

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему **Разработка технологии получения модифицированных
фенолформальдегидных смол**

Студент

М.В. Гнедков

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

программы

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

кафедрой

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Фенолформальдегидные смолы	6
1.1.1 Мономеры для синтеза фенолформальдегидных смол	7
1.1.2 Типы фенолформальдегидных смол	8
1.1.3 Механизм и катализаторы процесса	11
1.2 Карбамидоформальдегидные смолы	18
1.3 Направления модификации поликонденсационных полимеров	26
1.3.1 Модифицирование лигнином	26
1.3.2 Модифицирование борной кислотой	29
1.3.3 Модифицирование целлюлозным волокном	31
1.4 Патентный поиск	33
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1 Синтез не модифицированной смолы	37
2.2 Синтез модифицированных формальдегидных смол	39
2.3 Методики аналитического контроля	59
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	62
ГЛАВА 4. РАССЧЕТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	65
4.1 Расчет материального баланса на 1 тонну смолы	65
4.2 Расчет материального баланса на стандартный реактор	67
4.3 Расчет энергетического баланса	69
4.4 Описание технологического процесса	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	74

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Деревообрабатывающая промышленность, в настоящее время, является одним из наиболее эффективных и рациональных направлений ресурсосбережения и комплексного использования древесного сырья.

Рациональное использование древесины невозможно представить без применения синтетических смол и клеев, на основе которых производятся все основные виды древесных композиционных материалов.

Одним из эффективных направлений получения клеев и связующих с заданными свойствами является модификация фенолформальдегидных смол.

Фенолформальдегидная смола обладает несколькими преимуществами: легкодоступные сырьевые материалы (например, фенол может быть получен из нефти), дешевизну, простой производственный процесс, отличные механические свойства, устойчивость к атмосферным воздействиям, огнестойкость.

Модифицирование фенолформальдегидных смол позволяет увеличить их пластичность, биостойкость, скорость и степень отверждения при условии образования прочного полимера пространственной структуры. Применение модифицированных клеев позволяет придать клееному материалу новый комплекс свойств.

Таким образом, разработка технологии получения модифицированных фенолформальдегидных смол является актуальным научным направлением.

Цель магистерской диссертации.

Цель работы – синтезировать фенолформальдегидную смолу, получить модифицированную фенолформальдегидную смолу и предложить технологическую схему её синтеза.

Задачи магистерской диссертации.

1. Провести литературный обзор по выбранной теме исследования.
2. Синтезировать фенолформальдегидную смолу.
3. Модифицировать фенолформальдегидную смолу различного рода модификаторами.
4. Исследовать характеристики полученных смол.
5. Рассчитать материальный баланс для базовой рецептуры фенолформальдегидных смол и рецептуры модифицированной патокой.
6. Разработать технологическую схему синтеза фенолформальдегидных смол.

Предмет исследования.

Предметом исследования в данной работе является способ синтеза фенолформальдегидной смолы и модифицированных фенолформальдегидных смол.

Объект исследования.

Объектом исследования, в соответствии с целью магистерской диссертации, является фенолформальдегидная смолы резольного типа.

Научная новизна.

Впервые синтезирован ряд модифицированных фенолформальдегидных смол резольного типа данной рецептуры.

Практическая значимость.

Разработана промышленная методика синтеза фенолформальдегидной смолы резольного типа.

Разработана методика получения модифицированных резольных фенолформальдегидных смол. Определены оптимальные условия синтеза и характеристики полученных смол.

Основные положения работы, выносимые на защиту.

- условия получения резольной модифицированной фенолформальдегидной смолы конкретной рецептуры;
- способ получения резольных модифицированных фенолформальдегидных смол;
- характеристики полученных модифицированных смол
- технологическая схема синтеза фенолформальдегидных смол.

Апробация результатов диссертации:

Основные результаты магистерской диссертации представлялись на конкурсе «Молодой ученый Тольятти», г. Тольятти, 2018 год.

Опубликованность результатов.

По результатам работы магистерской диссертации опубликована 1 статья в сборнике статей международной исследовательской организации "Cognitio" по материалам XXXXIV международной научно-практической конференции: «Актуальные проблемы науки XXI века».

Гнедков М.В., Глухов П.А. Разработка способ получения модифицированных фенолформальдегидных смол. – М.: Международная исследовательская организация "Cognitio", 2019. – 49-52с.

Объем работы.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы.

Работа изложена на 77 страницах, содержит 19 рисунков, 31 таблицу, списка литературных источников из 33 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Фенолформальдегидные смолы

Терморезистивными смолами называются полимеры, которые при нагревании необратимо изменяются в твердые жесткие и неплавные материалы. Важным примером таких полимеров являются фенолформальдегидные смолы.

Фенолформальдегидная смола была первой синтетической смолой, которая произведена промышленно, и теперь она используется более 100 лет. Фенолформальдегидная смола обладает многими превосходными свойствами, такими как термостабильность, высокий выход полукокса, высокая твердость, огнестойкость, формуемость. Поэтому фенолформальдегидная смола незаменима при производстве фанеры, древесноволокнистых плит, клеящих веществ и покрытий, литейных и формовочных смесей, композиционных материалов клеев, лаков, а также в таких сферах, как автомобилестроение, вычислительная техника, авиакосмическая промышленность.

Вода, используемая в качестве растворителя, делает эти реакции недорогими, безвредными и трудно воспламеняющимися. Такие реакции также отвечают экономическим и экологическим требованиям, поэтому они обладают значительным потенциалом для применения. Многочисленные исследования показали, что обработка древесных материалов водорастворимой, низкомолекулярной фенолформальдегидной смолой, очевидно, улучшает их устойчивость к биологическому износу и фиксации деформации сжатия. Таким образом, обработка фенолформальдегидной смолой является важным полезным улучшением древесины. [1]

1.1.1 Мономеры для синтеза фенолформальдегидных смол

Производные фенола, которые подходят для синтеза фенолформальдегидных смол, перечислены в таблице 1.1.

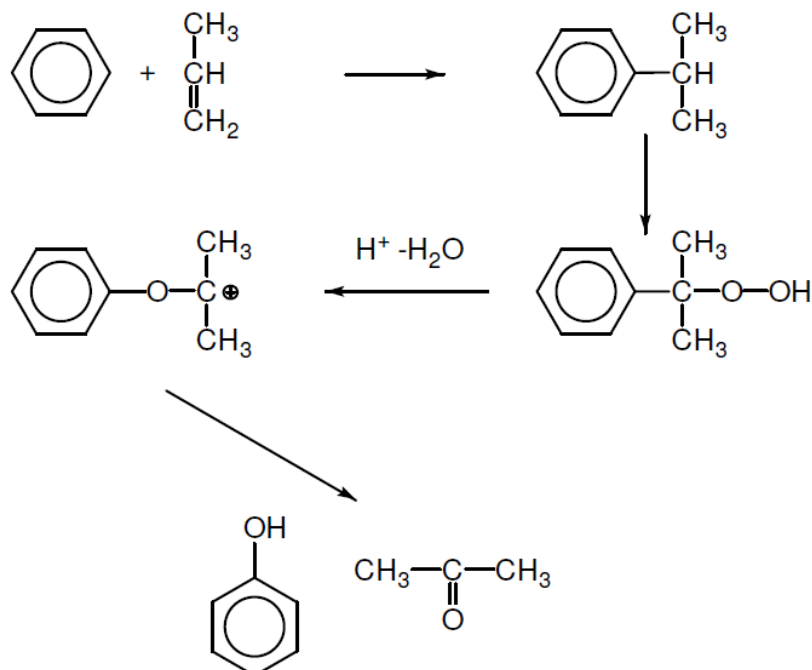
Таблица 1.1 – Производные фенола для синтеза фенолформальдегидных смол

1. Фенол
2. 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан (Бисфенол А)
3. 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-бутан (Бисфенол Б)
4. Бис-(4-гидроксифенил)-метан (Бисфенол Ф)
5. Резорцин

Перекисное окисление кумола является предпочтительным путем получения фенола, на его долю приходится более 90% мирового производства. Процесс состоит из двух стадий:

1. Жидкофазное окисление кумола до гидропероксида кумола
2. Разложение концентрированного гидропероксида кумола на фенол и ацетон.

Рисунок 1.1 – Синтез получения фенола из кумола



Основное использование фенола в качестве исходного сырья – получение фенольных смол, бисфенола А и капролактама. Он также

используется в производстве многих продуктов, включая изоляционные материалы, клеи, лаки, краски, резину, чернила, красители, осветительные газы, духи, мыло и игрушки. [2]

Производные формальдегида, которые подходят для синтеза фенолформальдегидных смол, перечислены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Производные формальдегида для синтеза фенольных смол

1. Альдегид
2. Формальдегид
3. Параформальдегид
4. Масляный альдегид

Формальдегид – это бесцветный, легко воспламеняющийся газ, который производится в виде 30-50% водных растворов. Формальдегид является основным промышленным химическим веществом и используется преимущественно при синтезе смол. Около 6% его использования связано с производством удобрений. Формальдегид находит применение в различных отраслях промышленности, включая медицинскую, косметическую, пищевую, каучуковую, металлургическую, деревообрабатывающую, нефтяную и сельскохозяйственную отрасли. [3]

1.1.2 Типы фенолформальдегидных смол

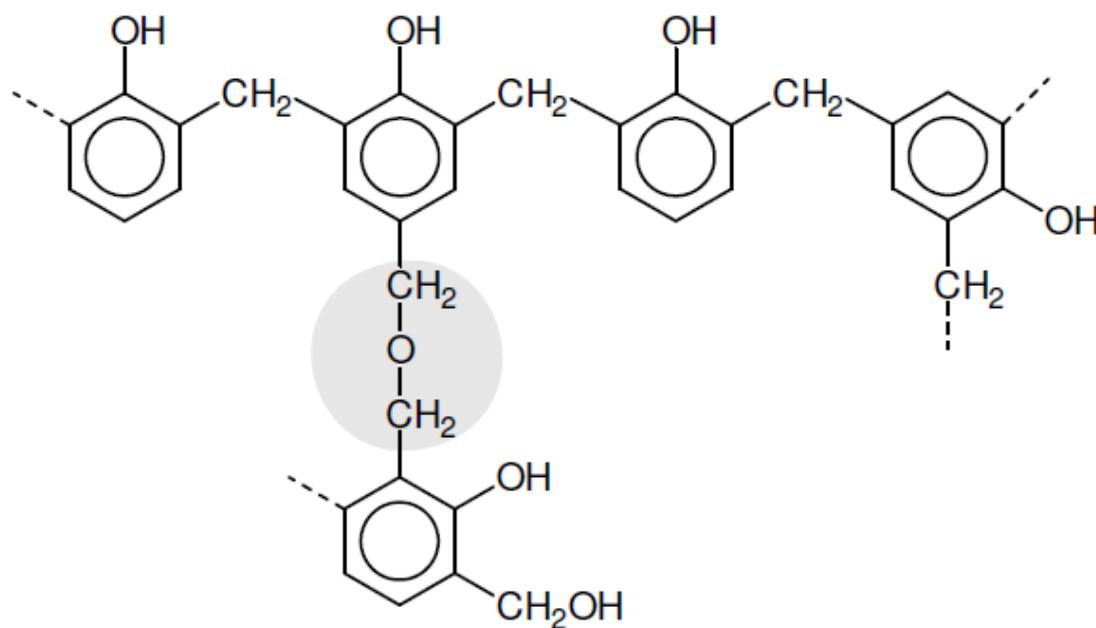
Фенольные смолы делятся на два типа:

- Резольные смолы
- Новолачные смолы

Резольные смолы представляют собой одностадийные смолы, получающиеся из фенола, молярного избытка формальдегида и щелочного катализатора. Реакцией получения резольных смол управляют для того, чтобы создать несшитую смолу, которая отверждается под воздействием

тепла без дополнительных катализаторов с образованием трехмерного сшитого нерастворимого инфузионного полимера. Резольные смолы не требуют дополнительных отвердителей. Они могут быть отверждены с помощью реактивного тепла. Однако они имеют низкий срок годности.

Рисунок 1.2 – Структура резольной смолы



Фенольные резольные смолы обычно получают конденсационной полимеризацией фенола и формальдегида в присутствии щелочного катализатора при температуре от 40 до 100 ° С. Если бы использовался кислотный катализатор, происходило бы неконтролируемое скручивание во время приготовления полимера. С другой стороны, в принципе, отверждение резольного полимера может быть достигнуто путем подкисления.

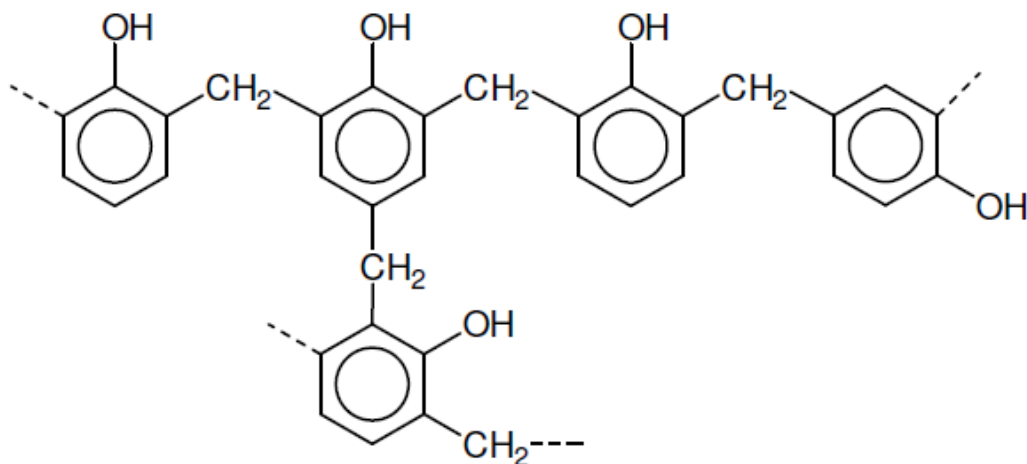
Из-за низкого выхода конденсации фенола и формальдегида в нормальных условиях реакции типичная резольная смола содержит высокий процент свободных мономеров фенола и формальдегида. Эти свободные мономеры являются летучими и высокотоксичными. Снижение уровня свободных мономеров в таких смолах уменьшает их выбросы в окружающую среду во время процессов пропитки древесины.

Резол относится к фенольным смолам, которые содержат высокую реакционную способность, в отличие от отвержденных смол. На этой стадии продукт полностью растворим в одном или нескольких обычных растворителях, таких как спирты и кетоны, и плавкий при температуре менее 150 ° С. [2, 4]

Новолачные смолы представляют собой двухстадийные смолы, получающиеся из формальдегида, молярного избытка фенола и кислотного катализатора. Новолачные смолы используются, например, в резиновых заготовках, которые служат для производства ремней, камер и шин.

Эти смолы могут усиливать резиновые препараты, обеспечивая твердость и высокий модуль с низкой деформацией после отверждения. Усиление объясняется образованием трехмерной сети внутри резины при отверждении. Однородное низковольтное облучение улучшает ударную вязкость термопластичных фенольных полимеров новолачного типа, армированных углеродными волокнами [5].

Рисунок 1.3 – Структура новолачной смолы



Фенолформальдегидную новолачную смолу с низкой концентрацией свободного фенола можно приготовить путем отделения остаточного фенола от расплавленной новолачной смолы и замены по меньшей мере части фенола растворителем, обладающим летучестью, равной или меньшей, чем у

фенола. Такие модифицированные новолачные смолы подходят для производства формованных песков с полимерным покрытием, для формования оболочек и песчаных сердечников, а также для производства пропантов с полимерным покрытием для использования в операциях по добыче нефти и газа. [6]

1.1.3 Механизм и катализаторы процесса

Фенольные смолы представляют собой термореактивные смолы, образующиеся в результате конденсации фенола с альдегидом, где вода образуется в качестве побочного продукта, которая играет важную роль в кинетике отверждения. На начальных стадиях отверждения вода действует как разбавитель и замедляет отверждение. При более высоких конверсиях вода действует как пластификатор и способствует повышению конечной конверсии [7].

Разнообразие доступных фенольных смол довольно велико, так как могут варьироваться соотношение фенола и альдегида, температура реакции и выбранный катализатор. [8]

Фенолформальдегидная смола резольного типа может быть получена путем взаимодействия молярного избытка формальдегида с фенолом в щелочных условиях реакции.

Реакция фенола с формальдегидом является сильно экзотермической (335 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола). Поэтому в случае неправильной работы в промышленном масштабе может возникнуть опасная ситуация из-за высокой выделяемой теплоты. [2]

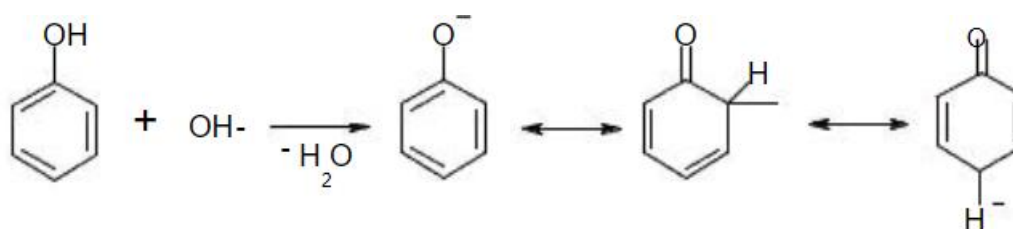
Так как скорость реакции возрастает с повышением температуры и кривой отверждения скорости в зависимости от величины, обратной абсолютной температуры показывает линейную зависимость, энергия активации может быть вычислена из уравнения Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT) \quad (1.1)$$

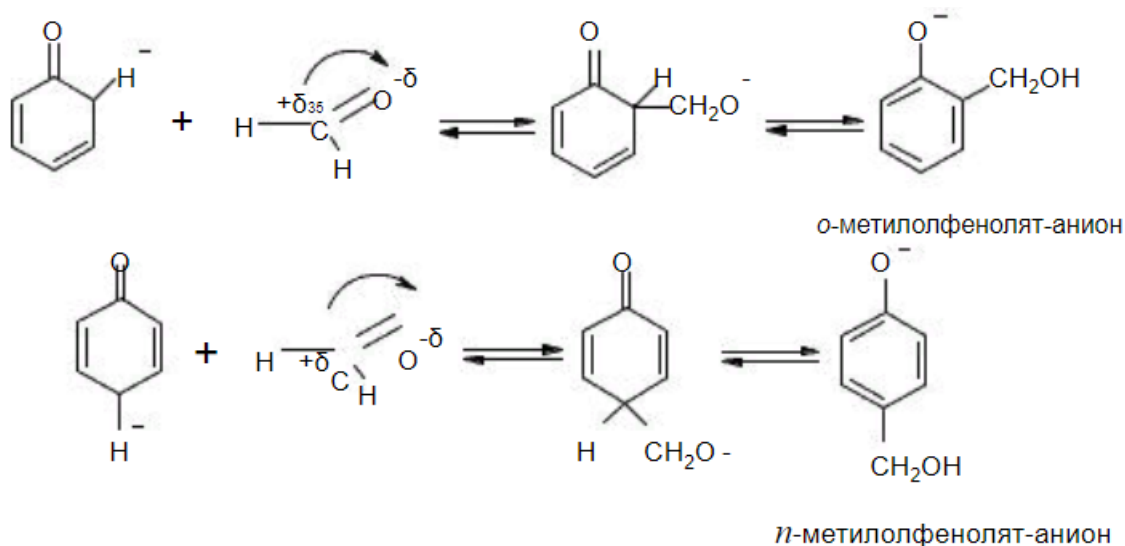
где k – константа реакции при температуре T (кг/мин), k_0 – частотный коэффициент (кг/мин), E_a – энергия активации (кДж/моль), R – газовая постоянная (кДж×моль⁻¹×К⁻¹) и T – абсолютная температура (К). [9]

Механизм взаимодействия формалина фенола в условиях основного катализа включает следующие 5 стадий:

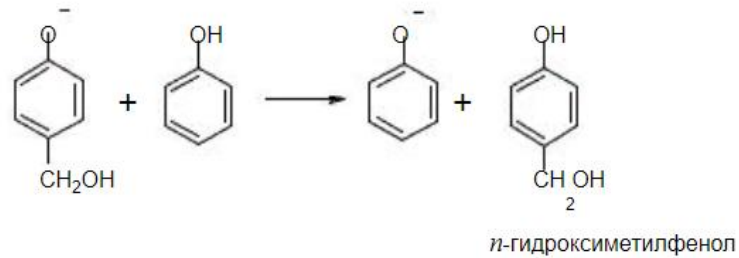
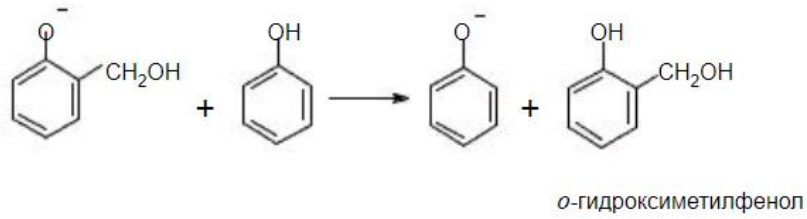
1. Образование фенолят-аниона, включая образование анионов псевдокислоты с высокой нуклеофильностью:



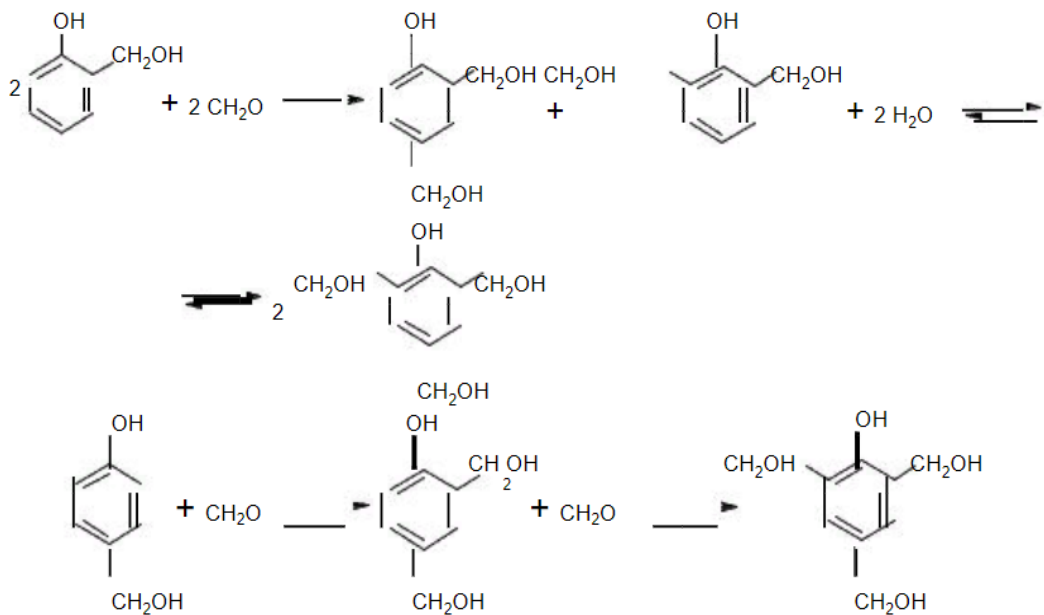
2. Отрицательный заряд псевдокислоты локализуется в *o*- и *p*-положениях за счет индуктивного влияния и эффекта сопряжения, поэтому электронная плотность в *o*- и *p*-положениях повышается, облегчая электрофильную атаку по кольцу молекулы формальдегида:



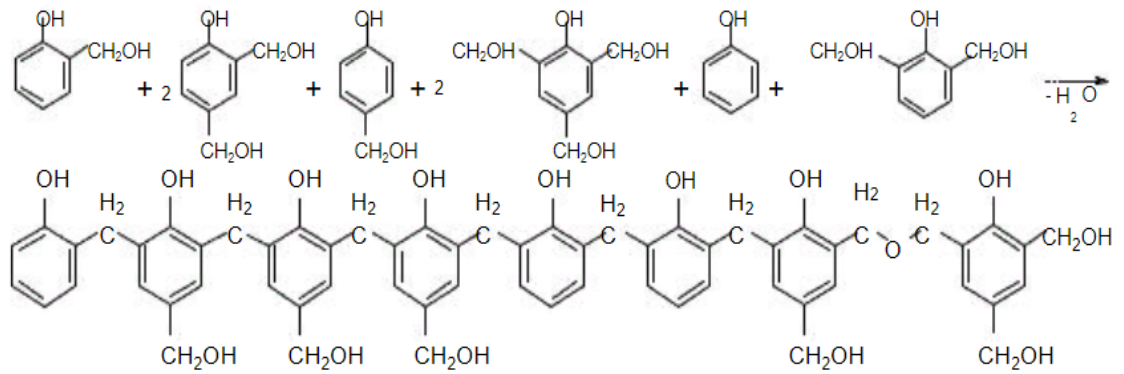
3. Метилфенолят-анионы стабилизируются отрывом протона от OH-групп фенола с образованием *o*- и *p*-гидрокси-метилфенолов:



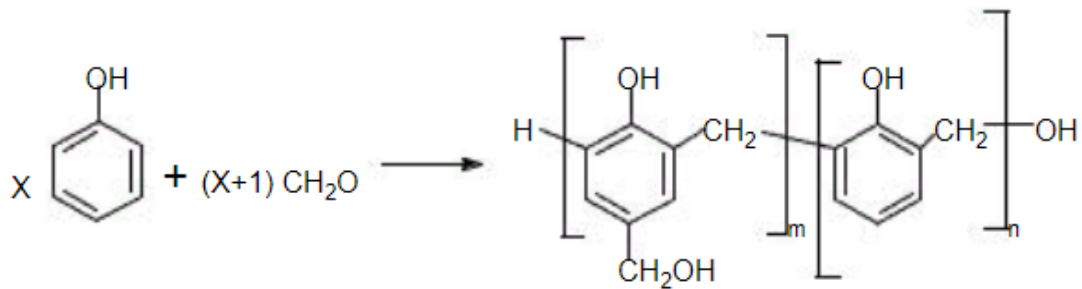
4. Гидроксиметилфенолы в щелочной среде достаточно устойчивы, и при температурах 20...70 °С к ним могут присоединиться вторая и третья молекулы альдегида с образованием ди- и тригидроксиметилфенолов (фенолоспиртов):



5. При температурах выше 70 °С фенолоспирты взаимодействуют друг с другом и с фенолом с образованием олигомерных продуктов:



или в общем виде



Формальдегид используется в количестве около 0,5–4,5 моль на моль фенола с предпочтительными диапазонами, зависящими от применения. Свободный формальдегид обычно составляет от 0,1 до 15%. Содержание свободного фенола обычно составляет от 0,1 до 20%.

Щелочные условия реакции устанавливаются путем добавления щелочного катализатора к фенолу и водному раствору формалина.

Как правило, используется количество щелочного катализатора от 0,005 до 0,01 моль на моль фенола. Гидроксид натрия является наиболее популярным катализатором. Поликонденсацию фенола и формальдегида обычно проводят при температуре в диапазоне от около 30 °С до около 100 °С в течение времени реакции от 1 часа до 7 часов, используя мольное отношение формальдегида к фенолу в диапазоне от 1 до 6.

Типичная фенолформальдегидная смола, используемая в качестве связующего для стекловолосна, изготавливается при мольном соотношении формальдегид / фенол, равном 6, для практически полного удаления свободного фенола из смолы. Высокое соотношение формальдегид / фенол, необходимое для достижения очень низкой концентрации свободного фенола, приводит к концентрации свободного формальдегида до 20%.

Высокий процент свободного формальдегида в смоле должен быть удален путем добавления большого количества мочевины или любых других поглотителей формальдегида [4].

Катализатор может представлять собой гидроксид-анион и катион металла. Гидроксид-анион способствует образованию феноатов за счет удаления спиртового протона.

Константы скорости коррелируют с радиусом катиона металла, как показано в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Кинетические характеристики катализаторов

Катион	Константа скорости ($\text{кмоль} \times \text{л}^{-1} \times \text{с}^{-1}$)	Ионный радиус A (ангстрем)
K^+	0,106	3
Na^+	0,119	4
Li^+	0,153	6
Ba^{2+}	0,164	5
Ca^{2+}	0,226	6
Mg^{2+}	0,413	8

Гидроксидные катализаторы металлов могут быть классифицированы в зависимости от валентности катиона: KOH, NaOH и LiOH; и Ba(OH)₂, Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂.

Общие катализаторы синтеза резола фенол / формальдегид показаны в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Катализаторы для синтеза фенолформальдегидных смол

Гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид лития
Гидроксид магния, гидроксид кальция, гидроксид бария
Карбонат натрия
Оксид кальция, оксиды магния

Продолжение таблицы 1.4

Третичные амины, триэтиламин
2-диметиламино-2-метил-1-пропанол,
2- (диметиламино) -2- (гидроксиметил) -1,3-пропандиол
Три (п-хлорфенил) фосфин,
Трифенилфосфин

Тип катализатора влияет на скорость реакции фенола и формальдегида и на конечные свойства смол. Замена фенола формальдегидом в орто-положении в сравнении с *n*-положением возрастает в следующей последовательности гидроксидных каталитических металлов: К <Na <Li <Ba <Sr <Ca <Mg [10, 11].

Фенольные смолы широко используются в качестве связующих в стекловолоконной промышленности. Большинство смол для стекловолокна катализируются неорганическими катализаторами из-за их низкой стоимости и летучести.

Когда фенольную смолу, катализируемую неорганическим основанием, смешивают с раствором мочевины (премикс), некоторые компоненты фенольной смолы, такие как тетрадимеры, кристаллизуются, вызывая блокировку линий, прерывая нормальные операции и потерю смолы. Кристаллизованный материал трудно растворяется и препятствует равномерному нанесению смолы на стекловолокно. Тетрадимер имеет тенденцию кристаллизоваться в предварительно смешанных растворах неорганических основанных катализируемых смол и мочевины.

Необходимо соблюдать осторожность с каталитическими смолами на неорганической основе, чтобы избежать роста кристаллов тетрадимера. Например, проблемы могут быть сведены к минимуму путем регулярной очистки резервуаров и линий хранения, а также путем сокращения времени между приготовлением и использованием раствора премикса.

Фенольные смолы, катализируемые органическим катализатором, особенно полезны, где требуется высокая влагостойкость и более высокая механическая прочность. Когда фенольную смолу, катализируемая органическим катализатором, смешивают с аминосмолой, такой как мочевино-формальдегидная смола, ожидается, что такая смола будет намного более стабильным при хранении и иметь гораздо меньшей кристаллизации тетрамера.

Было обнаружено, что третичные аминоспирты являются очень эффективными катализаторами поликонденсации фенола и формальдегида, и, тем не менее, они являются нелетучими, так что сопутствующие выбросы амина незначительны. Поскольку третичные аминоспирты являются органическими катализаторами, они производят смолы, которые не содержат золы и особенно полезны во многих отраслях промышленности.

Полученная фенолформальдегидная резольная смола с использованием органических катализаторов характеризуется высокой влагостойкостью и высокой механической прочностью.

Третичный аминоалкогольный катализатор остается в полученном продукте, и, по меньшей мере, часть катализатора становится химически связанной с полимерной матрицей в резольной смоле. Присутствие гидроксильной функциональности в молекуле аминоспирта действует как пластификатор, увеличивая эффективность смолы и обеспечивая более прочную связь смолы с материалами. Химическое связывание катализатора с полимерной матрицей дополнительно препятствует выбросу катализатора в готовый продукт [4].

1.2 Карбамидоформальдегидные смолы

Низкая стоимость и надежное качество сделали карбамидоформальдегидные смолы наиболее важным клеящим материалом для древесной промышленности. Однако, проблема эмиссии формальдегида из древесностружечных плит и ослабление клеевой связи, вызванное гидролитическим разложением формальдегидных полимеров, заставила ученых разработать новые и улучшить имеющиеся адгезивы на основе формальдегидных смол. Например, в конце 1940-х и начале 1950-х годов путем простого смешивания различных порций меламина были разработаны меламиноформальдегидные смолы для повышения долговечности клеящих веществ в фанере.

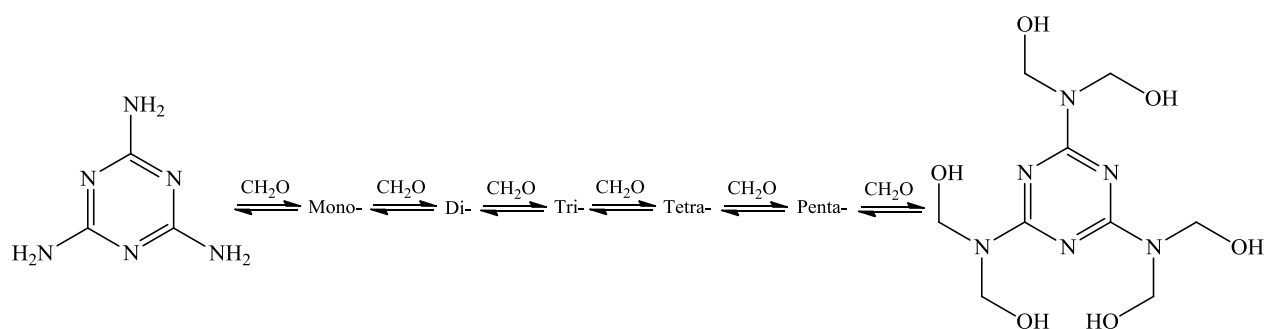
Было показано, что оптимальная водостойкость достигается только тогда, когда мочевины и меламин скорректированы в системе смол. Бумажная хроматография, инфракрасная спектроскопия и элементный анализ позднее использовались для подтверждения реакции конденсации мочевины и меламина с формальдегидом. Однако, следует отметить, что в то время формальдегидная эмиссия этих смол была не оценена, поскольку они были разработаны в основном для склеивания фанеры.

В Европе в последние годы с развитием конструкционных древесных композитов карбамидоформальдегидные смолы используются для обработки внешних сторон древесностружечных плит. В Японии меламиноформальдегидные смолы используются для производства фанеры из бетона. Недавнее развитие рентабельной, модифицированной меламином, формальдегидной смолы для экструзионной дробилки показало, что такая смола особенно хорошо работает с различными древесностружечными плитами с широкой плотностью древесины. [12]

Для улучшения долговечности и влагостойкости были разработаны формальдегидные смолы, модифицированные меламином с пониженными уровнями содержания меламина. Такие формальдегидные смолы с низким

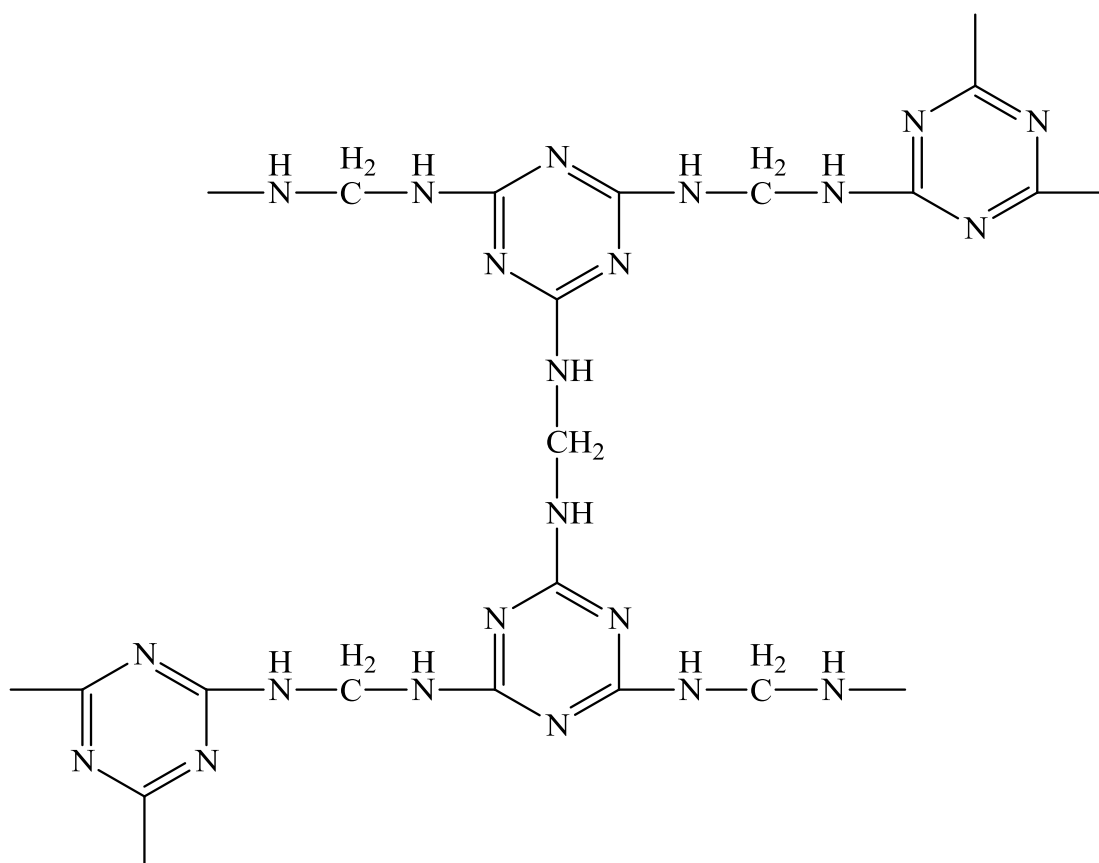
содержанием меламина были относительно популярны в Европе и в Азиатско-Тихоокеанском регионе в течение многих лет. Еще недавно было доказано, что использование модифицированных меламиноформальдегидных смол при изготовлении древесностружечных плит, значительно снижают эмиссию формальдегида по сравнению с обычными формальдегидными смолами. Хотя низкомолекулярные меламиноформальдегидные смолы и не получили широкого распространения в Северной Америке, интерес к разработке экономически эффективных смоляных систем для улучшения свойств ДСП и МДФ остается высоким.

Механизм поликонденсации меламина и формальдегида:



Мочевиноформальдегидные смолы, используемые как связующее вещество стекловолоконного мата и внутренней стороны древесного композита плит, таких как древесностружечная плита, древесноволокнистая плита средней плотности и фанера из твердой древесины, демонстрируют низкую водостойкость и относительно высокую эмиссию формальдегида. [1]

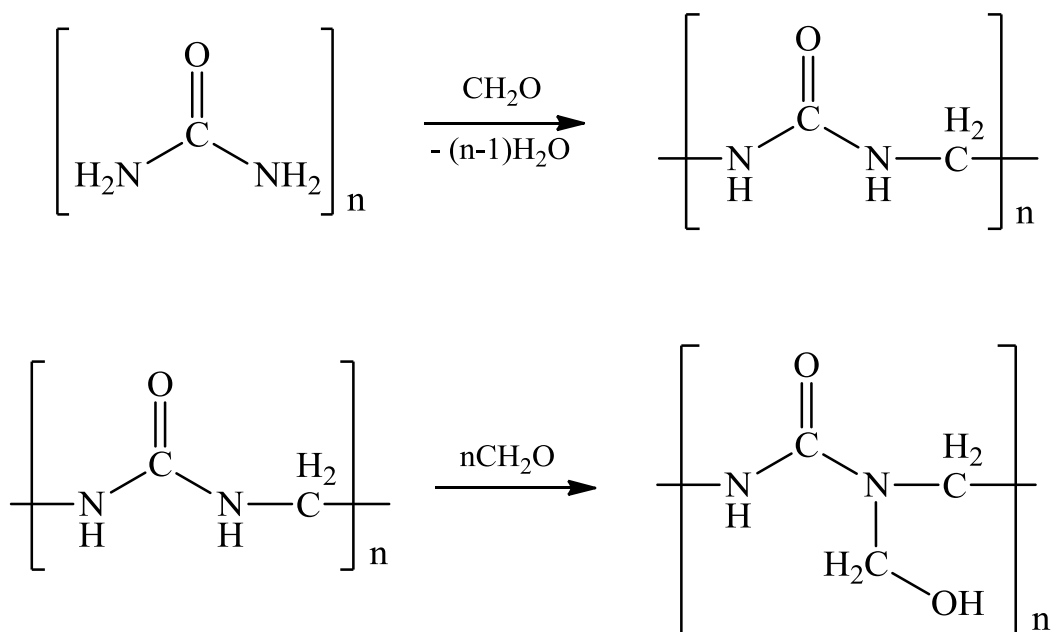
Структурная формула меламиноформальдегидной смолы:



Формальдегид высвобождается в окружающую среду не только во время горячего прессования досок, но и из готовых продукции. Это происходит за счет распад метилольных групп в мочевиноформальдегидных смолах во время горячего прессования и диффундирования захваченного свободного формальдегида в готовых досках. Кроме того, непрореагировавшие метилольные группы и группы метиленового эфира, присутствующие в отвержденных смолах, могут медленно разрушаться и высвободить формальдегид в течение всего срока использования продукции. Метиленовые группы в отвержденных смолах также медленно разрушаются и выделяют формальдегид при высокой влажности и температуре. Снижение эмиссии формальдегида из досок включает в себя обработку поверхности досок аммиаком или низкомолекулярными мочевиноформальдегидными смолами.

[13]

Механизм поликонденсации мочевины и формальдегида:



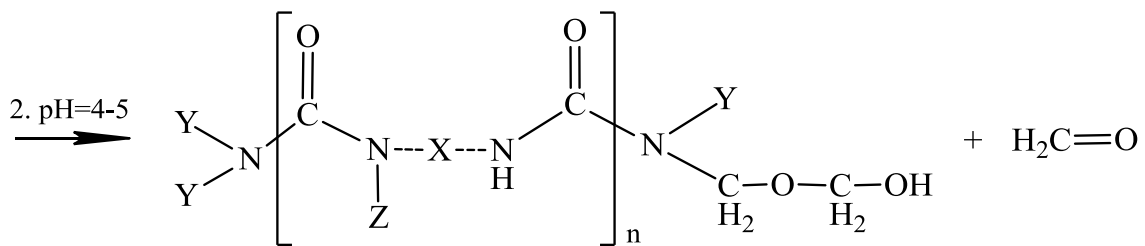
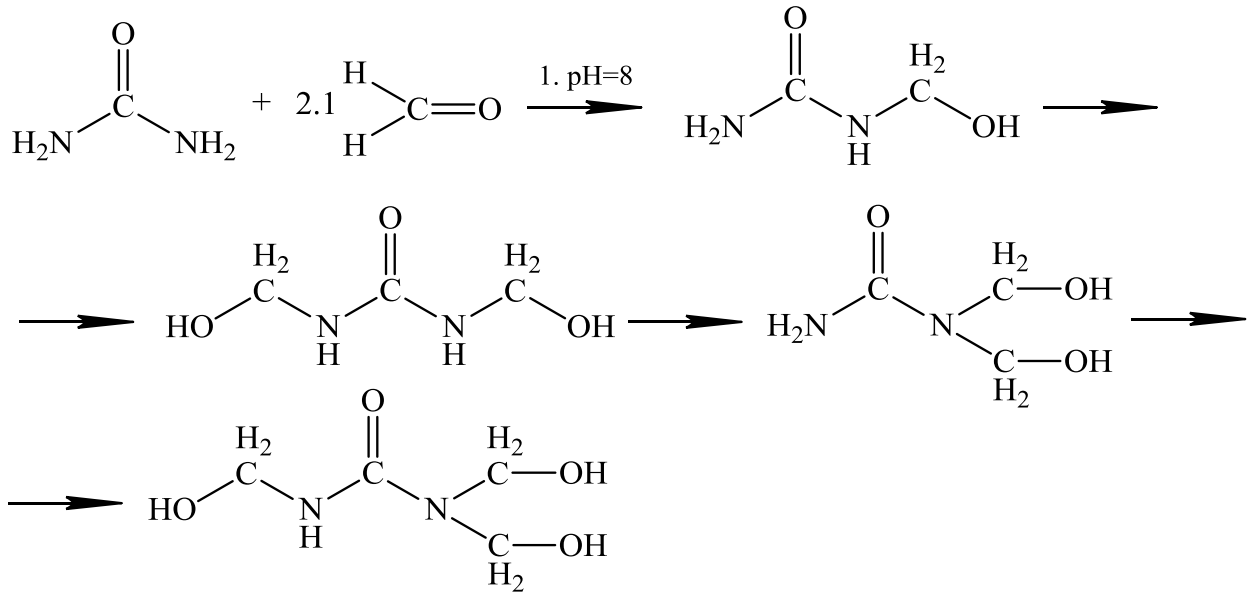
Общее молярное отношение формальдегида / мочевины в мочевиноформальдегидных смолах было ключевым параметром, используемым для снижения выделения формальдегида из досок, и в настоящее время это значение составляет около 1.15. Снижение молярного отношения формальдегид / мочевина еще больше снизит выделение формальдегида, а также уменьшит прочность связи, и водостойкость досок. Низкое молярное отношение формальдегид / мочевина в мочевиноформальдегидных смолах обусловлено низкой функциональностью мочевины, которая также ограничивает степень сшивания в отверждении мочевиноформальдегидных полимеров.

Меламин, имеющий функциональность 3 и выше, используется с небольшими количествами мочевины при изготовлении меламин-мочевиноформальдегидных смол, широко используемых в склеивании специальных композитов древесины. Также, меламин добавляют к мочевиноформальдегидным и меламин-мочевиноформальдегидным смолам для улучшения водостойкости и / или снижения эмиссии формальдегида. Хотя химические свойства меламиноформальдегидных смол и аналогичны химическим свойствам мочевиноформальдегидным смолам, в последнее

время сообщалось о значительных различиях, а также новых деталях химии мочевиноформальдегидной смолы. Меламин стоит значительно больше, чем мочевины и, следовательно, была изучена оптимизация синтеза меламина-мочевиноформальдегидных смол и эффективность их отверждения с использованием метода динамического механического анализа (ДМА).

В синтезе мочевиноформальдегидных смол, на которые основываются синтезы большинства меламина-мочевиноформальдегидных смол, мочевины делят на две части: первую мочевины и вторую мочевины. Первую мочевины и формальдегид смешивают в слабой щелочной среде при молярном отношении формальдегид / первая мочевины около 2,10 с образованием моно-, ди- и тригидроксиметилмочевины. Постепенно реакцию доводят до $\text{pH}=4$ и продолжают при 95°C , где гидроксиметилмочевины полимеризуются путем образования связей метилена (80%) и метиленаэфира (20%). На этой стадии некоторые гидроксиметильные группы отщепляются в виде формальдегида из-за реакции обратного гидроксиметилирования, снижающих количество мочевиноамидных групп в системе смолы. Эту реакцию полимеризации обычно проводят до вязкости $V \square X$ (Гарднер Хольдт) (32 P) до уровня твердых веществ смолы 60-65% и заканчивают ее повышением до $\text{pH}=8,0$, в результате чего получается смесь полимерных метилена / метиленаэфирных гидроксиметилмочевины. На третьей стадии реакционную смесь охлаждают до $60-70^\circ\text{C}$ и вторую мочевины добавляют к окончательному отношению формальдегид / (первая мочевины и вторая мочевины) примерно 1,15 с последующим охлаждением до комнатной температуры. Некоторая часть второй мочевины реагирует с свободным формальдегидом, присутствующим в реакционной смеси, с образованием мономерных гидроксиметилмочевины, составляя при этом менее 0,5% свободного формальдегида в смоле. Около 25% мочевины, используемой в синтезе смолы, остается в виде свободной мочевины, а остальные представляют собой мономерные и полимерные гидроксиметилена / метиленамочевины.

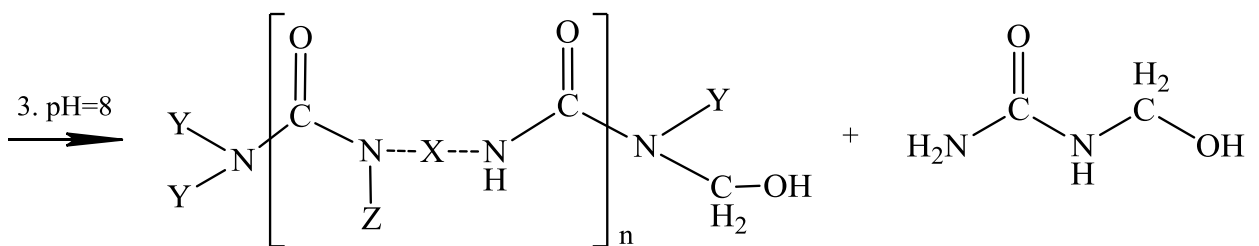
Синтез мочевиноформальдегидных смол:



X = CH₂ (~ 80%) and CH₂ - O - CH₂ (~ 20%)

Y = CH₂ - OH, CH₂O - CH₂ - OH, or H

Z = Y, XZN(CO)NZZ n= 10-20



X = CH₂ (~ 80%) and CH₂ - O - CH₂ (~ 20%)

Y = CH₂ - OH or H

Z = Y, XZN(CO)NZZ n= 10-20

Растворимость компонентов меламинаформальдегидной смолы, образовавшихся при синтезе меламина-мочевиноформальдегидных и мочевино-меламинаформальдегидных смол, быстро уменьшается с молекулярной массой, поэтому мочевино-меламинаформальдегидные смолы

могут содержать изоляционные компоненты меламина-формальдегидной смолы в виде взвешенных частиц с неизвестным качеством как терморреактивность. С одной стороны, система меламиноформальдегидных смол оптимально реагирует при $\text{pH}=6$, но слишком быстро при $\text{pH}=4$, а с другой стороны, полимерная система мочевиноформальдегидных смол полимеризуется с оптимальной скоростью при $\text{pH}=5$ и слишком медленно при $\text{pH}=6$.

Меламин-мочевиноформальдегидные смолы, полученные с содержанием меламина 50% и более, нуждаются в сильных кислотных катализаторах, а мочевино-меламиноформальдегидным смолам необходимы более сильные кислотные катализаторы и / или более высокие температуры пресса и / или более длительные времена прессования по сравнению с мочевиноформальдегидными смолами.

Мочевиноформальдегидные смолы обычно отверждаются с использованием латентных катализаторов, таких как соли аммония, сильных кислот, которые реагируют с свободным формальдегидом, присутствующим в смолах, для получения свободных кислот. Древесно-композитные материалы отверждаются в промышленности при 150-170 ° C в течение 3 минут для досок толщиной 1,25 см, но горячее прессование часто может вызывать проблемы с прецизионным / сверхтвердым покрытием в поверхностных слоях и проблемы с отверждением в основных слоях, что ухудшает прочность, сцепление и водостойкость доски. Эти проблемы с отверждением могут стать более проблематичными для мочевино-меламиноформальдегидных смол, поскольку компоненты меламиноформальдегидной смолы могут вулканизироваться медленнее, чем компоненты мочевиноформальдегидной смолы. Поэтому было исследовано отверждение этих смол для определения уровней меламина и уровня катализатора с использованием ДМА, прежде чем оценивать их как связующие для ДСП.

1.3 Направления модификации поликонденсационных полимеров

1.3.1 Модифицирование лигнином

Технические лигнины (пол(фенилпропановые) звенья), полученные посредством переработки лигноцеллюлозной биомассы (древесина и однолетние растения), представляют собой привлекательный потенциальный заменитель фенола в фенолформальдегидной. Рациональное использование этого природного соединения является ключевым моментом для реализации интегральной валоризации лигноцеллюлозной биомассы. Фенольная структура лигнина делает его теоретически применимым для производства химикатов и материалов, таких как лигнин-фенолформальдегидные смолы. [15, 16]

Щелочные лигнины, полученные из початков кукурузы, тополя и соломы пшеницы, использовали для синтеза смол лигнин-фенолформальдегидных смол со степенью замещения 55% фенола. Синтезированные лигнин-фенолформальдегидные смолы показали хорошие результаты при получении высококачественной фанеры.

Фенольная смола на основе лигнина была уже успешно произведена в больших масштабах с использованием щелочного лигнина кукурузного початка и в настоящее время используется в протоколах промышленного производства фанеры и ДСП в Китае. [17, 18]

Все технические лигнины могут служить потенциальной заменой фенола для получения лигнин-фенолформальдегидных смол, но влияние структуры и примесей технических лигнинов на синтез смолы и конечные характеристики материалов, полученных из синтезированных смол, пока не до конца изучены. Однако эта информация является важной ссылкой при решении инженерных проблем, которые могут возникнуть при промышленном производстве данных смол.

Состав и свойства технических лигнинов, полученных в процессе переработки, определяются такими факторами, как вид материала, свойства

растворителя и условия приготовления. В связи с этим любой технический лигнин, полученный с помощью определенного процесса, следует рассматривать как отдельный материал, даже если он имеет похожие характеристики с другими техническими лигнинами.

Желаемые структурные свойства технических лигнинов для синтеза фенольных смол на основе лигнина включают: [19]

- достаточное количество фенольных гидроксильных групп
- обильные наличия незамещенных ароматических углеводородов C_3 и / или C_5
- относительно низкую и узкую молекулярную массу, молярную массу и разветвленность цепи полимера

Всестороннее понимание структуры технических лигнинов может помочь в выборе материалов, которые лучше всего подойдут для синтеза лигнин-фенолформальдегидных смол. Также было обнаружено, что низкое содержание углеводов и золы приводит к получению более эффективных продуктов из данных смол. [20]

Органосольвная варка целлюлозы - эффективный подход к получению технических лигнинов, практически без остаточных углеводов и золы. Фенольная и, отчасти, полимерная природа таких лигнинов делает их потенциальными заменителями фенола во множестве промышленных синтезах со значительными экономическими и экологическими выгодами. [21, 22]

Наличие нежелательных компонентов, таких как экстрактивные вещества, могут заметно повлиять на структурные характеристики и свойства конечных продуктов. Поэтому перед применением технического лигнина необходима стадия очистки. В связи с этим свойства данного технического лигнина имеют решающее значение с точки зрения его практического использования. Все эти факторы, как известно, влияют на кинетику и другие механистические свойства при получении лигнин-фенолформальдегидных

смола с сопутствующими эксплуатационными характеристиками в конечном продукте. [23]

Также лигнины извлекаются из необожженной древесины тополя методом гидролиза и щелочной экстракции для получения лигнин-фенолформальдегидных смол. Экстрагированный лигнин был исследован и использован в производстве фенольной смолы. Процент экстрагированного лигнина, составлял 38,1%, что указывало на высокий выход лигнина. Были приготовлены две фенольные смолы, которые представляют собой фенолформальдегидную смолу и лигнин-формальдегидную смолу. Функциональная группа, присутствующая в лигнине и обеих фенольных смолах, была дополнительно проанализирована с использованием инфракрасного преобразования Фурье. Результаты инфракрасных спектров лигнин-формальдегидной смолы были аналогичны фенолформальдегидной смоле. Это указывает на то, что лигнин можно частично использовать в качестве фенола в синтезе фенольной смолы. [24, 25]

Все полученные смолы использовались в качестве связующих для производства древесно-стружечных плит и сравнивались с базовой фенолформальдегидной смолой. Результаты высокомолекулярного лигнина указывают на более высокий потенциал для применения в древесных клеях. Напротив, низкомолекулярный лигнин эффективнее применить для склеивания ДСП.

Недостаток различных способов отделения или выделения лигнина, например из биомасс, заключается в том, что лигнин конденсируется во время синтеза за счет среды с низким pH. Таким образом, выделенный лигнин имеет довольно низкую реакционную способность и гетерогенную природу. Низкая реакционная способность лигнина была одной из причин, препятствующих более высокому уровню замещения синтетического фенола в связующих композициях лигнином на биологической основе. Было признано, что свойства доступных в настоящее время связующих

композиций, в которых до 50–60% синтетического фенола заменено лигнином, неприемлемы для склеивания.

Выяснилось, что использование низкомолекулярного лигнина, который более реакционноспособный чем высокомолекулярный лигнин, в сочетании с высокомолекулярным лигнином, стимулирует реакции получения связующей композиции. За счет этого может быть достигнут более высокий уровень замещения синтетического фенола в связующих композициях. [26, 27]

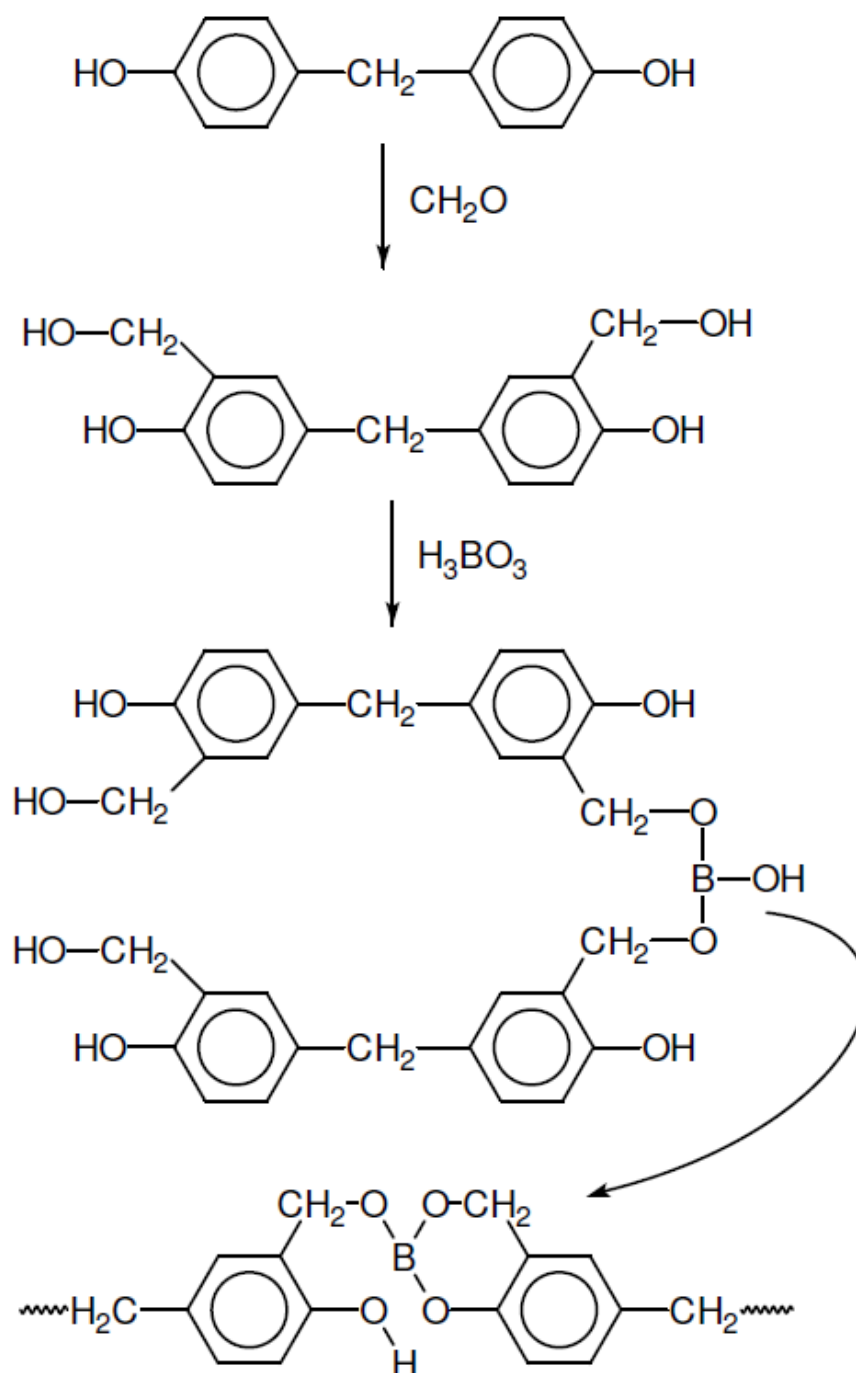
1.3.2 Модифицирование борной кислотой

Модифицированные борной кислотой фенольные смолы демонстрируют отличные характеристики, такие как термическая стабильность, механическая прочность и электрические свойства [28].

Поскольку бисфенол Ф имеет метиленовую группу, он обладает большей свободой вращения в отличие от материалов на основе бисфенола А. Реакция бисфенола Ф с формальдегидом и затем с борной кислотой показана на рисунке 1.11.

При повышенных температурах борная кислота образует шестичленную кольцевую структуру, содержащую координационную связь кислорода с бором. Реакция отверждения данной смолы происходит по механизму автокаталитической кинетики. Отвержденная структура боро-фенолформальдегидной смолы, образованная с параформальдегидом, отличается от боро-фенолформальдегидной смолы, полученной с формалином. Структура данной смолы с параформальдегидом не содержит эфирных связей и карбонильных групп. Термическая стабильность этого лучше, чем смоле с формалином [29, 30, 31].

Рисунок 1.4 – Синтез бисфенола – Ф с формальдегидом



Потеря массы обычной смолы на основе бисфенола Ф составляет более 99% при 580°C , в то время как смола, модифицированная бором, показывает только 45% при 700°C . Ситуация полностью аналогична для смолы на основе бисфенола А [2, 28].

1.3.3 Модифицирование целлюлозным волокном

Фенолформальдегидная смола, усиленная многими материалами, улучшает механические, термические и электрические свойства. К примеру, фенолформальдегидная смола, усиленная гибридным композиционным материалом диоксидом кремния, обладает хорошей прозрачностью и демонстрирует превосходное улучшение механических и термических свойств. При этом температура увеличилась с 281 до 350 ° С при пятипроцентной потере веса, а прочность на изгиб увеличилась до 30%.

При армировании цеолита этой смолой, увеличились термостойкость и электрическая изоляция. При введении глины в эту смолу, было снижено поглощение воды и был достигнут низкий коэффициент теплового расширения. В этом случае в качестве армирующего материала использовали вторичное целлюлозное волокно, которое было получено из картона, печатной бумаги, переработанных газет и других видов отходов. Этот материал использовался во многих применениях в быту и в промышленности.

Данный армированный материал был проанализирован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для проверки механических свойств композита была использована машина для прессования ASTM D2344.

Для исследования микроструктур и поверхностей композитов использовался сканирующий электронный микроскоп (Zeiss Evo 40XVP). Композитная структура была увеличена до 100 микрометров, до степени видимого слоя углеродного волокна. Модифицирование проводилось линейным способом с фенолоформальдегидной смолой. Как правило, при использовании вторичного целлюлозного волокна достигается лучший результат, в котором композиты успешно себя показывают.

Термическую стабильность образцов изучали методом термогравиметрии (ТГА). Образцы 10 мг помещали в платиновую банку и

проводили испытания в атмосфере азота со скоростью нагрева $20,0^{\circ}\text{C} / \text{мин}$ от $50,0^{\circ}\text{C}$ до $900,0^{\circ}\text{C}$. Первая стадия – испарение влаги из композита, а вторая стадия - эмиссия фенолформальдегида из всех образцов в диапазоне от 400 до 500°C .

Термальная стабильность указывает на то, что добавление переработанного целлюлозного волокна к матрице фенолформальдегидной смолы ускоряет разложение композитов и снижает температуру максимальной эмиссии. Но при более высокой температуре выше 400°C присутствие вторичного целлюлозного волокна привело к повышению термической стабильности за счет увеличения выхода кокса.

Проверка механических свойств композита, модифицированного переработанным целлюлозным волокном, показала, что прочность на изгиб, увеличилась на 40% по сравнению с исходным материалом. Аналогично, ударная вязкость этого композита также увеличилась на 76% . Ударная вязкость для фенолформальдегида и модифицированного переработанным целлюлозным волокном фенолформальдегида составляет $0,8$ и $1,4$ кДж/м² соответственно. Это замечательное усовершенствование обусловлено уникальными свойствами целлюлозного волокна в противостоянии изгибающим усилиям и сопротивлению разрушения.

Этот результат указывает на то, что вторичные целлюлозные волокна улучшают ударную вязкость композиционного материала. Точно так же тепловые свойства, обнаруженные через ТГА, свидетельствуют о снижении температуры максимальной эмиссии. Таким образом, вторичное целлюлозное волокно может быть полностью пригодным для увеличения механических и тепловых свойств фенолформальдегидных смол.

Такие композиты могут использоваться при изготовлении дверей, окон, мебели и автомобильных комплектующих. [32]

1.4 Патентный поиск

Таблица 1.4 – Результат патентного поиска

Название патента	Номер патента	Краткое описание
Способ получения жидких резольных фенолформальдегидных смол	2448123 Россия МПК C08G	Способ получения жидких резольных фенолформальдегидных смол путем конденсации фенолов с формальдегидом в водной среде в присутствии щелочного катализатора при нагревании, отличающийся тем, что в качестве фенолов используют смесь фенола и карданола при их мольном соотношении фенол:карданол 1:0,0032-0,5819 соответственно.
Способ получения фенолформальдегидной смолы с низким содержанием формальдегида и смола, полученная этим способом	2519775 Россия МПК C08G	Способ получения фенолформальдегидной смолы с низким содержанием свободного формальдегида, а именно ниже 0,1%
Способ получения фенолформальдегидных смол	2251555 Россия МПК C08G	Способ получения фенолформальдегидных смол путем конденсации фенолсодержащего компонента с формальдегидом, отличающийся тем, что в

Продолжение таблицы 1.4

Название патента	Номер патента	Краткое описание
		<p>качестве фенолсодержащего компонента используют фугат с узла кристаллизации производства дифенилолпропана</p>
<p>Способ получения лигнофенолоформальдегидной смолы</p>	<p>2423390 Россия МПК C08G</p>	<p>Способ получения лигнофенолоформальдегидной смолы, заключающийся в конденсации фенола, формальдегида и лигнинсодержащего компонента при нагревании в присутствии гидроксида натрия в качестве щелочного катализатора, отличающийся тем, что в качестве лигнинсодержащего компонента используют древесную смолу, являющуюся промышленным отходом производства дегидрокверцетина методом экстракции ацетоном из древесины лиственницы, состоящую в основном из смоляных кислот, терпенов и</p>

Продолжение таблицы 1.4

Название патента	Номер патента	Краткое описание
		деструктурированных молекул лигнина
Способ получения связующего на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа для слоистого материала, связующее и слоистый материал на основе связующего и армирующей волокнистой основы	2594014 Россия МПК C08L	способом получения связующего на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа для слоистого материала путем смешения компонентов, в котором фенолформальдегидную смолу и фосполиол берут в растворителе, представляющем собой смесь этилового спирта и диметилформамида

Анализ патентной литературы показывает, что синтез фенолформальдегидной смолы существует в различных технологических решениях. В каждом из патентов показано, каким образом можно усовершенствовать процесс.

В патенте 2448123 предлагается способ получения фенолформальдегидной смолы, сущность которого заключается в конденсации фенолов с формальдегидом в водной среде в присутствии щелочного катализатора при нагревании. В качестве фенолов используют смесь фенола и карданола при их мольном соотношении фенол:карданол 1:0,0032-0,5819 соответственно.

Технический результат – повышение срока хранения и повышение скорости отверждения резольной фенолформальдегидной смолы, повышение производительности и надежности процессов изготовления прочных

малотоксичных ДСтП и фанеры, обладающих повышенной водостойкостью и атмосферостойкостью.

На основании полученных результатов, представленных в данном патенте, нами была рассмотрена возможность получения модифицированной фенолформальдегидной смолы резольного типа.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из всех перечисленных формальдегидных смол, в качестве объекта для исследования и модифицирования, была выбрана фенолформальдегидная смола резольного типа, т.к. она имеет многие преимущества перед другими смолами в технологическом плане (простота получения) и находит широкое применение в производстве древесно-композитных материалов (практическая значимость исследования).

Целью модификации базовой рецептуры смолы является придание ей определенных отличительных свойств. При модифицировании смолы технология получения не меняется, изменяются лишь соотношения реагентов. Как правило, часть фенола заменяется другим конденсирующим агентом.

В качестве модификаторов были выбраны следующие реагенты: поливиниловый спирт, глюкоза, патока и резорцин.

2.1 Синтез не модифицированной фенолформальдегидной смолы

Синтез фенолформальдегидной смолы резольного типа осуществляется по следующей схеме: на аналитических весах взвешиваются исходные реагенты – фенол, 50%-ный водный раствор щелочи (KOH) и 37%-ный водный раствор формальдегида (формалин).

В начале синтеза в круглодонную колбу добавляется кристаллический фенол. Затем его расплавляют, нагревая его до 56°C. После этого добавляют раствор щелочи (KOH), используемый в качестве регулятора pH. Полученную смесь нагревают до 65 °C и при данной температуре равномерно приливают формалин. Мольное отношение фенола к формалину составляет 1:2.

Затем реакционную смесь нагревают до температуры 85°C при постоянном перемешивании. По мере протекания реакции достигается определенное значение желаемой вязкости, после чего смолу быстро охлаждают и выгружают из реактора.

После того как смола охладится ее анализируют на несколько показателей: водородный показатель, ед. рН, условная вязкость при 20±5°C, плотность, г/см³, показатель преломления при 20 ±5°C и сухой остаток, %масс.

Пример 1. Синтез фенолформальдегидной смолы (базовый вариант)

Загрузка реагентов:

Фенол 44,9 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Синтез фенолформальдегидной смолы (базовый вариант).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
13:20	Добавление формалина, t = 65 °С
13:50	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,16$ сек; t = 84 °С
14:30	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,09$ сек; t = 84 °С
15:00	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,33$ сек; t = 86 °С, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
15:30	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 17,4$ сек; t = 85 °С
16:00	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 17,80$ сек; t = 84 °С
16:45	Отбор шестой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 24,55$ сек;

Продолжение таблицы 2.1

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
	t = 85 °С
17:10	Отбор седьмой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 30,7$ сек; t = 86 °С
17:15	Отбор восьмой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 38,4$ сек; t = 85°С

Таблица 2.2 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Нормы по ТУ-2223-028-14559685-2014	Экспериментальные данные
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	57
Плотность, г/см ³	-	1,166
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,47
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,6

2.2 Синтез модифицированных фенолформальдегидных смол.

Пример 2. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением поливинилового спирта (ПВС) (вариант 1).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

ПВС 2,1 г.

Формалин 81,6 г.

Мольное соотношение ПВС : Фенол : Формальдегид = 1 : 3 : 8

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.3

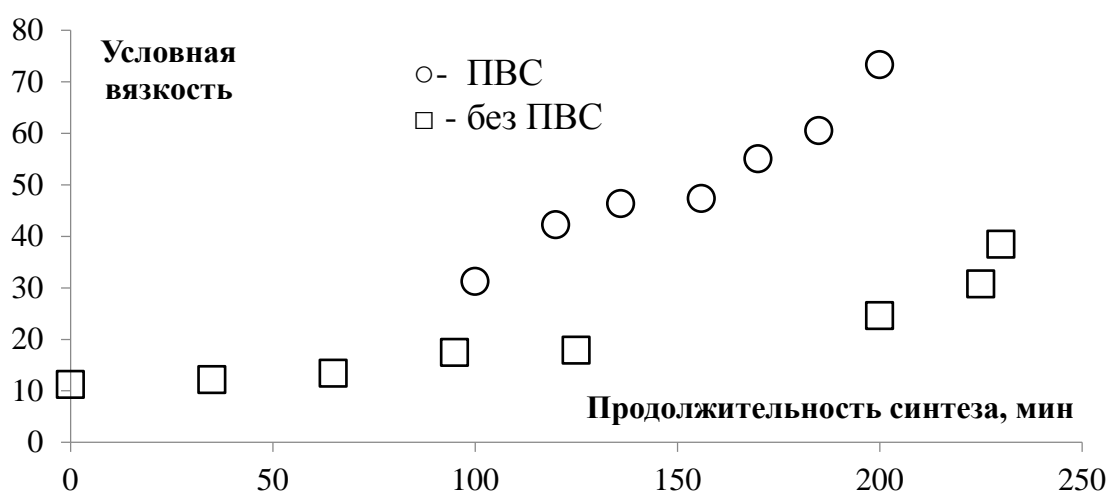
Таблица 2.3 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением поливинилового спирта (ПВС) (вариант 1).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:25	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта 2 часовой выдержки (до 17:05)
17:05	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 31,16\text{ сек}$; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:25	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 42,16\text{ сек}$; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:41	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 46,35\text{ сек}$; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
18:00	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 47,28\text{ сек}$; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:20	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 55,74\text{ сек}$; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:30	Отбор шестой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 60,54\text{ сек}$; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:45	Отбор седьмой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 73,32\text{ сек}$; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.4 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (ПВС)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	124
Плотность, г/см ³	-	1,14
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,434
Сухой остаток, % масс.	50-52	51,3

Рисунок 2.1 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании ПВС в качестве модификатора



Пример 3. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы (вариант 1).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Глюкоза 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Мольное соотношение Глюкоза : Фенол : Формальдегид = 1 : 9: 20

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.5

Таблица 2.5 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы (вариант 1).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:38	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:01	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,09$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:31	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,77$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
18:17	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,61$ сек; $t = 87\text{ }^{\circ}\text{C}$
19:00	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 15,19$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
19:45	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 22,00$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$

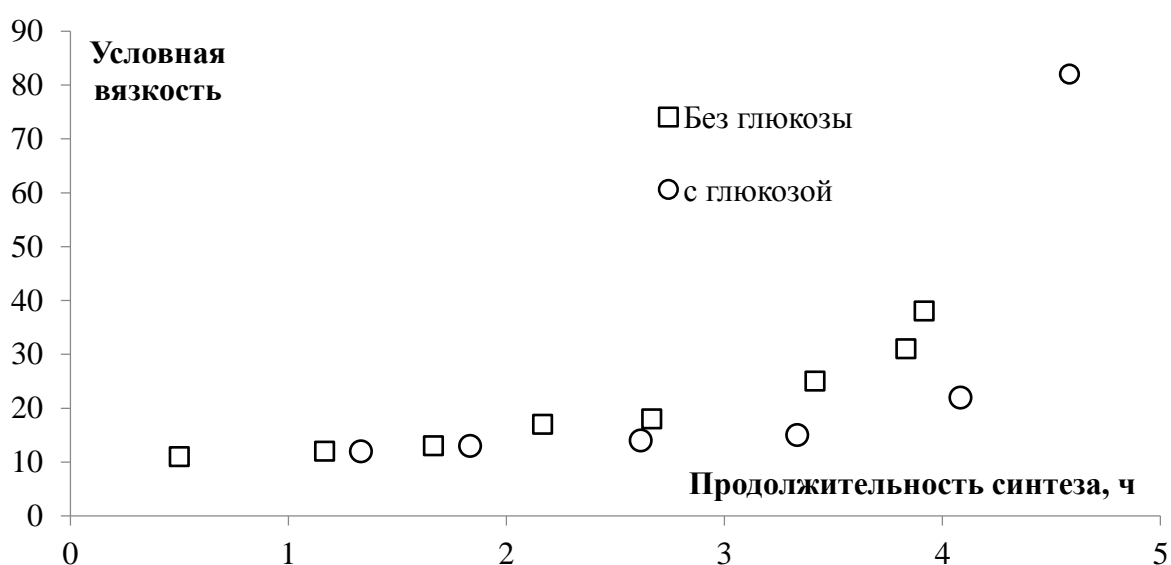
Таблица 2.6 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8,5-9,0
Условная вязкость при $20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	112,81
Плотность, г/см ³	-	1,1599

Продолжение таблицы 2.6

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Показатель преломления при $20 \pm 5^\circ\text{C}$	1,47-1,48	1,453
Сухой остаток, % масс.	50-52	54,6

Рисунок 2.2 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании глюкозы в качестве модификатора



Пример 4. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки (вариант 1).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Патока 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.7

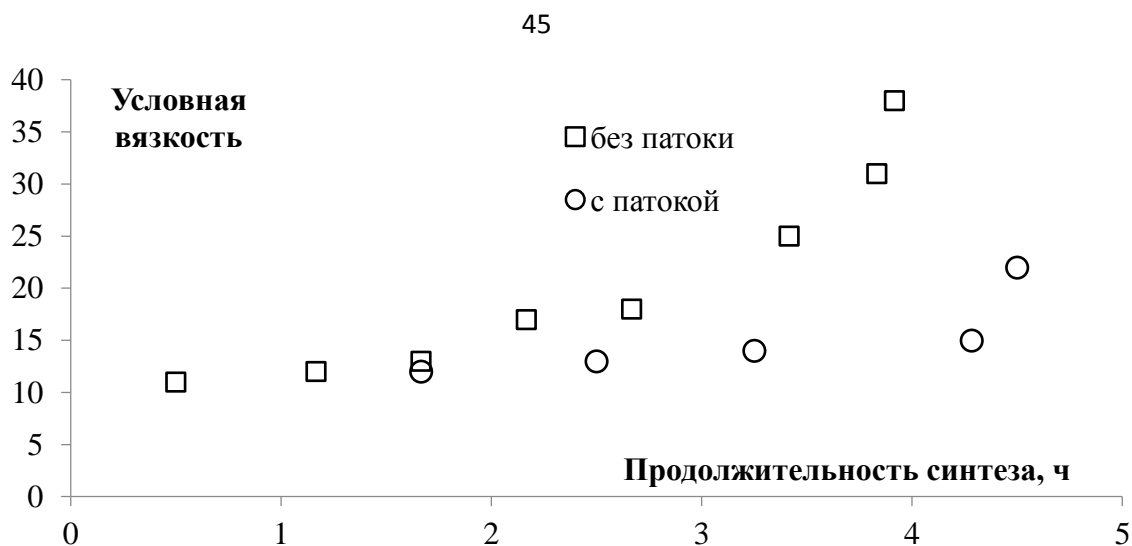
Таблица 2.7 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки (вариант 1).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
14:31	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
16:10	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,81$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:00	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,62$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
17:45	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 15,34$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:47	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 25,42$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
19:00	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 42,47$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.8 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Патока)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	9,0
Условная вязкость при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	74,03
Плотность, г/см ³	-	1,1614
Показатель преломления при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,47-1,48	1,456
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,4

Рисунок 2.3 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании патоки в качестве модификатора



Пример 5. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением резорцина.

Загрузка реагентов:

Фенол 40 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Резорцин 5,2 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.9

Таблица 2.9 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением резорцина.

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
11:30	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта 2 часовой выдержки (до 13:30)
13:30	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,84$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
15:15	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,22$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
15:45	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 14,94$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$

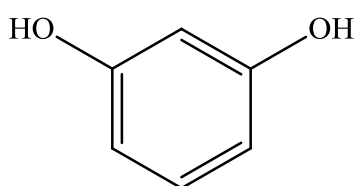
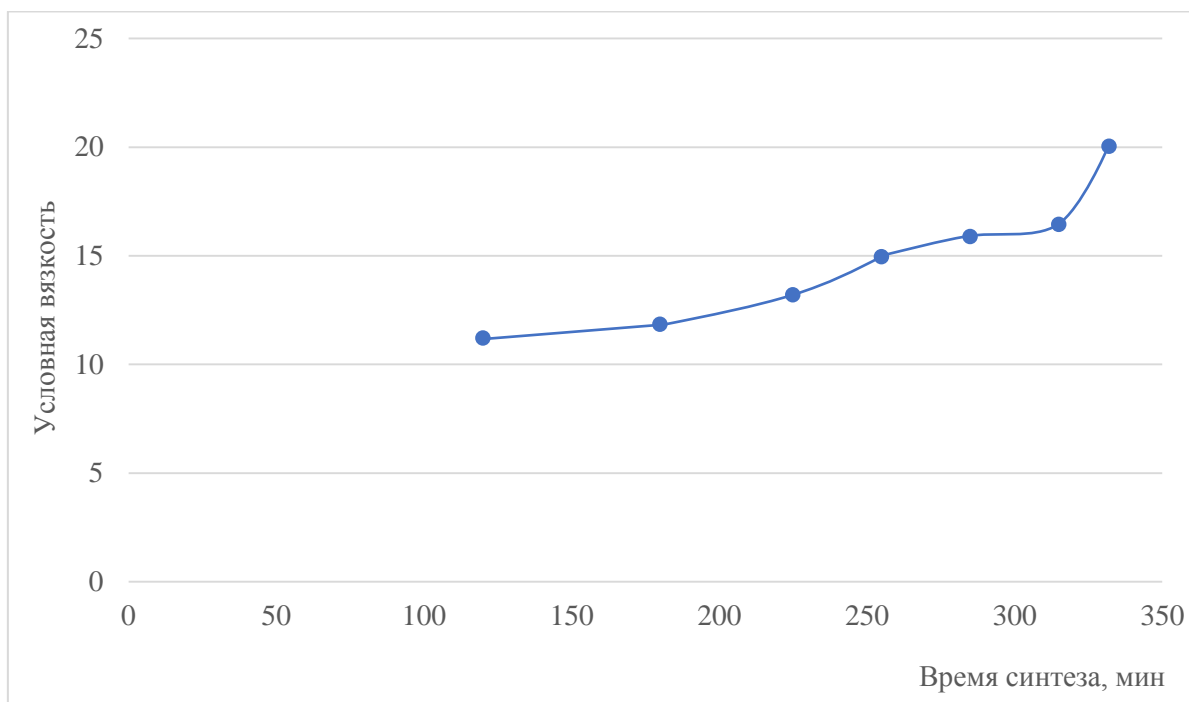
Продолжение таблицы 2.9

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
16:15	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 15,87$ сек; $t = 85$ °С
16:45	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 16,43$ сек; $t = 85$ °С
16:58	Отбор шестой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 20,03$ сек; $t = 86$ °С
17:02	Отбор седьмой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,06$ сек (горячая проба); $t = 85$ °С
17:15	Отбор восьмой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 21,93$ сек; $t = 84$ °С

Таблица 2.10 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Резорцин)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	1-2
Условная вязкость при 20 ± 5 С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	30,07
Плотность, г/см ³	-	1,1373
Показатель преломления при 20 ± 5 °С	1,47-1,48	1,468
Сухой остаток, % масс.	50-52	50,24

Рисунок 2.4 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании резорцина в качестве модификатора



Резорцинол — двухатомный фенол в виде бесцветных кристаллов со специфическим запахом. Резорцинол применяется в качестве ультрафиолетового поглотителя полимеров, при производстве резорцино-альдегидных смол, взрывчатых веществ, клеев для резины, дерева и металла, в качестве красителей, фармацевтических и аналитических реагентов, химических волокон.

Пример 6. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением ПВС (вариант 2).

Загрузка реагентов:

Фенол 35,9 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроксида калия) 3,5 г.

ПВС 4,2 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.11

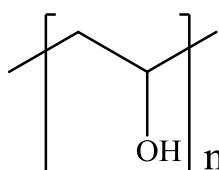
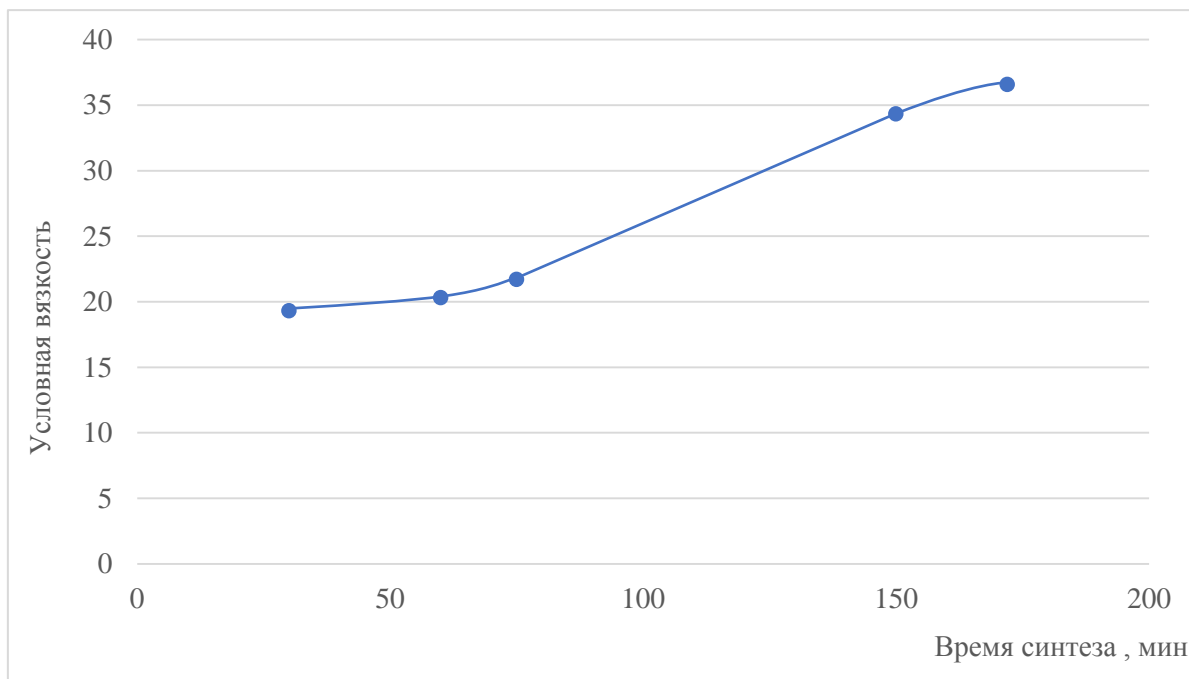
Таблица 2.11 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением ПВС (вариант 2).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:30	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта часовой выдержки (до 16:30)
16:30	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 20,32$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
16:45	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 21,70$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
18:00	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 36,58$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:13	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,52$ сек (горячая проба); $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:22	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 34,32$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.12 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (ПВС)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8-9
Условная вязкость при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	27,13
Плотность, г/см ³	-	1,151
Показатель преломления при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,47-1,48	1,471
Сухой остаток, % масс.	50-52	98,4

Рисунок 2.5 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании ПВС в качестве модификатора



Поливиниловый спирт (ПВС) – также известный как PVOH, PVA или PVAL, является термопластичным, синтетическим, водорастворимым полимером. Он не имеет запаха, не токсичен, устойчив к жирам, маслам и растворителям, прочный и пластичный. Применяется в качестве загустителя (при производстве клеев, латекса), полимеров, смол, блокатора CO₂ (при производстве бутылок ПЭТФ), а также в качестве эмульгатора в пищевой промышленности.

Пример 7. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине (вариант 2).

Данный синтез проводился в две стадии: на первой стадии готовилась исходная смола фенола с формальдегидом до заметного возрастания условной вязкости и покраснения реакционной массы. На второй стадии, не прерывая процесса, раствор резорцина в формалине равномерно загружался в колбу при температуре 85 °С. Текущий процесс продолжался до получения необходимого значения условной вязкости.

Загрузка реагентов:

1 стадия: Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Формалин 70 г.

2 стадия: Резорцин – 5,2 г.

Формалин 11,6

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.13

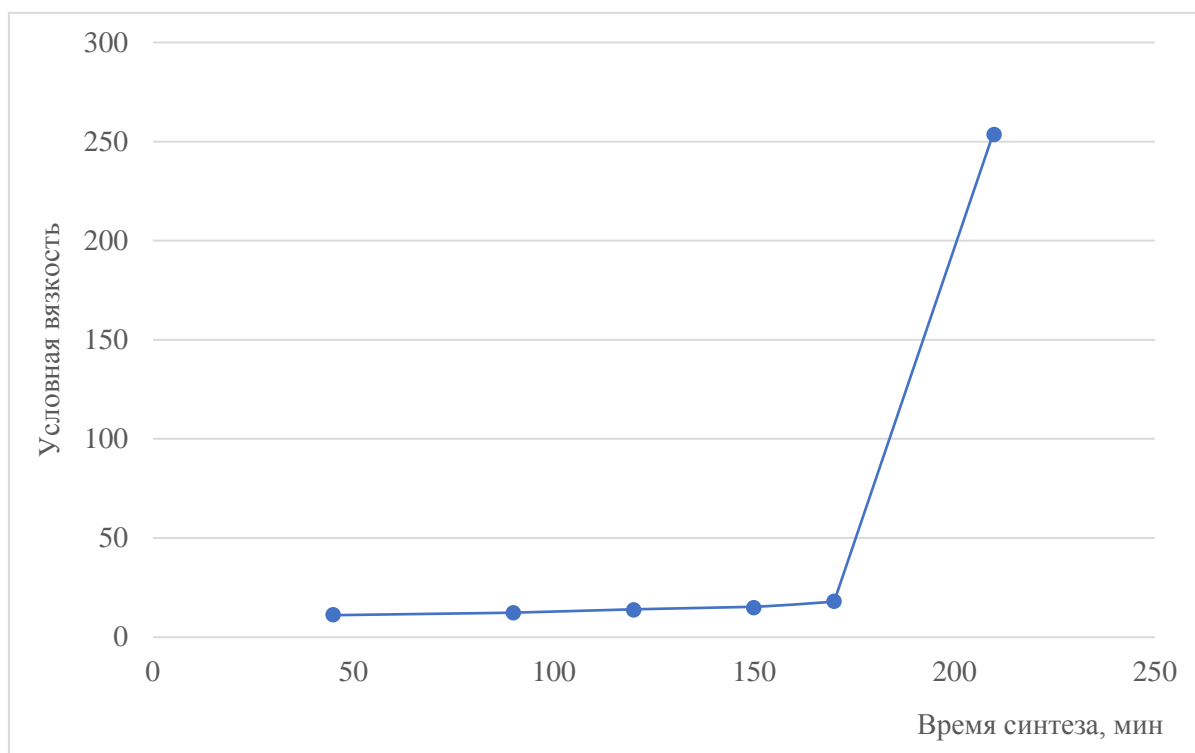
Таблица 2.13 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине (вариант 1).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:00	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта полуторачасовой выдержки (до 16:30)
16:30	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,15$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:00	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,64$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола приобрела темно-красный оттенок
17:30	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 14,73$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:50	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 17,92$ сек (горячая проба); $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
18:00	Загрузка р-ра резорцина в формалине
18:30	Отбор шестой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 263,5$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.14 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	1-2
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	266,6
Плотность, г/см ³	-	1,132
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,474
Сухой остаток, % масс.	50-52	60,51

Рисунок 2.6 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании резорцин в качестве модификатора



Пример 8. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки (вариант 2).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Патока 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.15

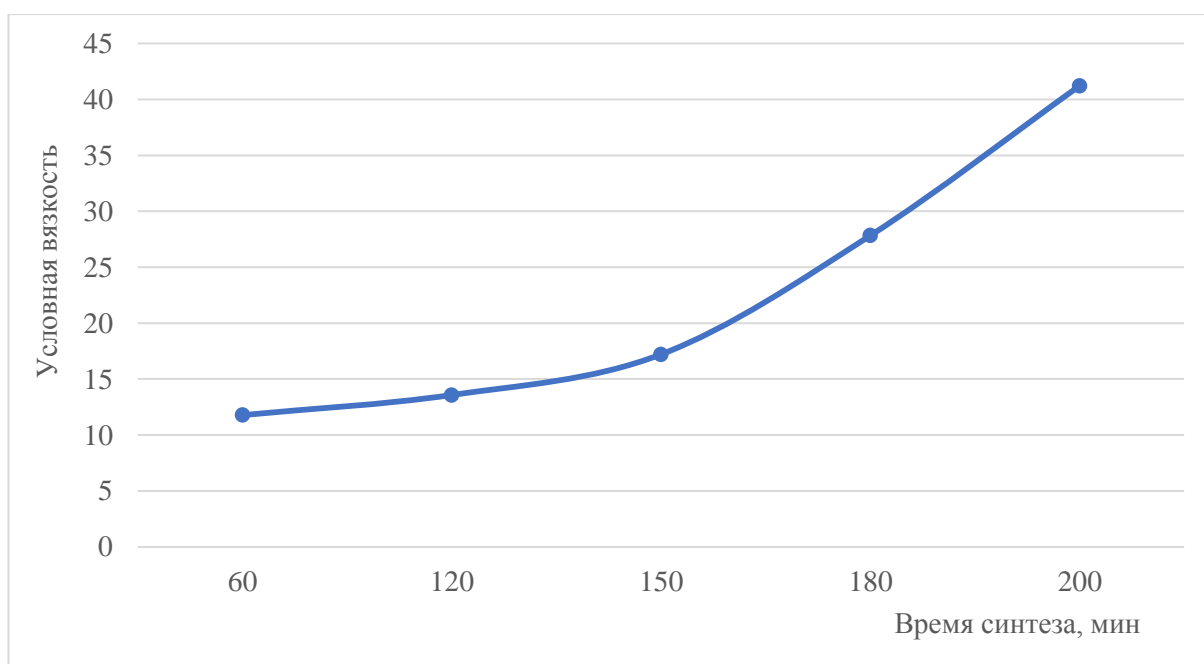
Таблица 2.15 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением патоки (вариант 2).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
13:04	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
14:00	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,78$ сек; $t = 83\text{ }^{\circ}\text{C}$
15:00	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,58$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
15:12	Загрузка патоки
15:30	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 17,21$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
16:00	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 27,84$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
16:20	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 41,23$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.16 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Патока)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8-9
Условная вязкость при 20±5С, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	42,53
Плотность, г/см ³	-	1,189
Показатель преломления при 20 ±5°С	1,47-1,48	1,638
Сухой остаток, % масс.	50-52	44,8

Рисунок 2.7 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании патоки в качестве модификатора



Пример 9. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы (вариант 2).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,3 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Глюкоза 8,5 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.17

Таблица 2.17 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением глюкозы (вариант 2).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:09	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$
13:00	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,35$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
14:00	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 13,67$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
14:11	Загрузка патоки
14:30	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 16,93$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$
15:00	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 21,67$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
15:30	Отбор пятой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 44,8$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

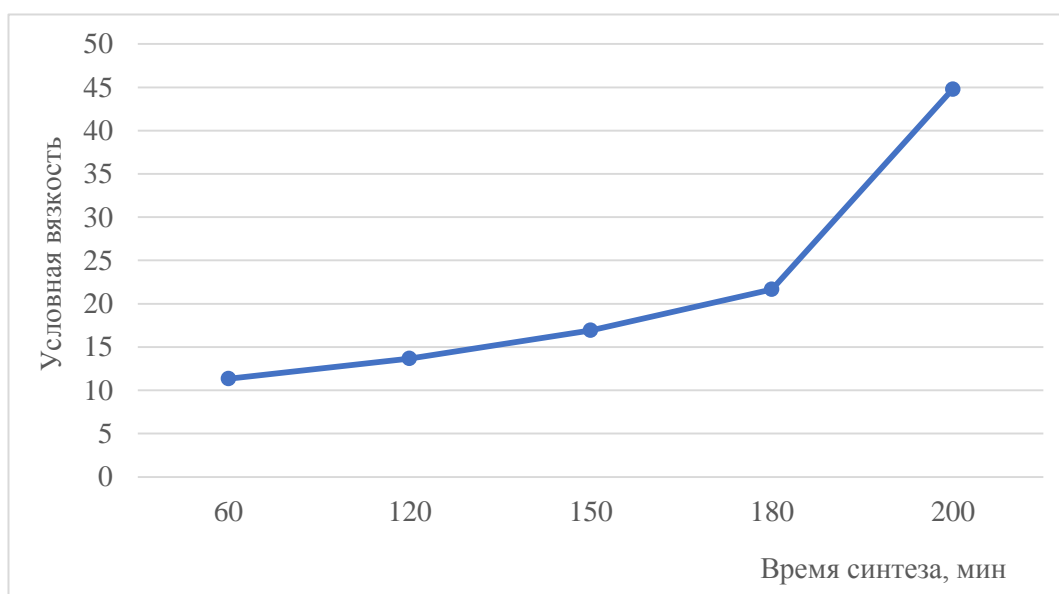
Таблица 2.18 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8-9
Условная вязкость при $20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246,сек.	45-55	50,07
Плотность, г/см ³	-	1,210

Продолжение таблицы 2.18

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Глюкоза)
Показатель преломления при 20 ±5С	1,47-1,48	1,640
Сухой остаток, %масс.	50-52	45,57

Рисунок 2.8 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании глюкозы в качестве модификатора



Пример 10. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине (вариант 2).

Данный синтез проводился в две стадии: на первой стадии готовилась исходная смола фенола с формальдегидом до заметного возрастания условной вязкости и покраснения реакционной массы. На второй стадии, не прерывая процесса, раствор резорцина в формалине равномерно загружался в колбу при температуре 85 °С. Текущий процесс продолжался до получения необходимого значения условной вязкости.

Загрузка реагентов:

1 стадия: Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроокиси калия) 3,5 г.

Формалин 70 г.

2 стадия: Резорцин – 5,2 г.

Формалин 11,6

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.19

Таблица 2.19 – Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением р-ра резорцина в формалине (вариант 2).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:45	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта часовой выдержки (до 16:45)
16:45	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,77$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:45	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 15,61$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола приобрела темно-красный оттенок
17:56	Загрузка р-ра резорцина в формалине
18:15	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 44,02$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

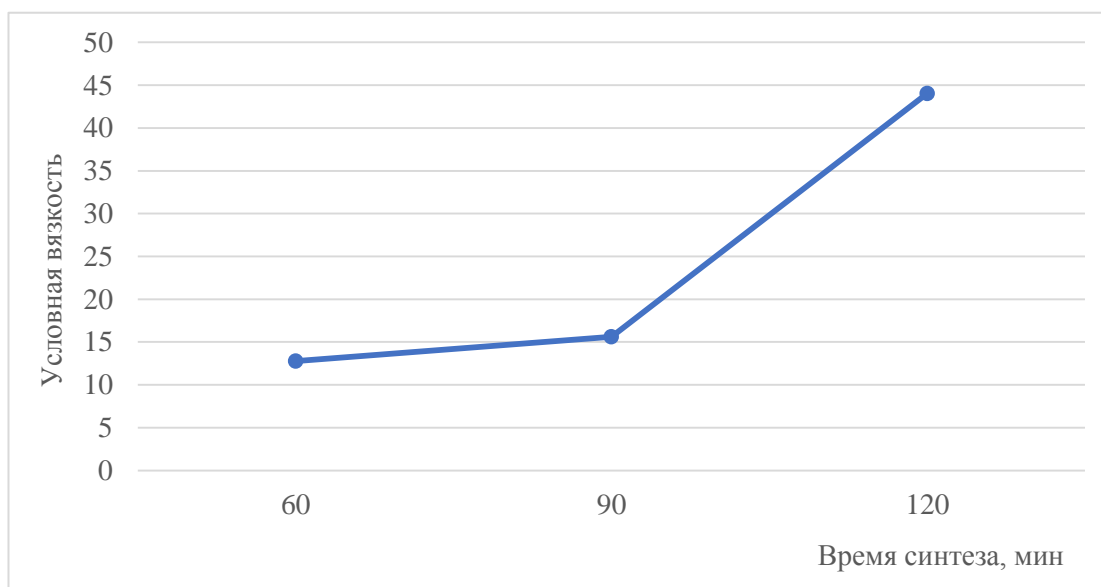
Таблица 2.20 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8
Условная вязкость при $20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	44,7
Плотность, г/см ³	-	1,161

Продолжение таблицы 2.20

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Показатель преломления при $20 \pm 5^\circ\text{C}$	1,47-1,48	1,479
Сухой остаток, % масс.	50-52	46,4

Рисунок 2.9 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании резорцина в качестве модификатора



Пример 11. Синтез фенолформальдегидной смолы с добавлением ПВС (вариант 3).

Загрузка реагентов:

Фенол 40,4 г.

Щелочь (50%-ый р-р гидроксида калия) 3,5 г.

ПВС 4,2 г.

Формалин 81,6 г.

Начало синтеза фиксируем от загрузки формалина.

Ход реакции представлен в таблице 2.21

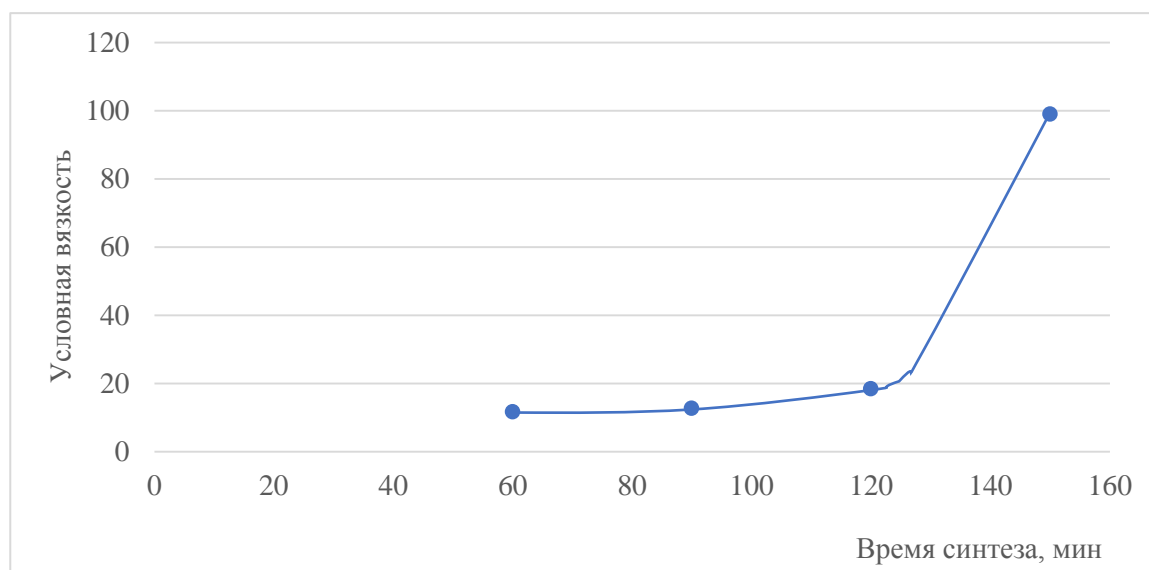
Таблица 2.21 – Синтез фенолформальдегидной смолы ПВС (вариант 3).

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
14:30	Добавление формалина, $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало отсчёта часовой выдержки (до 15:30)
15:30	Отбор первой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 11,66$ сек; $t = 84\text{ }^{\circ}\text{C}$
16:30	Отбор второй пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 12,71$ сек; $t = 86\text{ }^{\circ}\text{C}$, смола начинает приобретать темно-красный оттенок
17:30	Отбор третьей пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 18,42$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$
17:34	Загрузка ПВС
18:00	Отбор четвертой пробы, вязкость составляет $\mu_4 = 99,05$ сек; $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2.22 – Характеристики полученного продукта:

Показатель смолы	Исходная смола	Модифицированная смола (Раствор резорцина в формалине)
Водородный показатель, ед. рН	9,0-9,5	8
Условная вязкость при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, по вискозиметру ВЗ-246, сек.	45-55	117,3
Плотность, г/см ³	-	1,138
Показатель преломления при $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,47-1,48	1,477
Сухой остаток, % масс.	50-52	49,34

Рисунок 2.10 – Зависимость условной вязкости от времени синтеза при использовании ПВС в качестве модификатора



2.3 Методики аналитического контроля

5.6.1 Определение внешнего вида смолы

Цвет и однородность смолы определяется визуально по образцу, налитому в стеклянный стакан.

5.6.2 Определение концентрации водородных ионов (рН)

Концентрацию водородных ионов определяют потенциометрическим методом при помощи рН-метров лабораторного типа или иономера в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

5.6.3 Определение условной вязкости смолы

Условная вязкость является величиной, измеряющейся временем истечения определенного объема жидкости.

В емкость вискозиметра типа ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм наливают смолу объемом 100 мл до верхнего края прибора, при этом

закрывают отверстие сопла внизу вискозиметра. Под сток данного приспособления ставят стеклянный стакан вместимостью 150 мл. Открывают нижнее отверстие и с течением смолы включают секундомер. Секундомер останавливают в тот момент, когда смола прекращает свое течение из вискозиметра. Данный анализ проводится при температуре $20 \pm 0,5$ °С.

За результат принимается время истечения 100 мл смолы.

5.6.4 Определение массовой доли сухого остатка

На аналитических весах взвешивают пустой металлических бюкс, затем в него заливают 1,3 – 1,5 г смолы, взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах и ставят его в сушильный шкаф на 1 часа при 130 °С. По истечению данного времени металлический бюкс с сухим остатком ставят в эксикатор для охлаждения, затем взвешивают его.

Массовую долю сухого остатка рассчитывают по следующей формуле:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100\% , \quad (2.1)$$

где

m_1 – масса пустого металлического бюкса;

m_2 – масса бюкса со смолой;

m_3 – масса бюкса с сухим остатком.

5.6.5 Определение плотности.

Плотность определяется весовым методом. В цилиндр объемом 50 – 100 мл, предварительно взвешенном на весах с точностью не менее 0,01 г наливается смола до определенного объема и взвешивается повторно. Плотность определяется по формуле:

$$d_{20} = \frac{m_n - m_0}{V}, \quad (2.2)$$

где

d_{20} – плотность, г/см³

m_n – масса цилиндра с навеской;

m_0 – масса пустого цилиндра;

V – объем смолы в цилиндре.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2й синтез:

Текущий контроль процесса и заключение о готовности смолы может осуществляться по двум показателям: показатель преломления и вязкости. При введении поливинилового спирта динамика набора вязкости увеличивается, и конечная величина достигает более высокого показателя, кроме этого, характер набора вязкости так же меняется, что интересно в плане механизма реакции.

3й синтез:

При введении глюкозы динамика набора вязкости меняется. До некоторого времени вязкость набирается менее интенсивно, а затем резко увеличивается, что свидетельствует об изменении механизма процесса. С теоретической точки зрения это можно объяснить тем, что предварительно образующиеся промежуточные продукты взаимодействия фенола с формальдегидом, глюкозы с формальдегидом или фенола с глюкозой и формальдегидом одновременно в среднем имеют меньшую вязкость (из-за производных глюкозы с формальдегидом). Затем, при конденсации уже олигомерных промежуточных продуктов в полимерные вязкость резко возрастает из-за образования макромолекул. Значительное увеличение вязкости макромолекул может быть обусловлено стерическими затруднениями из-за введения глюкозы (конформационные сложности и наличие большего количества гидроксильных групп по сравнению с фенолом).

Основная задача модификатор данного типа – увеличение количества гидроксильных групп, что позволяет, во-первых, осуществлять отверждение более эффективно (позволяет получать более высокую степень сшивки), во-вторых, позволяет использовать данную смолу в качестве исходного вещества в получении полиуретановых композиционных материалов.

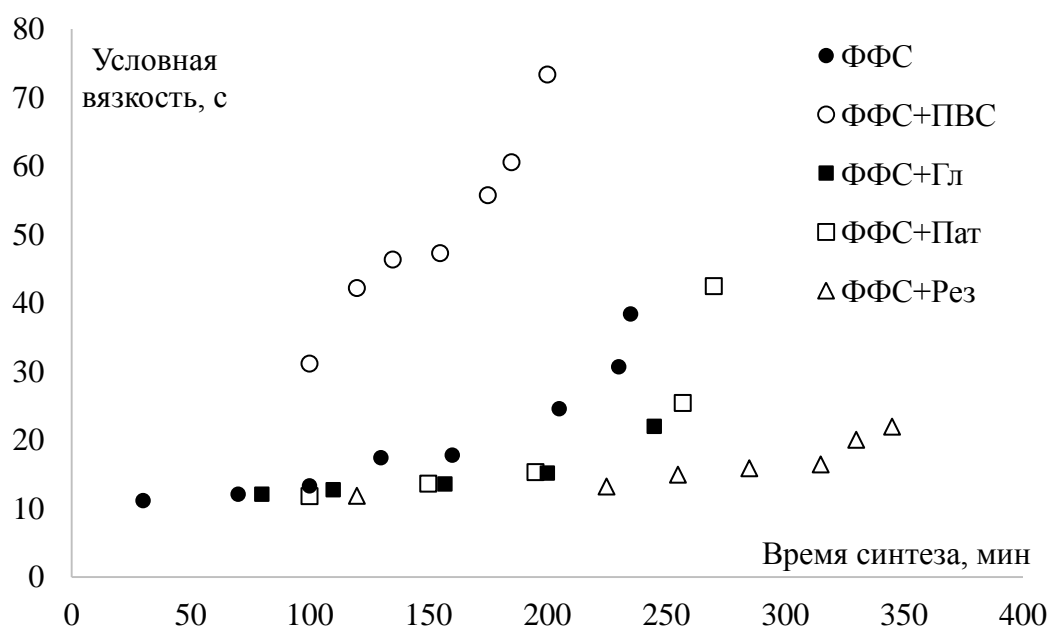
4й синтез:

При введении патоки динамика набора вязкости аналогична как в случае введения глюкозы, что объясняется одинаковой природой модификатора (в состав патоки входит глюкоза и другие углеводы). До некоторого времени вязкость набирается менее интенсивно. Момент интенсивного набора зафиксирован не был, так как реакция была остановлена. Причиной этому послужило расслоение в синтезе с глюкозой, что свидетельствует об излишней молекулярной массе и соответственно худшей дальнейшей перерабатываемости в готовое изделие (ДСП, покрытия и т.д.).

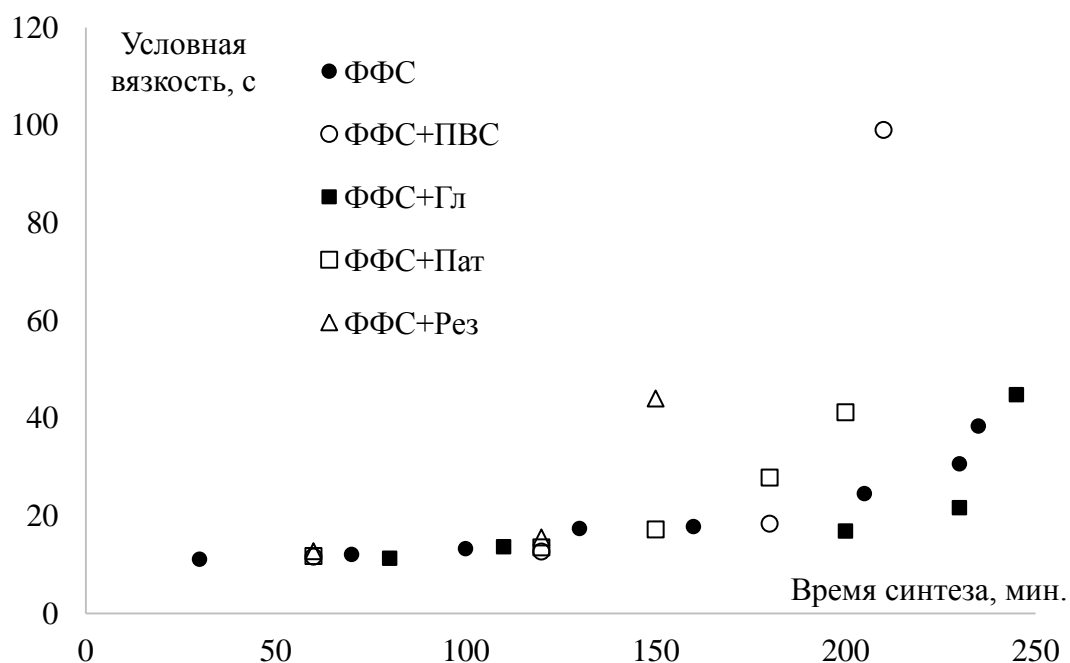
В первой серии синтезов модификаторы вводились на начальной стадии одновременно с загрузкой фенола. Результаты представлены на рисунке 3.1.

Во второй серии синтезов было принято решение вводить модификаторы после начала набора вязкости. Данная особенность позволяет включать модифицирующие агенты во время активной фазы наращивания цепи и при этом не тормозить начальную стадию образования полупродуктов фенола с формальдегидом. Результаты представлены на рисунке 3.2.

Рисунок 3.1. – Зависимость условной вязкости реакционной массы от времени синтеза при загрузке добавок на начальной стадии синтеза



. Рисунок 3.2. Зависимость условной вязкости реакционной массы от времени синтеза при загрузке добавок в активной стадии синтеза.



Модификаторы вводились в количестве 10% мольных от стандартной загрузки фенола, при этом мольное соотношение формальдегида к конденсирующим агентам сохранялось равным 2 : 1. Поливиниловый спирт проявляет себя как наиболее активный конденсирующий агент, при его использовании получают составы с наибольшей вязкостью. Это позволяет регулировать молекулярную массу даже при небольших количествах реагента. Значительное количество гидроксильных групп в патоке и глюкозе не дают ожидаемого эффекта, однако патока проявляет себя более стабильной добавкой предположительно из-за содержания декстрина, обладающего высокой молекулярной массой. Соответственно, встраивание молекулы декстрина в полимерную цепь значительно оказывает влияние на вязкость продукта. Резорцин является известным конденсирующим агентом, на основе него получают индивидуальные резорцинформальдегидные смолы. Однако в условиях одновременной конденсации с фенолом целесообразно вводить резорцин в активной фазе набора вязкости. При этом можно добиться прогнозируемого и не слишком резкого набора вязкости. В целом, применительно ко всем добавкам, рекомендуется их вводить в активной фазе конденсации.

4 РАССЧЕТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Расчет материального баланса на 1 тонну смолы

Для проектирования технологической схемы и выбора оборудования рассмотрим различные варианты объемов производства и составим материальный баланс процесса.

Принимаем стандартную загрузку реагентов из п.2.1 диссертации.

Стандартная загрузка составляет, % масс.:

формалин (37%)	–	19,5;
резорцин	–	55,3;
вода –		25,2.

Загрузка гидроокиси натрия (50%-ный раствор) составляет примерно 3,4% от массы реакционных компонентов и может регулироваться от достигаемого значения рН. Примем массу гидроокиси натрия 3,5% от массы реакционных компонентов.

Составим материальный баланс на 1 тонну продукта в виде готового раствора смолы и на загрузку стандартного реактора объемом 3 м³.

Примем потери на стенках реактора и прочих потерях 2% от массы продукта (m_{Π}), тогда масса смолы (m_C), которую необходимо получить составляет:

$$m_C = \frac{m_{\Pi} \times 102\%}{100\%} = 1000 \text{ кг} \times 1,02 = 1020 \text{ кг} \quad (4.1)$$

Смола получается в виде однородной реакционной массы без отделения водного слоя, поэтому данное значение является итоговым в статье расхода.

Рассчитаем долю щелочи, входящей в состав смолы и добавляемой в конце синтеза

Масса щелочи ($m_{\text{Щ}}$):

$$m_{\text{Щ}} = (m_{\text{С}}) \times \frac{3,5\%}{100\%} = 1020 \times 0,035 = 35,7 \text{ кг кг} \quad (4.2)$$

Рассчитаем загрузку оставшихся компонентов и далее массу исходных реагентов в соответствии с рецептурой.

Масса исходных реагентов ($m_{\text{И}}$)

$$m_{\text{И}} = m_{\text{С}} - m_{\text{Щ}} = 1020 - 35,7 = 984,3 \text{ кг кг} \quad (4.3)$$

Масса формалина ($m_{\text{Ф}}$):

$$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{И}} \times 19,5\%}{100\%} = 984,3 \times 0,195 = 191,9 \text{ кг кг} \quad (4.4)$$

Масса фенола ($m_{\text{Р}}$):

$$m_{\text{Р}} = \frac{m_{\text{И}} \times 55,3\%}{100\%} = 984,3 \times 0,553 = 544,4 \text{ кг кг} \quad (4.5)$$

Масса воды ($m_{\text{В}}$):

$$m_{\text{В}} = \frac{m_{\text{И}} \times 25,2\%}{100\%} = 984,3 \times 0,252 = 248,0 \text{ кг кг} \quad (4.6)$$

Составим таблицу материального баланса.

Таблица 4.1. Материальный баланс синтеза на 1 тонну продукта.

Приход		Расход	
Вещество	Масса, кг	Вещество	Масса, кг
Формалин	191,9	Продукт	1000,00
Фенол	544,4	Потери	20,00
Вода	248,0		
Щелочь (р-р)	35,7		
Итого	1020,00	Итого	1020,00

4.2 Расчёт материального баланса на стандартный реактор

Рассчитаем массу продукта, получаемого в стандартном реакторе объемом (V_p) 3 м^3 .

С учетом степени заполнения реактора $\varphi = 0,8$ объем смолы V_c составит

$$V_c = V_p \times \varphi = 3 \times 0,8 = 2,4 \text{ м}^3 \text{ кг} \quad (4.7)$$

С учетом плотности смолы, полученной по экспериментальным данным, равной $1,19 \text{ г/см}^3$, или 1190 кг/м^3 , масса смолы получаемой смолы составит:

$$m_c = V_c \times \rho = 2,4 \times 1190 = 2856 \text{ кг кг} \quad (4.8)$$

Рассчитаем массу получаемого продукта с учетом общих потерь 2%

$$m_{\Pi} = \frac{m_c \times (100\% - 2\%)}{100\%} = 2856 \times 0,98 = 2798,88 \text{ кг} \quad (4.9)$$

Потери составят

$$m_{\text{Пот}} = m_{\text{С}} - m_{\text{П}} = 2856 - 2798,88 = 57,12 \text{ кг} \quad (4.10)$$

Рассчитаем долю щелочи, входящей в состав смолы и добавляемой в конце синтеза

Масса щелочи ($m_{\text{Щ}}$):

$$m_{\text{Щ}} = (m_{\text{С}}) \times \frac{3,5\%}{100\%} = 2856 \times 0,035 = 99,96 \text{ кг} \quad (4.11)$$

Рассчитаем загрузку оставшихся компонентов и далее массу исходных реагентов в соответствии с рецептурой.

Масса исходных реагентов ($m_{\text{И}}$)

$$m_{\text{И}} = m_{\text{С}} - m_{\text{Щ}} = 2856 - 97,96 = 2756,04 \text{ кг} \quad (4.12)$$

Масса формалина ($m_{\text{Ф}}$):

$$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{И}} \times 19,5\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,195 = 537,43 \text{ кг} \quad (4.13)$$

Масса фенола ($m_{\text{Р}}$):

$$m_{\text{Р}} = \frac{m_{\text{И}} \times 55,3\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,553 = 1524,09 \text{ кг} \quad (4.14)$$

Масса воды ($m_{\text{В}}$):

$$m_{\text{В}} = \frac{m_{\text{И}} \times 25,2\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,252 = 694,52 \text{ кг} \quad (4.15)$$

Составим таблицу материального баланса.

Таблица 4.2. Материальный баланс синтеза на стандартный реактор объемом 3 м³.

Приход		Расход	
Вещество	Масса, кг	Вещество	Масса, кг
Формалин	537,43	Продукт	2798,88
Фенол	1524,09	Потери	57,12
Вода	694,52		
Щелочь (р-р)	99,96		
Итого	2856,00	Итого	2856,00

4.3 Расчет энергетического баланса

Энергетические затраты на осуществление синтеза заключаются в потреблении электроэнергии на осуществление нагрева. При сравнении энергозатрат перемешивание не учитывалось, т.к. режим перемешивания одинаков для всех методик синтеза.

Максимальная мощность электроплитки 1000 Вт (1кВт). При нагреве водяной бани электроплиткой на первой стадии выдержки реле было выставлено на 25% от максимального угла поворота и, соответственно, на 25% от максимальной мощности. При нагреве на второй стадии выдержки реле было выставлено на 2/3 от максимальной мощности, т.е. примерно на 66,7%.

Расход электроэнергии рассчитывается, как произведение текущей мощности на время работы электроприбора, т.е. Вт·ч:

$$Q = P \times K \times \tau \quad (4.16)$$

Рассчитаем тепловые затраты на первую стадию выдержки синтеза в условиях традиционного нагрева. Продолжительность стадии рассчитана из данных экспериментальной части

$$Q_{T1} = P_{max} \times K \times \tau = 1000 \times 0,25 \times \frac{120_{мин}}{60_{мин}} = 0,5 \text{ кВт} \quad (4.16)$$

Рассчитаем тепловые затраты на первую стадию выдержки синтеза в условиях традиционного нагрева. Продолжительность стадии рассчитана из данных экспериментальной части

$$Q_{T2} = P_{max} \times K \times \tau = 1000 \times 0,667 \times 110_{мин}/60_{мин} = 1222,8 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 1,223 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \quad (4.17)$$

Рассчитаем итоговые тепловые затраты при традиционном способе нагрева.

$$Q_T = Q_{T1} + Q_{T2} = 500 + 1222,8 = 1722,8 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \quad (4.18)$$

4.4 Описание технологического процесса

Реакционный аппарат представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферическими днищем и крышкой. Аппарат снабжен паровой рубашкой, соединен с трубчатым теплообменником.

В вертикальном цилиндрическом реакторе Р-4 (рис. 7), снабженном механической мешалкой и измерительными приборами, нагревают смесь фенола и формалина, поступающих из мерников Е-1 и Е-2 при помощи пара, пропускаемого через рубашку реактора.

Реакция фенола с формальдегидом экзотермична (335 кДж на 1 кг прореагировавшего фенола), поэтому, когда начнется реакция, температура в реакторе повышается и масса закипает. Чтобы формальдегид при этом не

улетучивался, пары его вместе с парами воды охлаждаются в конденсаторе Т-5 и образующийся водный раствор формальдегида вновь возвращают в реактор. По окончании реакции смесь в реакторе расслаивается: смола собирается внизу реактора, а вода, выделившаяся при реакции и внесенная с формальдегидом, образует верхний слой. Воду отгоняют, создавая в сборнике Е-6 вакуум и используя конденсатор в качестве прямого холодильника. Освобожденную от воды смолу сливают из аппарата через нижнее отверстие. Вакуум-сушку смолы ведут при 70—75°C и разрежении не менее 480—500 мм рт.ст. По окончании вакуум-сушки включают обратный холодильник и охлаждают полученную смолу до 20—30°C.

Готовая смола представляет собой однородную прозрачную жидкость от красновато-коричневого до темно-коричневого цвета.

Получение резольных смол удобно контролировать по температурной кривой, представленной на рис. 4.2.

Рисунок 4.1 – Технологическая схема получения фенолформальдегидной
СМОЛЫ

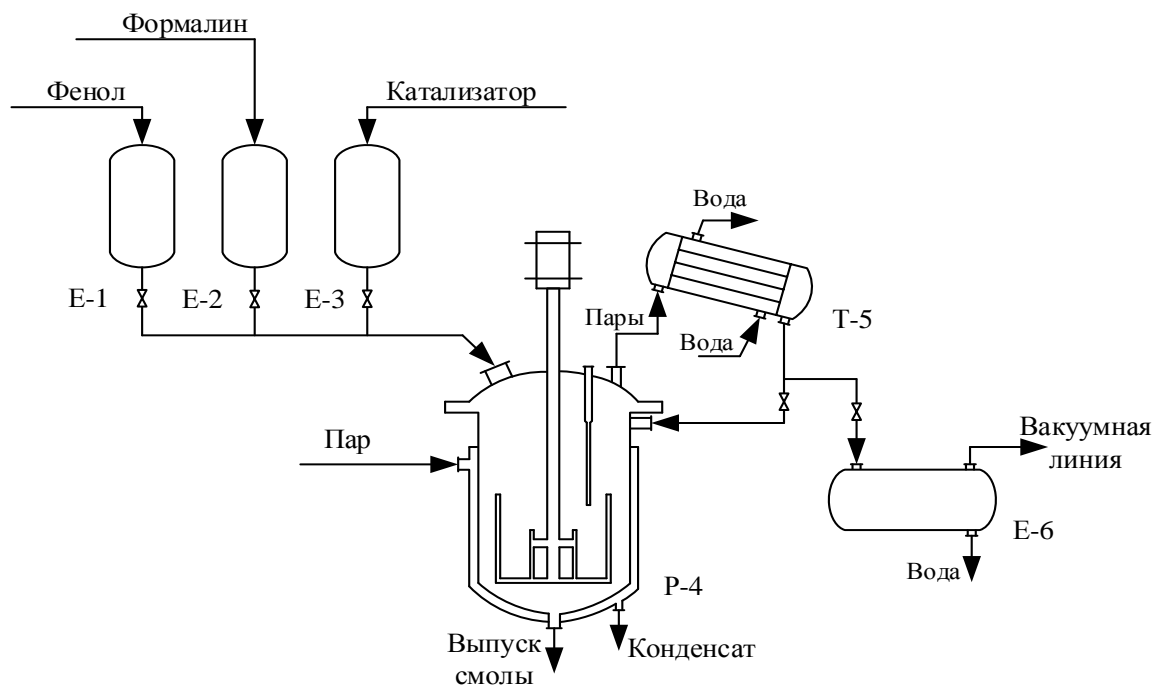
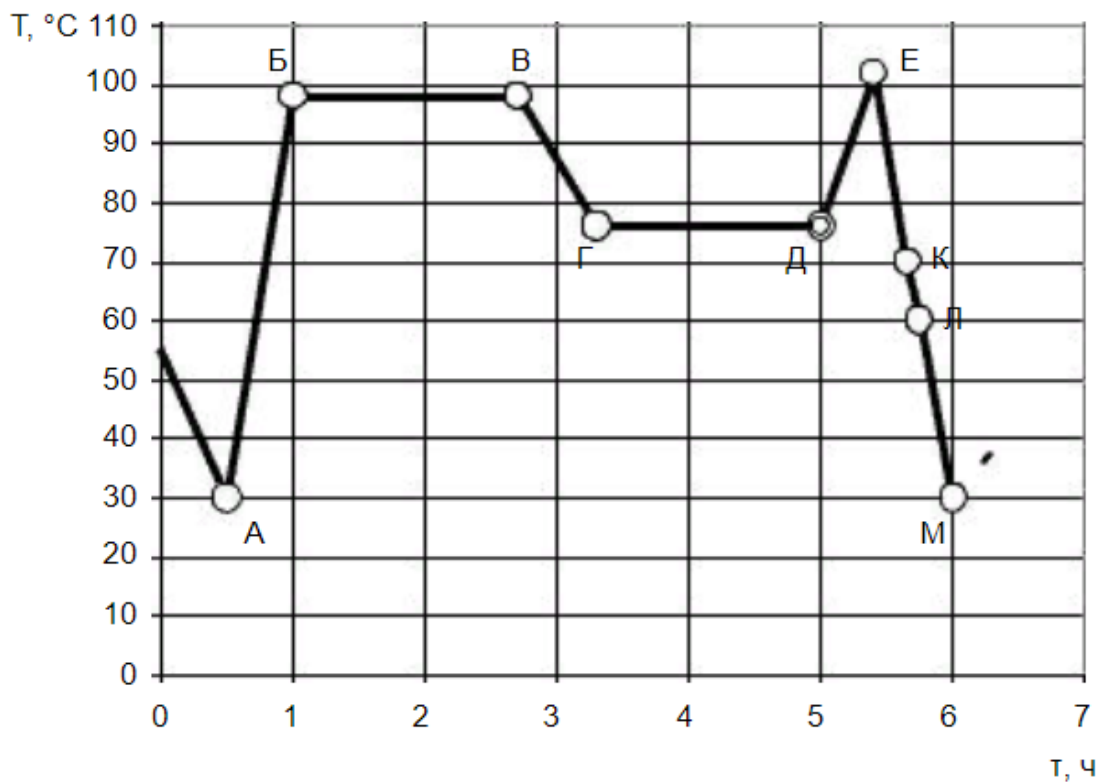


Рисунок 4.2 – Температурная кривая получения резольных смол



где АБ – нагревание до кипения; БВ – кипение; ВГ – перевод на сушку под вакуумом; ГД – сушка при постоянной температуре; ДЕ – период конца сушки; ЕК – растворение твердой смолы; КЛ – выгрузка лака; ЛМ – охлаждение реактора и его осмотр; М – загрузка сырья в реактор на новый цикл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Определены условия и характеристики синтеза фенолформальдегидной смолы резольного типа промышленной рецептуры в лабораторных условиях.
2. Разработаны методики синтеза модифицированных фенолформальдегидных смол.
3. Произведен расчет материального баланса на 1 тонну готовой смолы и на стандартный реактор объемом 3 м³.
4. Предложена принципиальная технологическая схема получения резорцинформальдегидной смолы периодическим способом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Y. Effect of modification with phenol formaldehyde resin on the mechanical properties of wood from Chinese fir / F. Benhua, Y. Yan, Z. Rongjun // Modification phenol formaldehyde resin. – 2013. P. 272-282.
2. Fink Johannes Karl. Reactive polymers fundamentals and applications // A concise guide to industrial polymers. – 2005. P. 241-275.
3. Liteplo R.G. Formaldehyde / R. Beauchamp, M.E. Meek, R. Chénier // Concise International Chemical Assessment Document. Geneva. 2002.
4. Wu G. Low-volatile and strongly basic tertiary amino alcohols as catalyst for the manufacture of improved phenolic resins // US Patent 5 623 032, assigned to Angus Chemical Company, Buffalo Grove, IL. 1997.
5. Takei H. Effects of electron beam irradiation on impact value of novolak-type phenol CF RTP / K. Iwata, M. Salvia, A. Vautrin, Y. Nishi // Materials transactions. – 2010. P. 2259–2265.
6. Rediger R.A. Phenol-formaldehyde novolac resin having low concentration of free phenol / E. Lucas // US Patent 9 458 350, assigned to Georgia-Pacific Chemicals LLC, Atlanta, GA. 2016.
7. He G.B., Curing process of powdered phenol-formaldehyde resol resins and the role of water in the curing systems / B. Riedl, A. Ait-Kadi // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. P. 1371–1378.
8. Waitkus P.A., Polymer composition for curing novolac resins / T.N. Morrison // US Patent 6 569 918, assigned to Plastics Engineering Company, Sheboygan, WI. 2003.
9. Radosław Mirski. Properties of Phenol–Formaldehyde Resin Modified with Organic Acid Esters / Dziurka Dorota, Łęcka Janina // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. P. 3358–3366.
10. Grenier-Loustalot M.F. Phenolic resins: Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics / S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, D. Bedel // Polymer. – 1996. P. 1363–1369.

11. Kaledkowski B. Synthesis of phenol-formaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts / J. Hetper // *Polymer*. – 2000. P. 1679–1684.
12. Hse C. Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards / F. Feng, P. Hui // *Forest Products Journal*. – 2008. P. 56-61.
13. Young No B. Evaluation of Melamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins as Particleboard Binders / G. Moon Kim // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. P. 4148-4156.
14. Moon Kim G. Curing of Low Level Melamine-Modified Urea-Formaldehyde Particleboard Binder Resins Studied with Dynamic Mechanical Analysis (DMA) / B. Young No // *Wiley Inter Science*. □ 2004. P. 377–389.
15. Nabih H.I. Visbreaking of a heavy gas oil fraction promoted by phenol formaldehyde sulphonate polymer / A.M.A. Omar and R.M. Habib // *Afinidad-Barcelona*. – 2003. P. 289-294.
16. Duval A. A review on lignin-based polymeric, micro-and nano- structured materials / M. Lawoko // *React. Funct. Polym.* – 2014. P. 78–96.
17. Yang S. Preparation of lignin-phenol- formaldehyde resin adhesive based on active sites of technical lignin / J.Q. Wu, Y. Zhang, T.Q. Yuan, R.C. Sun // *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*. – 2015. P. 266-272.
18. Yang S. Lignin–phenol–formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins / Y. Zhang, T.Q. Yuan, R.C. Sun // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. P. 400.
19. El Mansouri N.E. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: application to lignosulfonate, Kraft, soda anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins / J. Salvadó // *Industrial Crops and Products*. – 2006. P. 8-16.
20. Wang G. 2014. Carbohydrate elimination of alkaline-extracted lignin liquor by steam explosion and its methylation for substitution of phenolic adhesive / H. Chen // *Ind. Crop. Prod.* – 2014. P. 93–101.

21. Li M.F. Formic acid based organosolv pulping of bamboo (*phyllostachys acuta*): Comparative characterization of the dissolved lignins with milled wood lignin / S.N. Sun, F. Xu, R.C. Sun // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. P. 80-89.
22. Constant S. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study / H.L. Wienk, A.E. Frissen, P. de Peinder, R. Boelens, D.S. van Es, R.J.H. Grisel, B.M. Weckhuysen, W.J.J. Huijgen, R.J.A. Gosselink, P.C. Bruijnincx // *Green Chemistry*. – 2016. P. 2651–2665.
23. Bo Panga. Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins / Yanga Sheng, Fang Wei, Yuan Tong-Qi, S Dimitris. Argyropoulosb, Sun Run-Cang // *Industrial Crops & Products*. – 2017. P. 316-326.
24. Stücker A. Lignins from enzymatic hydrolysis and alkaline extraction of utilization in lignin-phenol-formaldehyde resins / F. Schütt, B. Saake, R. Lehnen // *Industrial Crops and Products*. – 2016. P. 24.
25. Saari N. Preparation and characterization of lignin from Malaysian coconut coir husk (CCH) as a potential precursor in phenol-formaldehyde (phenolic) resins for the plastics industry / N. Fatin, D. Samsudin, N.M. Abdul Wahab, N.A. Majid, R. Daik, M. Ishak, M. Azlan // *Advanced Materials Research*. – 2016. P. 583– 587.
26. Stuecker A. Organosolv lignin in phenol- formaldehyde resins-effect of molecular weight and lignin methylation / J. Podschun, M. Heitmann, R. Lehnen // *Towards Forest Products and Processes with Lower Environmental Impact: 5th International Conference on Environmentally Compatible Forest Products*. – 2014. P. 251–261.
27. Valkonen S. Use of low molecular weight lignin together with lignin for the production of a phenol-formaldehyde binder composition / S. Pietarinen, O. Ringena, K. Es-kelinen // *US Patent 9 469 795*, assigned to UPM-Kymmene Corporation, Helsinki. 2016.

28. Gao J. Structure and properties of boroncontaining bisphenola formaldehyde resin / Y. Liu, F. Wang // Eur. Polym. J. –2001. P. 207– 210.

29. Gao J. Structure of a boroncontaining bisphenol-f formaldehyde resin and kinetics of its thermal degradation / L. Xia, Y. Liu // Polym. De- grad. Stab. – 2004. P. 71–77.

30. Liu Y.F. Curing kinetics of boroncontaining phenolformaldehyde resin formed from paraformaldehyde / J.G. Gao // Int. J. Chem. Kinet. – 2002. P. 638– 644.

31. Liu Y., Thermal properties and stability of boron-containing phenolformaldehyde resin formed from paraformaldehyde / J. Gao, R. Zhang // Polym. Degrad. Stab. – 2002. P. 495–501.

32. Pugazhenth N. Preparation and properties of phenol-formaldehyde resin reinforced with recycled cellulose fiber(RCF) / J. Thamilarasan, A. Kumar // International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET). – 2017. P. 59-64.

33. Цветкова И.В. Выполнение и защита магистерской диссертации: электрон. учеб. пособие / А.А. Голованов. – М. : Химическая технология. – 2018. 48 с.