальдегида также возрастает. Было замечено, что высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры синтезированные из

фенолоспиртов при молярных соотношениях фенол:формальдегид 1:1,75; 1:2 и 1:2,5 теряют растворимость в этиловом спирте. В связи с этим проверяли растворимость этих олигомеров в различных растворителях и их смесях.

В таблице 1 приведены данные по растворимости синтезированных олигомеров.

Растворимость феноло –формальдегидных олигомеров синтезированных из фенолоспиртов (фенол:формальдегид 1:1,75; 1:2 и 1:2,5) и полиэфирполиола при соотношении ГПП:ФеС 1:6.

Таблица 4

№ п\п	Растворители	Растворимость
1	Диметилформамид (ДМФ)	Олигомер растворяется полностью
2	Этиловый спирт	Олигомер не растворяется
3	Этиловый спирт 75 % ДМФ 25 %	Олигомер растворяется полностью
4	Этиловый спирт 90 % ДМФ 10 %	Олигомер растворяется полностью
5	Этиловый спирт 95 % ДМФ 5 %	Олигомер немного помутнел
6	Бензол	Олигомер не растворяется
7	Этиловый спирт 50 % Бензол 50 %	Олигомер полностью не растворяется
8	Этиловый спирт 75 % Бензол 25 %	Олигомер полностью не растворяется
9	Этиловый спирт 85 % Бензол 15 %	Олигомер растворяется полностью
10	Этиловый спирт 90 %	Олигомер полностью не

	Бензол	10 %	растворяется
11	Ацетон		Олигомер не растворяется
12	Этиловый спирт	90 %	Олигомер частично
	Ацетон	10 %	растворился
13	Этиловый спирт	75 %	В растворе олигомера мелкие
	Ацетон	25 %	частицы
14	Этиловый спирт	60 %	Олигомер растворился
	Ацетон	40 %	полностью
15	Этиловый спирт	50 %	Олигомер растворился
	Ацетон	50 %	полностью

Полученные данные по растворимости олигомеров показывают, что из исследованных растворителей только в чистом диметилформамиде синтезированные олигомеры растворяются полностью.

На традиционный растворитель феноло – формальдегидных олигомеров – этиловый спирт, чтобы хорошо растворит олигомеры необходимо добавить минимум 10 % диметилформамида или 15 % бензола или 40 % ацетона. Эти данные по растворимости синтезированных олигомеров могут оказать большую помощь при турбидиметрическом титровании олигомеров, с целью определения состава и структуры синтезированных олигомеров.

Исследование процесса отверждения высокомолекулярных фенол – формальдегидных олигомеров.

Как было сказано ранее, в работах проведенных по синтезу и исследованию высокомолекулярных термореактивных феноло – формальдегидных олигомеров, введение в середину термореактивных составляющих олигомера гибких алифатических или ароматических цепей приводит к существенному снижению скорости отверждения этих олигомеров.

Поэтому с целью определения влияния молекулярной массы полиэфирполиола на скорость желатинизации высокомолекулярного

феноло – формальдегидного олигомера в первую очередь были исследованы скорости желатинизации феноло –формальдегидных олигомеров. Эти олигомеры были синтезированы при молярных соотношениях ГПП:ФеС 1:6. Фенолоспирт был синтезирован при молярных соотношениях фенол:формальдегид 1:1,5. Гидроксилсодержащие полиэфирполиолы использовали с молекулярной массой 1500 и 2300.

Как видно из данных таблицы 2 и рис. 1, разница в молекулярных массах ГПП на 800 единиц существенно влияет на скорость желатинизации олигомеров.

Таблица скорости желатинизации высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров синтезированных при молярных соотношениях ГПП:ФеС – 1:6.

Таблица 5

№ н/п	ММ ГПП	ММ ФФО	Скорость желатинизации, сек.		
			при 150	180	200
1	2300	3000	4800	644	327
2	2500	2150	2310	428	205

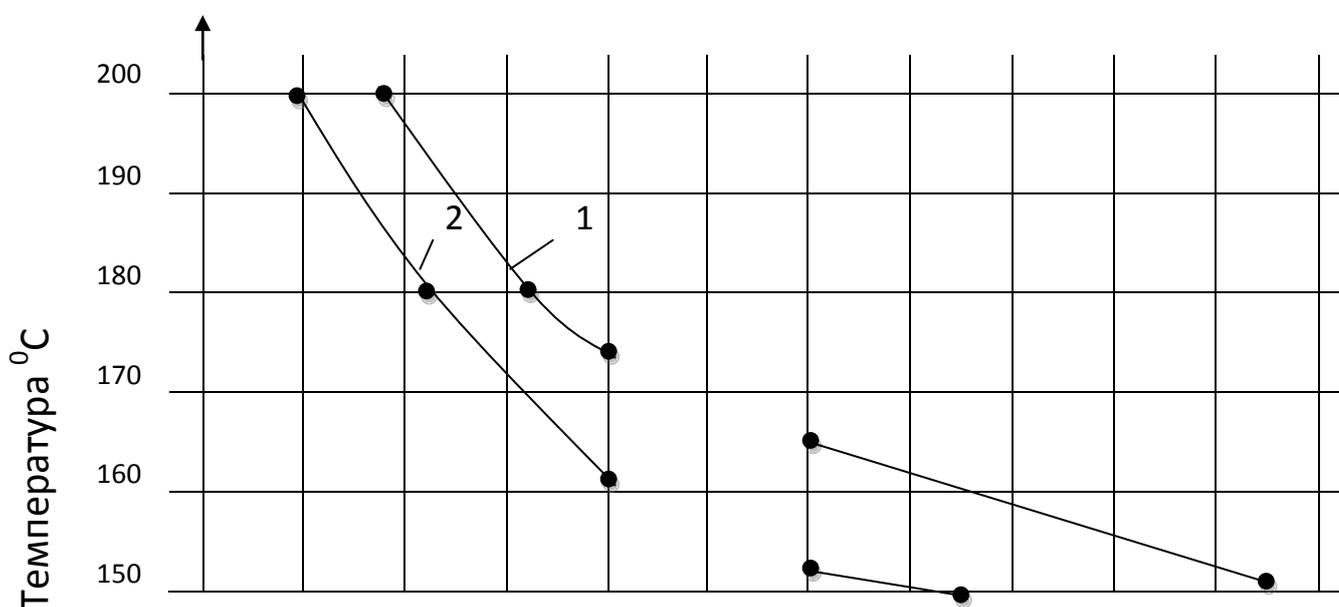




Рис.1. Зависимость скорости желатинизации феноло – формальдегидных олигомеров синтезированных при соотношениях ГПП:ФеС 1:6 от температуры.

Олигомеры синтезированы из ГПП с молекулярной массой:

1 – 2300; 2 – 1500

Как показывают данные табл. 2 и рис.1 молекулярная масса ГПП при отверждении феноло – формальдегидного олигомера имеет большое значение. Так если олигомер синтезированный из ГПП с ММ – 2300 характеризуется временем желатинизации при 150 °С равной 4800 сек., то олигомер синтезированный из ГПП с ММ – 1500 при этой же температуре имеет время желатинизации равную 2310 сек. Повышение температуры исследования позволяет ускорит желатинизацию обоих олигомеров. Но даже при 200 °С первый олигомер желатинизируется за 327 сек, а второй за 205 сек.

Поэтому последующие исследования по синтезу и исследованию процесса отверждения высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров проводили в трех направлениях позволяющих ускорение процесса отверждения этих олигомеров.

Это, во – первых синтез высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров на основе ГПП с ММ=1500;

Во – вторых использование для синтеза высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров фенолоспиртов синтезированных при молярных соотношениях фенол:формальдегид 1:1,75; 1:2 и 1: 2,5 моль/моль;

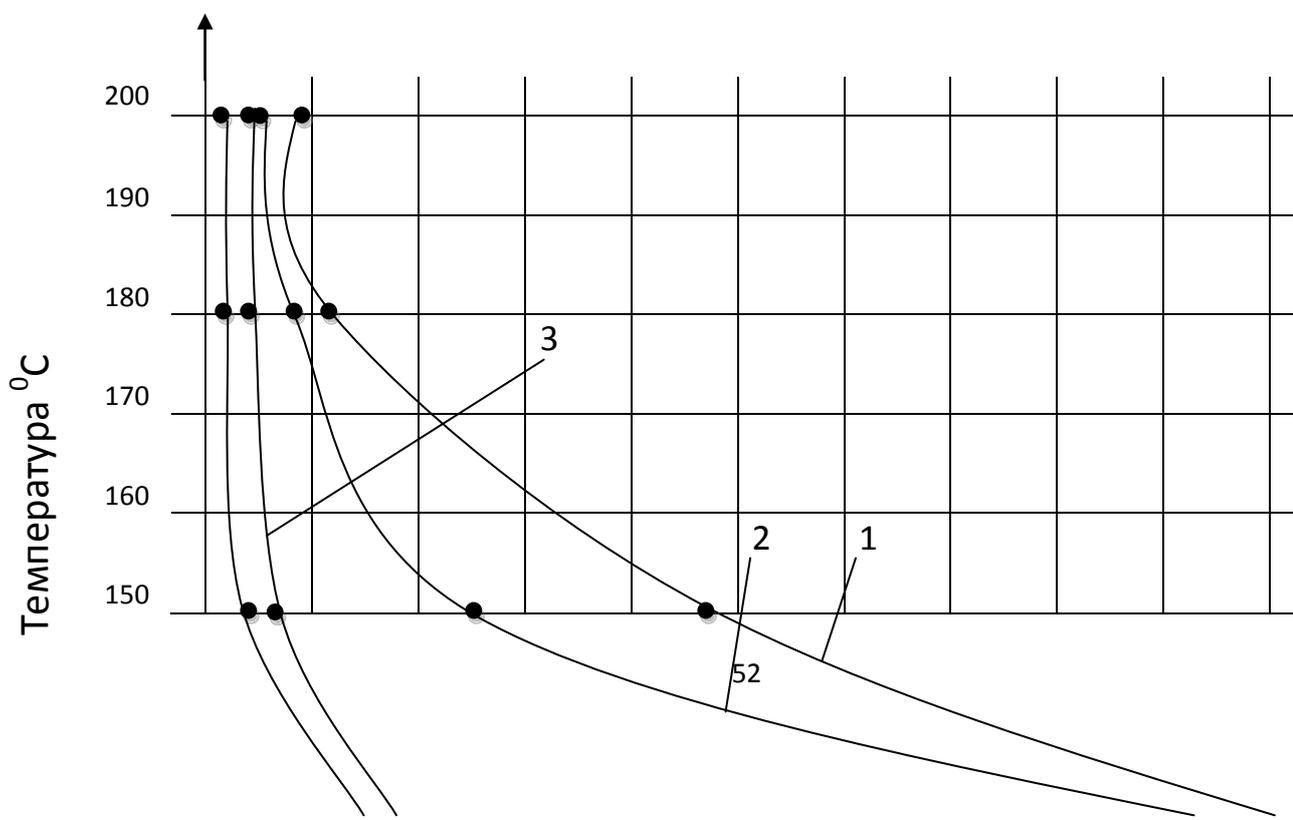
Во – третих увеличение молярной доли фенолоспирт при синтезе высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров до 10 вместо 6 молей на моль ГПП.

Как показывают данные табл.3 и рис.2 эти меры позволили получить высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры, способные желатинизироваться даже при 130 °С.

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1:10; моль/моль гидроксилсодержащего олигомера и фенолоспирта (Фен:Фор. 1:1,5); (Фен:Фор. 1:1,75); (Фен:Фор. 1:2) и (Фен:Фор. 1:2,5).

Таблица 6

№ п/н	Фенолоспирт синтезируют при мольных соотношениях Фенол:Формальдегид	Скорость желатинизации, сек. при			
		130°С	150°С	180°С	200°С
1:10	1:1,5	2009,33	478,7 с.	101,7 с.	45 с.
1:10	1:1,75	935	313,5 с.	73,7 с.	34 с.
1:10	1:2	185,33	69 с.	31 с.	23,7 с.
1:10	1:2,5	168	57с.	28с.	22с.



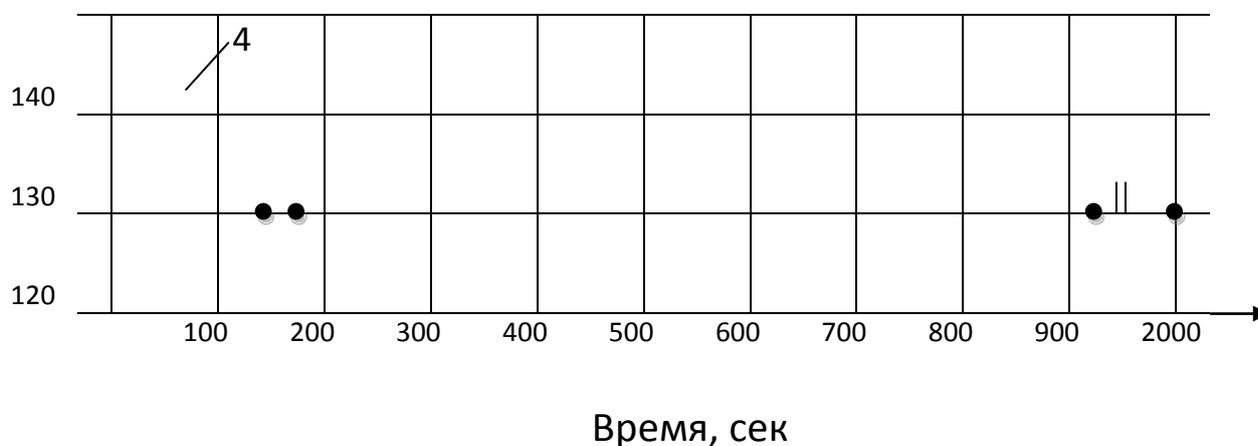


Рис.2 Зависимость скорости желатинизации высокомолекулярных феноло-формальдегидных олигомеров при различных температурах. Олигомеры получены при соотношениях ГПП:ФеС 1:10; Фенолоспирты синтезированы при молярных соотношениях фенол : формальдегид: 1 – 1:1,5; 2 – 1:1,75; 3 – 1:2 и 4 – 1:2,5.

Так если олигомер синтезированный из фенолоспирта (соотношение фенол:формальдегид 1:1,5) при 130 °С желатинизируется за 2009 сек, то олигомер полученный из фенолоспирт (соотношение фенол:формальдегид 1:2) при 130 °С желатинизируется уже за 185 сек. Переход к олигомеру (соотношение фенол:формальдегид 1:2,5) существенно не снижает скорость желатинизации, и этот олигомер желатинизируется при 130 °С за 168 сек. Особое внимание обращает не себя исследование процесса желатинизации олигомеров при 150 °С, так как по стандарту именно это температура и используется для определения скоростей желатинизации традиционных феноло – формальдегидных олигомеров.

При 150 °С высокомолекулярный феноло – формальдегидный олигомер синтезированный из фенолоспирта (соотношение фенол:формальдегид 1:1,5) желатинизируется за 479 сек. По мере повышения молярной доли формальдегида относительно фенола до 1,75; 2 и 2,5 моля скорость желатинизации высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров существенно ускоряется и составляет 314 сек., 69 сек. и 57 сек. соответственно. Как показывает сравнение этих

данных особо существенное ускорение процесса желатинизации наблюдается с высокомолекулярного феноло – формальдегидного олигомера синтезированного из фенолоспирта в котором соотношение фенол:формальдегид составляет 1:2 моль/моль. Этот олигомер при 150 °С желатинизируется уже за 69 сек., что практически очень близко к скоростям желатинизации традиционных феноло – формальдегидных олигомеров. Синтез высокомолекулярного феноло – формальдегидного олигомера из фенолоспирта с соотношением фенол:формальдегид 1:2,5 моль/моль приводит к дальнейшему ускорению процесса желатинизации, и этот олигомер желатинизируется при 150 °С уже за 57 сек.

Повышение температуры желатинизации до 180 и далее до 200 °С приводит к резкому ускорению процесса желатинизации всех олигомеров. Так высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры синтезированные из фенолоспиртов полученных при мольных соотношениях фенол:формальдегид 1:1,5; 1:1,75; 1:2 и 1: 2,5 моль/моль желатинизируются соответственно при 180 °С за 102 сек, 74 сек, 31 сек и 38., а при 200 °С за 45 сек, 34 сек, 24 сек и 22 сек.

Анализ вышеприведенных данных показывает, что, только высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры синтезированные из фенолоспиртов полученных при мольных соотношениях фенол:формальдегид 1:2 и 1: 2,5 моль/моль желатинизируются при 150 °С относительно быстро и могут в некоторой степени отвечать требованиям стандарта для феноло – формальдегидных олигомеров.

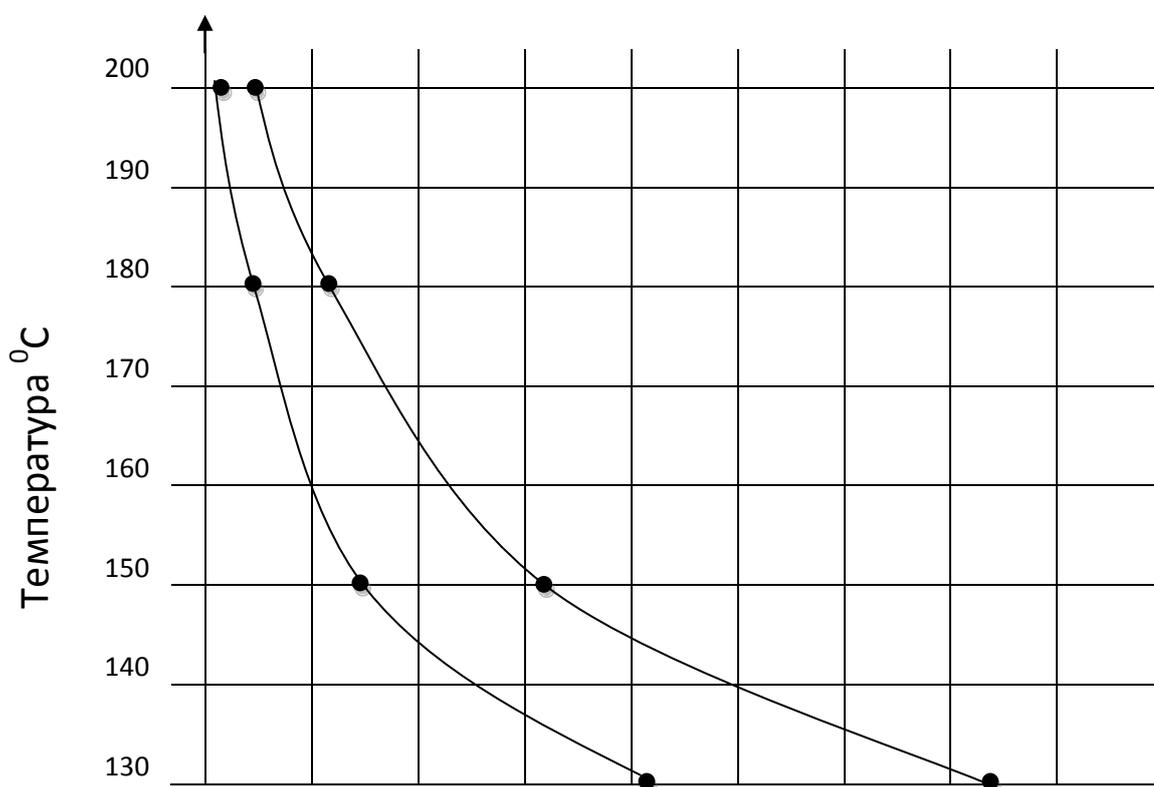
Наряду с этим необходимо отметить, что, и олигомеры синтезированные из фенолоспиртов полученных при соотношениях фенол:формальдегид 1:1,5; 1:1,75 моль/моль необходимо использовать в областях где установлены жесткие санитарно – технические требования.

Поэтому дальнейшие исследования проводили в присутствии 0,5 % отвердителя $ZnCl_2$.

Зависимость скорости гелеобразования (желатинизации) олигомеров синтезированных при соотношении 1:10 моль/моль ГПП:ФеС (Фен:Фор 1:1,5); (Фен:Фор 1:1,75); (Фен:Фор 1:2) и (Фен:Фор 1:2,5). Желатинизацию проводили в присутствии 0,5 % $ZnCl_2$.

Таблица 7

№	Фенол:Формальдегид	130°C	150°C	180°C	200°C
1:10	1:1,5	627,7	220,7	42,34	28
1:10	1:1,75	311,7	125	36	19,7
1:10	1:2	111,14	42,44	20,36	11,42
1:10	1:2,5	104	36	17	10



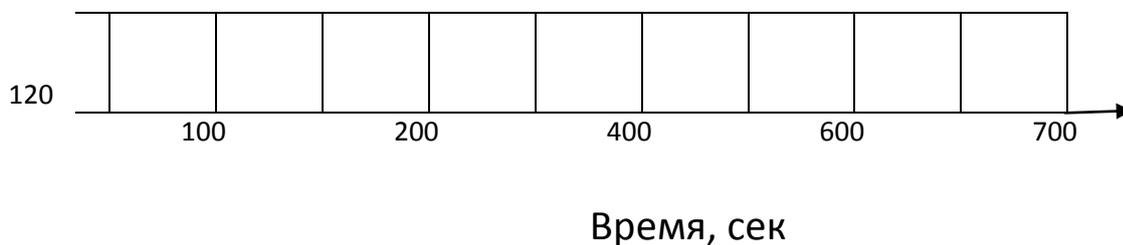
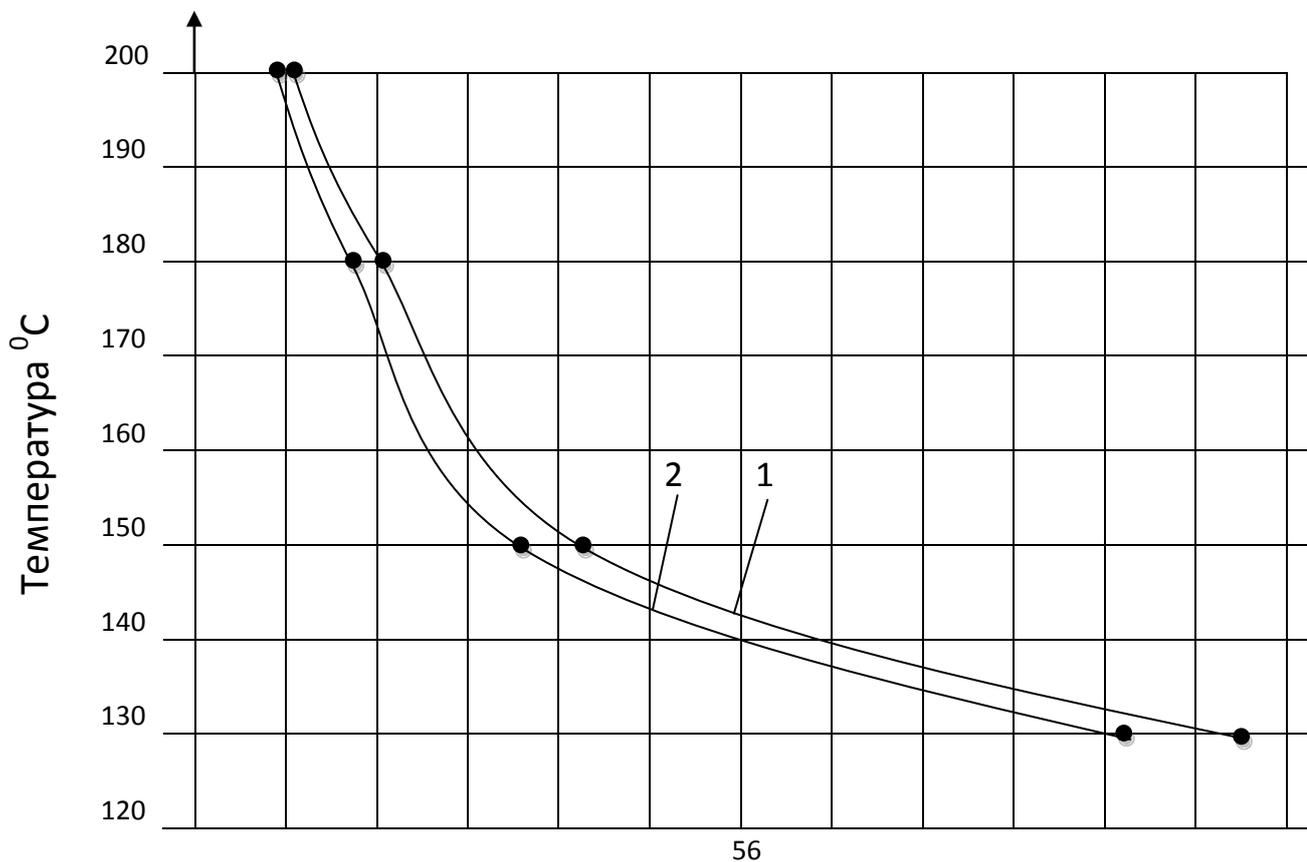


Рис.3. Зависимость скорости желатинизация фенол-формальдегидных олигомеров (с 0,5% отвердителем $ZnCl_2$) от температуры.

Олигомеры синтезированы при молярных соотношениях гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1:10. Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид (1 : 1,5) гидроксилсодержащий олигомер : фенолоспирт: 1:10. Фенолоспирт синтезирован при молярном соотношении фенол : формальдегид (1 : 1,75) .

Результаты определения скорости желатинизации синтезированных олигомеров в присутствии 0,5 % отвердителя $ZnCl_2$ приведены в табл. 3 и рис. 3и 4.



Время, сек

Рис.4 Зависимость скорости желатинизации высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров (с 0,5% отвердителем $ZnCl_2$) при различных температурах. Олигомеры синтезированы при соотношении ГПП:ФеС – 1:10; Фенолоспирт синтезирован при молярных соотношениях фенол : формальдегид;

1 – 1:2; 2 – 1:2,5 моль/моль.

Как видно из данных табл. 3 и рис. 3 высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры синтезированные из фенолоспиртов полученных при соотношения фенол:формальдегид 1:1,5 и 1:1,75 и в присутствии 0,5 % $ZnCl_2$ при 150 °С имеют относительно низкие скорости желатинизации, чем традиционные феноло – формальдегидные олигомеры. Синтезированные олигомеры при 150 °С желатинизируются через 221 и 125 сек. соответственно. Но высокомолекулярные феноло – формальдегидных олигомеры синтезированные из фенолоспиртов полученных при соотношения фенол:формальдегид 1:2 и 1:2,5 моль/моль при 150 °С имеют скорости желатинизации сопоставимые со скоростями желатинизации традиционных феноло – формальдегидных олигомеров. Так эти олигомеры при 150 °С желатинизируются за 42,5 сек. и 36 сек. соответственно.

При температурах 180 и 200 °С все олигомеры без исключения в присутствии 0,5 % $ZnCl_2$ желатинизируются очень быстро имея скорость желатинизации от 10 до 42,5 сек.

Таким образом обобщая результаты проведенных исследований можно отметить, что снижением молекулярной массы полиэфирполиола и увеличением молекулярной массы терморективного составляющего, а также увеличением молярной доли формальдегида относительно фенола при синтезе фенолоспиртов возможно получение высокомолекулярных

феноло – формальдегидных олигомеров обладающих скоростью желатинизации близкой к традиционным феноло- формальдегидным олигомерам. Добавление в состав высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров 0,5 % отвердителя $ZnCl_2$ позволяет резко ускорит процесс желатинизации всех синтезированных олигомеров.

Это позволяет в широких пределах менять скорости желатинизации высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия синтеза высокомолекулярных феноло – формальдегидных олигомеров на основе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов и фенолоспиртов полученных при различных молярных соотношениях фенол:формальдегид.

2. Показано, что с повышением количества терморективного составляющего в структуре высокомолекулярного олигомера, происходит ускорение процесса желатинизации олигомеров.

3. Выявлено, используя при синтезе высокомолекулярного феноло – формальдегидного олигомера фенолоспиртов полученных при соотношениях фенол:формальдегид 1:2 и 1:2,5 возможно разработать высокомолекулярные феноло – формальдегидные олигомеры соответствующие по скорости желатинизации традиционным феноло – формальдегидным олигомерам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **И.А.Каримов** «Мировой финансово –экономический кризис.Пути и методы его решения в условиях узбекистана» Ташкент 2009г

2. **Zhang Rui, Li Wen, Hu Zi-jun, Zhang Zhuo, Gao Nan, Qian Hui-chun, Ling Li-cheng.** Стабильность мезопор в органических аэрогелях, полученных на основе меламина, резольной фенольной смолы и формальдегида, в процессе пиролиза. Xinxing tan cailiao=New Carbon Mater. 2009. 24, № 1, с. 23-27. Библ. 11. Кит.; рез. Англ. РЖХ 10.01-19С.442.

3. **Мачуленко Л.Н. Сергеева А.С. Ночаев А.И. Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В.,** Синтез фенолформальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего дифенола. Пласт массъ.2009,№11-12,с.37-41,1ил .,3табл. Библ.7. Рус. РЖХ 10.09-19С.203

4. **Jadhao Manjusha M., Paliwal L. J., Bhave N. S.** Resin. III Synthesis, characterization and ion-exchange properties of a 2,2'-

dihydroxybiphenyl-formaldehyde copolymer resin. Полимер. III Синтез, характеристика и ионообменные свойства сополимера 2,2-дигидроксиdifенила-формальдегида. J. Appl. Polym. Sci. 2008. 109, №1. с. 508-514, 6 ил., табл. 3. Библ. 24. Англ. РЖХ 10.09-19Т.265.

5. *Li Zhong, Shi Tie-jun, Guo Li-yi.* Синтез и исследование фенольной смолы с высоким выходом угля. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng = Polym Mater. Sci. Technol. 2009. 25, № 1, с. 8-11. . Кит.; Рез. Англ. РЖХ 11.01-19С.237

6. *Застрочина О.Б., Швец Н.И., Петухов В.И., Барботько С.Л.* Новое фенолформальдегидное связующее для пожаробезопасных материалов интерьера пассажирских самолётов тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». Москва, 26-27 июня, 2007. М.: ВИАМ 2007, с 95-96. Рус. РЖХ 08.02-19Т.292.

7. *Oliveira Francieli B., Gardrot Christian, Enjalbal Christiane, Frollini Elisabete, Castellan Alain.* Phenol-furfural resing to elaborate composites reinforced with sisal fibers – molecular analysis of resin and properties of composites. J. Appl. Polym. 2008. 109, №4. с. 2291-2303. Библ. 22. Р. Англ. . РЖХ 10.01-19Т.60

8. *Братичак М. М., Стран Г. М., Астахова О.Т.* Новолачній фенолоформальдегідний олігомер, модифікований гліцидилметакрилатом. Новолачній фенолоформальдегидный олигомер, модифицированный глицидилметакрилатом. Доп. НАНУ. 2013, № 4, с. 104-109. Укр.; рез. рус., англ. РЖХ 2013г 08-19С.571.

9. *Кардаш М.М., Александров Г.В Тюрин И.А.* Ресурсо и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: 1 Международная конференция Российского химического общества имени Л. И: Менделеева, Москва. 29-30 сент., 2009: Сборник тезисов докладов. М.: 58 Современные подходы в решении задач по переработке волокнистых полимерных композитов. РХТУ. 2009, с. 32-33. Рус. РЖХ 10.15-19Т.58.

10. Журавлев Д.А. Фенолформальдегидные олигомеры для теплоизоляционных материалов. Успехи соврем. Естествозн. 2012, № 6, с. 187.рус. РЖХ 13.01-19С.494.

11. Петров А.В., Ковалев В.Б. Получение нового сополимера полифенолметилениполифенилкарбаматов, конденсацией фенола и трет-бутил-N-фенилкарбамата с формальдегидом в присутствии N-толуолсульфокислоты. Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности (АСТИНТЕХ - 2012): Материалы Международной научной конференции, Астрахань. 10-13 мая, 2012. Секц. "Новые приборы и аппаратные комплексы, "Современные материалы и технологии их создания". Астрахань. 2012, с. 98-99. Библ. 1. Рус. РЖХ 01-19С.633.

12. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Черезова Е.Н. Модификация фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины и изучение их клеящей способности. Вестн. Казан, технол. ун-та. 2010, № 8. с. 440-444. Рус. РЖХ 11. 01-19Ф.19.

13. Zhao Yong, Yan Ning, Feng Martin. Characterization of phenol-formaldehyde resins derived from liquefied lodgepole pine Int. Свойства феноло-формальдегидных смол, синтезированных с использованием продуктов сжижения коры красной сосны. J. Adhes. 2010. 30, №8, с. 689-695. Англ РЖХ 11.10-19Т.292

14. Yin yonggang, Ren Rui, Liu Chunling, Dong Wensheng. Синтез и исследование отверждения термопластичной фенольной смолы с высоким содержанием ортозвеньев. Gaofenzi cailiao kexue yu gongcheng = Polym Mater. Sci. Technol. Eng. 2012. 28, № 4, с. 9-13. Библ. 8. Кит.; рез. англ.РЖХ 13.01-19С.495.

15. Kassebi Foroozan, Mammadov Bakhtiar, Mhammadian-Gezaz Somayyeh. Preparation, acid curing, and thermal stability of various formulated phenolic resole resins: unfilled and nanocomposites. Получение, кислотное отверждение и термостабильность различных резольных фенольных смол:

ненаполненные смолы и наноккомпозиты. *Int. J. Polym. Mater.* 2012. 61. № 5, с. 323-340. Англ. РЖХ 13.06-19Т.156.

16. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Петровский П.В. Синтез фенол-формальдегидных сополимеров на основе фталидсодержащего монофенола. *пласт. Массы.* 2011, №4, с. 16-20. Библ. 10. Рус.; рез. англ. РЖХ 11.09-19С.430.

17. Мачуленко Л. Н., Шитиков В.К., Нечаев А. И., Донецкая С.А., Комарова Л. И., Салазкин С.Н. Синтез и свойства фенолформальдегидных фталидсодержащих новолаков. *пласт, массы.* 2013, № 9, с. 18-21. Библ. 8. Рус.; рез. англ РЖХ 14.08-19Т.14.

18. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. Синтез и свойства фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталимидинсодержащего бисфенола. *Пласт. Массы.* 2011, № 6, с.24-27. библ. 6. Рус.; рез. Англ. РЖХ 11.12-19С.573.

19. Xie Jian-jun, Zeng Nian, Li Na, Xiao Miao, Rao Xiao-bo, Wu Yi-Qiang. Получение феноло-формальдегидных смол с высоким содержанием орто-метилольных групп и их свойства как адгезивов. *Xiangtan daxue ziran kexue xuebao = Natur. Sci. J. Xiangtan Univ.* 2012. 34, № 2, с. 66-69. Библ. 16. Кит.; рез. Англ. РЖХ 13.05-19С.483.

20. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Комарова Л.И. Синтез и термические свойства новых фенолформальдегидных сополимеров на основе смесей фенола и фталидсодержащего анизола. *Пласт. Массы.* 2012, № 9, с.21-28. Рус.; рез. Англ. РЖХ 13.05-19С.484.

21. Ji Chunnuan, Shi Jingxi, Sun Changmei, Qu Rongjun, Wang Chunhua, Sun Yanzhi. Синтез гранул сшитых фенольных смол суспензионной поликонденсацией 2-феноксэтанол с формальдегидом и их свойства. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. 117, № 1, с. 216-221. Англ. РЖХ 11.03-19С.561.

22. Liu Tao, Zeng Liming. Развитие исследований в области модифицированных фенольных смол, используемых для получения

фрикционных материалов. Suliao keji=Plast. Sci. and technol. 2008. 36, №12, с. 84-89. Библ. 23. Кит.; рез, англ. РЖХ 10.05-19Т.17.

23. Kalia Sushee, Kaith B. S. Использование льняных волокон, модифицированных прививкой полиметилметакрилата, как армирующего материала для повышения свойств композитов на основе фенолоформальдегидной смолы. Int. J. Polym. Anal. And Charact. 2008. 13, № 5, с. 341-352. Англ. РЖХ 10.05-19Т.71.

24. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Трофимов А.Н. Суриков П. В., Куклин А. С. Исследование процесса пропитки базальтового волокнистого наполнителя фенолоформальдегидным связующим. Пласт. Массы. 2009, №5-6, с. 32-36, [паг.1]. Библ. 6. Рус.; рез. англ. РЖХ 10.05-19Т.73.

25. Liu Yuhong, Jing Xingli. Смешиваемость, морфология и термические свойства модифицированных гиперразветвленными полиборатами фенольных смол. J. Polym. Sci. B. 2008. 46, №19, с. 2012-2021, 5 ил., табл. 2. Библ. 24. Англ. РЖХ 10.06-19С.73

26. Mu You-bing, Wang Chun-peng, Zhao Lin-wu, Chu Fu-xiang. Исследование композитных клеев с низким содержанием свободного формальдегида на основе гидроксиметилированного лигносульфоната и фенолоформальдегидных смол. Lionchan huaxue yu yongye=Chem. And Ind. Forest Prod. 2009. 29, № 3, с. 38-42. Кит.; рез. Англ. РЖХ 10.06-19Т163.

27. . Mustata Fanica, Bicu Ioan. Hydroxyesters of resin acids modified with o-cresol / p-nonylphenol/ formaldehyde resins. Гидроксиэфиры полимеров с кислотными группами, модифицированные о-крезол-п-нонилфенолформальдегидными смолами. Polimery. 2009. 54. № 9. С. 627-631. Англ.; рез. Пол РЖХ 10.06-19Т.244

28. Su Feng-Hua, Zhang Zhang, Zhao-Zhu. Friction and wear behavior of glass fabric/phenolic resin composites with surfacemodified glass fabric. Трение и износостойкость композитов на основе фенольных смол и поверхностно модифицированных стеклянных волокон. J. Appl. Polym. Sci. 2009. 112. №2, с. 594-601. Библ. 21. Англ. РЖХ 10.21-19Т.38

29. Wang Jigang, Jiang Nan, Jiang Haiyun. Effect of the evolution of phenol-formaldehyde resin on the high-temperature bonding. Влияние усовершенствования высокотемпературных фенолформальдегидных клеев на образование связей. *Inl. J.Adhes.* 2009. 29, №7, с. 718-723. Англ. РЖХ 10.23-19Т.148

30. Wu Dong-yi, Liu jian-ming, Исследование модифицированной наночастицами X-цеолита фенольной смолы. *Wuhan ligong daxue xuebao =J. Wuhan Univ. Technol.* 2009. 31, № 16, с. 12-14. Кит.; Рез. Англ. РЖХ 11.01-19С.250

31. Забелкин С. А., Грачев А. Н., Башикиров В. Н., Черезова Е. Н., Модификация фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины и изучение их клеящей способности. *Вестн. Казан. тезнол ун-та.* 2010, № 8, с. 440-444. Рус. РЖХ 11.01-19Ф.19

32. Левкина Н. Л., Кононенко С. Г., Артеменко С. Е. Синтез модифицированных фенолоформальдегидных олигомеров при поликонденсационном наполнении магнитопластов. Олигомеры -2009: Тезисы докладов 10 Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент., 2009. Волгоград: ВолгГТУ. 2009. с, 80. Рус. РЖХ 11.02-19С.560.

33. Цахилова Е.С., Криворотова А.И., Модификация фенолформальдегидных смол экстрактивными веществами древесины. *молодежь и наука: реальность и будущее: Материалы 3 Международной научно-практической конференции, Невинномысск, 2010. Т. 5. Естественные и прикладные науки. Невинномысск: НИЭУП.* 2010, с. 314-315. Рус. РЖХ 11.11-19Т. 258.

34. Natali Maurizio, Monti Marco, Kenny Jose, Torre Luigi. Synthesis and thermal characterization of phenolic resin/silica nanocomposites prepared with high shear rate-mixing technique. Получение нанокпозиционных материалов фенольная смол/диоксид кремния смешением при высоких скоростях сдвига и термические свойства наноматериалов. *J. appl. Polym. Sci.* 2011. 120, №5, с. 2632-2640. Англ. РЖХ 12.04-19Т.16

35. Ведяшкина Д.А., Охотина Н.А., Синтез и исследование алкилфенолформальдегидных смол, полученных на основе смесей моноалкилфенолов. проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакции: Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. Казань, 10-12 нояб., 2010. Казань: КГТУ. 2010. с. 45. Рус. РЖХ 12.01-19У.44

36. Yao Guanxin, Hau Mingshen, Gao Dong, Liu Xingbao. Использование модифицированной фенольной смолы и наночастиц оксида алюминия при изготовлении фрикционных материалов для тормозной системы автомобиля. Jiangsu daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. Jiangsu Univ. Natur. Sci.2012.33.№3,с.333-337.Кит.резангл. РЖХ 13.03-19Т.167.

37. Miao Sen, Yu Ruo-bing, Jiao Zheng. Влияние фосфорной кислоты на карбонизацию водорастворимых фенолформальдегидных смол. Shanghai daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. Shanghai Univ. Natur. Sci. 2010.16, №5, с. 508-512. Библ. 16. Кит.; рез. англ. РЖХ. 11.12-19С.902.

38. Застрогина О.Б. Швец Н. И. Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие для нового поколения материалов интерьера. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный научно-технический сборник (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.2012,с. 265-272. Рус. РЖХ 13.02-19Т.97.

39. Lee Wen-Jau, Kang Chen-Ling, Chang Kuo-Chun, Chen Yi-Chun. Synthesis and properties of resol-type phenol-formaldehyde resins prepared from H₂SO₄ and HCl-catalyzed phenol-liquified Cryptomeria japonica wood. Свойства фенолформальдегидных смол резольного типа, получаемых с использованием сжиженной фенолом древесины японского кедра (Cryptomeria japonica) в присутствии серной и соляной кислот в качестве катализатора. Holzforschung. 2012. 66, № 1, с. 67-72. Англ. РЖХ 13.04-19Т.11.

40. Zhi-wu, Li Ning-jun, Zhou Pei, Zhang Zhen-yun. Отбор добавок для фенольной смолы, используемой в качестве сшивающего агента НМРА. He Dangdai huagong=Contemp. Chem. Ind.2011.40,№8,с.787-788,791,Библ.6Кит.: рез.англ. РЖХ 13.04-19Т.12.

41. Dukarska Dorota, Lecka Janina, Zajdler Magdalena. The influence of adding of TiO_2 and $CaCO_3$ to phenolic resin upon the colour of glue line and properties of water-resistant plywood. Влияние добавок TiO_2 и $CaCO_3$ в фенолформальдегидный клей на цвет клеевой прослойки и водостойкость фанеры. Ann. Warsaw Univ. Life Sci. Forest. And Wood Technol. 2010, № 71, с. 157-161, 5 табл. Библ. 7. Англ. ; рез. пол. РЖХ 13.05-19Т.268.

42. Lee W.-J., Chang K.-C., Tseng I.-M., Properties of phenol-formaldehyde resins prepared from phenol-liquefied lignin. Свойства фенолформальдегидных смол, синтезированных из лигнина, сжиженного фенолом. J. Appl. Polym. Sci. 2012. 124, № 6, с. 4782-4788. англ. РЖХ 13.07-19Ф.49

43. Sahaf Amir, Englund Karl, Laborie Marie-Pierre G. Tack and shear strength of hybrid adhesive systems made of phenol-formaldehyde, dextrin and fish glue, and acrylic pressuresensitive adhesive. Адгезия и прочность при сдвиге гибридных клеевых композиции, содержащих фенолформальдегидную смолу и декстрин, рыбий клей или акриловый чувствительный к давлению клей. Holzforschung. 2012.66, №1, с. 73-78. Англ. РЖХ 12.08-19Т.311.

44. Жиньу В., Тетар С., Пон и Молль О. Фенольная смола, способ получения, аппретирующий состав для минеральных волокон и полученные продукты: Пат. 2441032 Россия, МПК C08G 14/06 (2006.01).СЭН-ГОБЭН ИЗОБЕР, №2009117442/04: Заявл. 11.10.2007. Опбл. 27.01.2012.Рус. РЖХ 12.08-19Ф.235П.

45. Suberlyak O. V., Krasinskyi V. V., Shapoval I.M., Hrytsenko O. M. Influence of the mechanism and parameters of hardening of modified novolac phenol-formaldehyde resins on the physicomechanical properties of the

composite. Влияния механизма и параметров отверждения модифицированных фенолформальдегидных смол на физико-механические свойства композиции на их основе. Mater. Sci. 2011.46, №5, с, 669-678. Англ. РЖХ 12.06-19Т.337.

46. Liu Qiang, Liu Wei, Zhou Chun-hua, Feng Ying. Получение и свойства фенолмочевиноформальдегидного пенопласта. Jinan daxue ban= J. Jinan Univ. Sci. and Technol. 2011.25, №2, с. 162-166. Библ.13. Кит. рез. англ. РЖХ 12.03-19Т.299.

47. Тимофеева Е.С., Шкодич В.Ф. Процессы структурообразования в фенолоформальдегидных олигомерах под действием наночастиц детонационных алмазов. Проведение научных исследований в области синтеза, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций. Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Казань, 10-12 нояб., 2010, с.184. Библ.1. Рус. РЖХ 12.05-19Т.357.

48. Андросук А.А., Ленский М.А., Белоусов А.М. Взаимодействие полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты с эпоксидной смолой. Пласт.массы.2009.№ 9-10.с 22-25 [наг.2]. Библ. 6. Рус.; рез.англ. РЖХ 10.08-19Т.59

49. Li Dongjie, Lu Jun, Wang Yuxing. Поверхностная модификация композитных пластин типа графит/ фенольный полимер вспененным графитом для топливного элемента на протонообменной мембране. Huagong xuebao= J. Chem. Ind. And Eng (China). 2008. 59 №9, с. 2356-2360. Кит.; рез. англ. РЖХ 10.09-19Т.232.

50. Zhang Wen-Fa, Liu Chun-Ling, Ying Yong-Gang, Dong Wen-Sheng. The preparation and characterization of boron-containing phenolic fibers. Получение и свойства борсодержащего фенольного волокна. Mater. Chem. and Phys. 2010. 121. №1-2, с. 89-94. Англ. РЖХ 10.23-19Ф.82

51. Tatara R.A., Suraraparaju S., Rosentrater K.A . Compression molding of phenolic resin and corn-based DDGS blends. Прямое прессование смесей

фенольной смолы и высушенных гранул отходов кукурузы *J. Polym. and Environ.* 2007. 15, №2, с. 1-2. Англ. РЖХ 10.23-19Т.100.

52. Швец Н.И., Застрогина О.Б., Петухов В.И., Алексаин В.М., Барботько С.Л. Разработка новых фенолоформальдегидных связующих пониженной горючести. *Олигомеры-2009: Тезисы докладов 10 Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент., 2009.* Волгоград: ВолгГТУ. 2009, с. 224. Рус. РЖХ 11.01-19Т.34.

53. Шишлов О.Ф., Мороченкова В. И., Ковалев А.А., Трошин Д. П., Глухих В. В. Исследование возможности частичной замены синтетического фенола карданолом при производстве смолы СФЖ-3014. *Деревообрабатывающий промышленность, 2010, № 3, с.20-22. Библ. 6. Рус. РЖХ 11.01-19Т.154.*

54. Shen Mingxia, Zhang Junsheng, Chen Qingmin. Исследование абсорбции влаги и адгезии пленок на основе п-алкилфенолрезорцинформальдегидных смол и латексного каучука. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. 113, № 6, с. 3550-3556. Библ. 25. Англ. РЖХ 11.01-19Т.162.

55. Борисова И.А., Стрельников В.Н., Анциферов В.Н., Исследование свойств пористого углерода на основе фенолформальдегидной смолы с углеводами. *Ж. прикл. Химии 2010.83, №8, с. 1279-1283. Библ. 13. Рус. РЖХ 11.01-19Т.24.*

56. Караев С.Ф., Билалов Я.М., Наубоева Т.М., Талыбов Г.М., Нуриева .Г. Полимерные покрытия на основе фенолоформальдегидных олигомеров модифицированных пропаргилловыми бромэфирами. *Физикохимия поверхности и защита матер.* 2010. 46. №4, с. 393-397. Рус. РЖХ 10.24-19У.73

57. Yu Jianying, He Jia, Ya Chongqing. Preparation of phenolik resin/organized expanded vermiculite nanocomposite and its application in brake pad. Получение нанокмпозитов, содержащих фенольную смолу и ориентированный вспененный вермикулит, и использование наноматериалов для изготовления тормозных колодок. *J. Appl. Polim.*

58. Yang L., Liu H., Zhang D., Deng C., Chen M., Chen H. Приготовление и свойства композитного материала из огарка бамбука и фенольной смолы. Fuhe cailiao хуебао = Acta mater, compos. Sin.2011. 28, № 2, с.70-76 Кит.; рез.англ. РЖХ 12.04-19Ф.49

59. Zhang Wei, Zhuang Xiao-wei, Zu Yu-zhi, Chu Fu-xiang, Wang Chun-peng. Исследование влияния соотношения формальдегида и фенола на свойства вспениваемых фенольных смол. Yingyong huagong = appl. Chem. Ind. 2010.39, № 7, с. 970-974. Библ. 9. Кит.; рез. Англ. РЖХ 11.10-19Т.280.

60. Bureš R., Kollár P., Fáberová M., Füzér J. Microstructure and properties of Fe/phenolformaldehyde resin composites. Микроструктура и свойства композитов Fe/фенолформальдегидная смол. Powder Met. Progr. 2011. 11, № 3-4, с. 306-312. Библ. 8. англ. РЖХ 12.11-19Т.297.

61. Fei Guoxia, Wang Qi, Liu Yuan. Synthesis of novolac-based char former: Silicon-containing phenolic resin and its synergistic action with magnesium hydroxide in polyamide-6. Синтез агента, способствующего образования угля при разложении полимеров на основе новолачной смолы: кремнийсодержащая фенольная смола и ее синергическое действие с гидроксидом магния в полиамиде 6. Fire and Mater. 2010. 34. № 8, с. 407-419. англ. РЖХ 11.10-19С.485.

62. Szczurek A., Jurewicz K., Amaral-Labat G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Structure and electrochemical capacitance of carbon cryogels derived from phenol-formaldehyde resins. Структура и электролитическая емкость криогелей углерода на основе фенолформальдегидных смол. Carbon. 2010. 48, № 13, с. 3874-3883. англ. РЖХ 11.09-19С.72.

63. Liu Yunchuan, Wei Liping, Zheng Huibao, Meng Xiangyan, Zhou Yanping, Wang Xuerong. Анализ влияющих факторов при тестировании обугливания фенолформальдегидных смолы. Ceshi jishu хуебао=J. Test and

Meas. Technol. 2010. 24, № 2, с. 95-98. Библ. 10. Кит.; рез. Англ. РЖХ 11.12-19С.239.

64. Сущенко Н.В., Устинова Т.П., Варюхин В.В. Модифицированные фенолоформальдегидные катиониты. современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения чл. Корр. АН СССР Сагида Рауфовича Рафикова, Уфа, 31 мая 2 июня 2012. Уфа. 2012, с. 159-160. Рус. РЖХ 13.03-19Т.590.

65. Ravikumar N.L., Kar Kamal K., Pandya C., Sathiyamoorthy D. Fullerenes, Numerical simulation of the degradation behavior of the phenolic resin matrix during the production of carbon/ carbon composites. Численное моделирование деградации матрицы фенольной смолы при получении углерод - углеродных композитов. Nanotubes and Carbon Nanostruct. 2011. 19, № 5, с. 353-372. англ. РЖХ 13.03-19Т.300.

66. Zhou Dapeng , Liu Dan, Wang Hongmei, Lian Yuan, Luo You. Nonisothermal curing behaviors of novolac-type phenolic resins of varied ortho to para ratios. Неизотермическое отверждение наволачных фенольных смол при различных орто/пара отношениях. Polym.-Plast. Technol. and Eng. 2011. 50 № 10, с. 983-989. англ. РЖХ 13.05-19С.218.

67. Jin Gu-yin, Xie Zhi-yong, Huang Qi-zhong. Влияние содержания обуглившейся фенолоформальдегидной смолы на структуру и свойства копировальной бумаги Tansu jishu=Carbon Techn. 2011. 30, №1, с. 19-23. Библ. 10. Кит.; рез. англ. РЖХ 12.07-19Т.455.

68. Wang Haiqing, Wu Xingyang, Liu Xujun, Cong Peihong. Application study of a modified phenolic resin as binder for hybrid fibers reinforced brake pad for railroad passenger-coach braking. Исследование возможности применения модифицированной фенольной в качестве связующего для усиленных гибридным волокном тормозных подушек железнодорожных пассажирских вагонов. J. Macromol. Sci. A. 2011. 48, №4, с. 261-270. Англ. РЖХ 12.07-19Т.468.

69. Никонов С. Ю., Никонов А.С. Двухкомпонентный клей на основе фенолформальдегидной смолы. Пат. 2447118 Россия, МПК С09J 161/14(1006.01). № 2010139111/05: Заявл. 23.09.2010; Опубл. 10.04.2012. Рус. РЖХ 12.08-19Т.306П.

70. Zheng Zhoujun, Gao Qiuming. Hierarchical porous carbons prepared by an easy one-step carbonization and activation of phenol-formaldehyde resins with high performance for supercapacitors. Иерархический пористый углерод, приготовленный в одностадийном процессе карбонизации и активации фенолформальдегидной смолы с высокими характеристиками, для суперконденсатора. J. power Sources. 2011. 196, №3, с. 1615-1619. Англ. РЖХ 12.07-19Т.464.

71. Simitzis J., Zoumpoulakis L., Soulis S., Triantou D., Pinaka Ch Electrical conductivity and mechanical strength of composites consisting of phenolic resin, carbon fibers, and metal particles. Электропроводность и механическая прочность композитов, состоящих из фенольной смолы, углеродных волокон и металлических частиц. J. Appl. Polym. Sci. 2011. 121, № 4, с. 1890-1900. Англ. РЖХ 12.07-19Т.406.

72. Wood David C., Hazell Paul J., Appleby-Thomas Gareth J., Barnes Nick R. Shock behaviour of a phenolic resin. Ударопрочность фенольных смол. J. Mater. Sci. 2011. 46, №18. С. 5991-5999. Англ. РЖХ 12.05-19Т.393.

73. Торопцева А. М. Бесгородская К.В .Бондеренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений . Л.: Химия .1989.

74. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., Химия, 1998. 231 с.

75. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3 изд., перераб. М., Химия, 1978. 544 с.