

Г. Б. РАВИЧ и А. А. ФРОЛОВА

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 31 III 1953)

Исследование процесса конденсации фенола с формальдегидом методами фазового, в первую очередь, методом дифференциально-термического анализа, представляет значительный научный и прикладной интерес.

Выяснение строения резитов представляет весьма трудную задачу ввиду нерастворимости и неплавкости смол в стадии отверждения. Обычные химические методы исследования не всегда эффективны. Исследование фенол-формальдегидных смол методом физико-химического анализа позволяет подойти к изучению сложного процесса как при образовании резола, так и при переходе его в резит. Представлялось интересным получить термографическую характеристику реакции образования фенол-формальдегидных смол. С этой целью нами предпринята попытка изучить методом термического анализа реакцию конденсации фенола с формальдегидом в зависимости от соотношений исходных компонентов в кислой среде (новолачные смолы) и процесса отверждения в присутствии гексаметилентетрамина (уротропина). Кроме того была сделана попытка выяснить влияние катализатора и термообработки при отверждении резола на свойства резита.

Изучение тепловых эффектов, имеющих место в процессе конденсации фенола с формальдегидом и в процессе последующего перехода образовавшихся смол из состояния резола в резитол и даже в резит, позволяет ближе подойти к количественной характеристике этих сложных процессов, выявлению температурных зон реакции и реакционной способности различных смол.

Для изучения начальной стадии реакции взаимодействия фенола и формальдегида составлялись смеси различного состава от 10 до 90% фенола.

Исходными компонентами были кристаллический фенол и 37% формальдегид. Непосредственно перед опытом вводился катализатор конц. HCl из расчета 0,024 см<sup>3</sup> на 10 г.

Смолы исследовались методом дифференциально-термического анализа с записью кривых на автоматическом пирометре Н. С. Курнакова. В качестве эталона при дифференциальной записи избиралась окись алюминия. Результаты исследования представлены на рис. 1, а — е, отвечающих возрастающему процентному содержанию фенола в реакционной смеси. При этом естественно, что основные условия эксперимента: скорость нагревания, количество катализатора, навеска оставались строго постоянными для всех опытов, и экзотермика реакции зависела только от процентного содержания фенола в реакционной смеси (скорость нагревания составляла 4° в минуту).

Как видно из этих кривых, экзотермичность реакции закономерно возрастает до 60—70% содержания фенола. Дальнейшее нарастание процентного содержания фенола в реакционной смеси резко снижает интенсивность реакции конденсации, которая практически «затухает» при 90 вес. % фенола в системе.

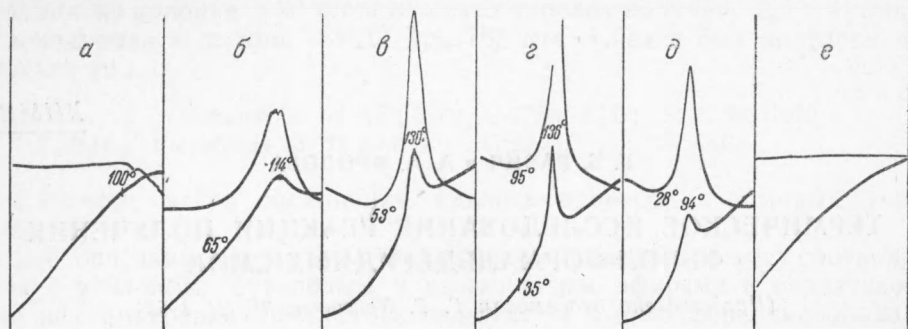


Рис. 1. Термограммы реакции взаимодействия фенола и формальдегида. а — 10% фенола, б — 30%, в — 58%, г — 70%, д — 80%, е — 90%

Используя в качестве эталона вещество с известной из литературы теплотой фазового перехода (теплота плавления, кристаллизации, превращения и т. д.), можно полуколичественно оценивать тепловой эффект реакции конденсации в калориях. Таким образом, дифференциально-термический анализ позволяет наглядно представить теплоты реакции взаимодействия фенола и формальдегида на разных стадиях реакции. (Из-

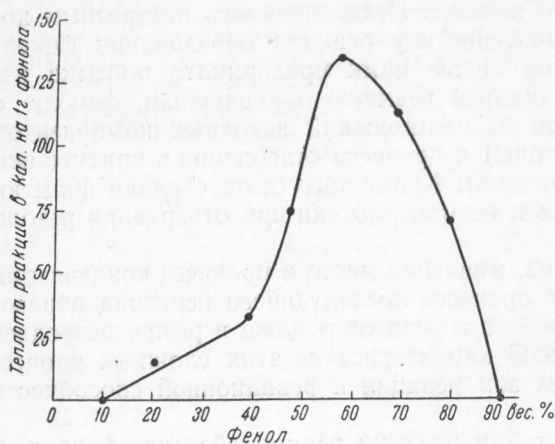


Рис. 2

вестна работа Л. М. Песина и Ч. Г. Хасанова (1) по определению теплот феноло-формальдегидной конденсации). Из рис. 2 видно, что наибольшее количество тепла, выделяющегося при взаимодействии фенола с формальдегидом, соответствует 58 вес. % фенола в смеси.

На резольных смолах нами были поставлены опыты по термографической характеристике всего процесса образования смол, начиная от стадии взаимодействия фенола и

формальдегида и кончая образованием резитов.

Для этого кристаллический фенол и формальдегид (формалин 37%), взятые в отношениях 6:7 (что отвечает производственным условиям проведения реакции конденсации), помещались в пробирку, куда давался дополнительно катализатор NaOH в виде 10% водного раствора. Реакционная смесь немедленно подогревалась с постоянной скоростью (4° в мин.) от комнатной температуры до 200°.

В результате реакции, длившейся обычно около 2 час., мы получали типичные резитные структуры в виде неплавкой и нерастворимой смолы. Наши условия, естественно, отличались от производственных, в первую очередь тем, что мы не подвергали промежуточные продукты вакуумной сушке и позволяли летучим продуктам удаляться из пробирки в условиях атмосферного давления.

Следует отметить, что в данных условиях, даже варьируя процент катализатора NaOH от 0,5 до 20%, мы получали весьма типичный и совершенно воспроизводимый вид кривых, характеризующих последовательность термических эффектов при проведении реакции конденсации (см. рис. 3).

Четко различим экзотермический эффект, начинающийся, обычно 60—67° и завершающийся в пределах 110—114°. Этот эффект, очевидно, отвечает стадии образования резолов, т. е. реакции конденсации.

Легко кипящие составляющие, в том числе и вода, образующаяся при этой реакции, удаляются при последующем нагревании в пределах температур 110—130°, после чего наступает снова экзотермический эффект, по видимому, эффект отверждения резолов с образованием трехмерных структур, максимум которого обычно отвечает 168—180°.

Последующим этапом нашей работы явилось более детальное исследование отдельных типичных стадий процесса, а именно: 1) стадии образования резолов при взаимодействии фенола и формальдегида; 2) стадии образования резитов при прогреве резольных структур. В последнем случае мы могли использовать производственные продукты, любезно переданные нам проф. Г. С. Петровым.

Вопросом, представляющим наибольший интерес, являлась термографическая характеристика процессов, сопровождающих переход смолы из стадии резола в стадию резита.

Были подвергнуты исследованию резолы, полученные конденсацией фенола с формальдегидом со щелочными катализаторами (аммиаком, щелочью и HCl).

Таким образом, термический анализ выявил температурные зоны экзотермических эффектов, возникающих при прогревании резолов (наличие взаимно сменяющихся эндо- и экзотермических эффектов). Эндо-термические эффекты связаны, очевидно, с испарением летучих продуктов, присутствующих в смоле. Наибольший интерес вызывает резкий экзотермический эффект, максимум которого лежит при 165—175°.

Таким образом, тепловые эффекты при переходе смол. из стадии резола в стадию резита могут найти свою термографическую характеристику путем дифференциальной записи кривых нагревания.

Резюмируя изложенное, отметим, что выполненное нами предвари-

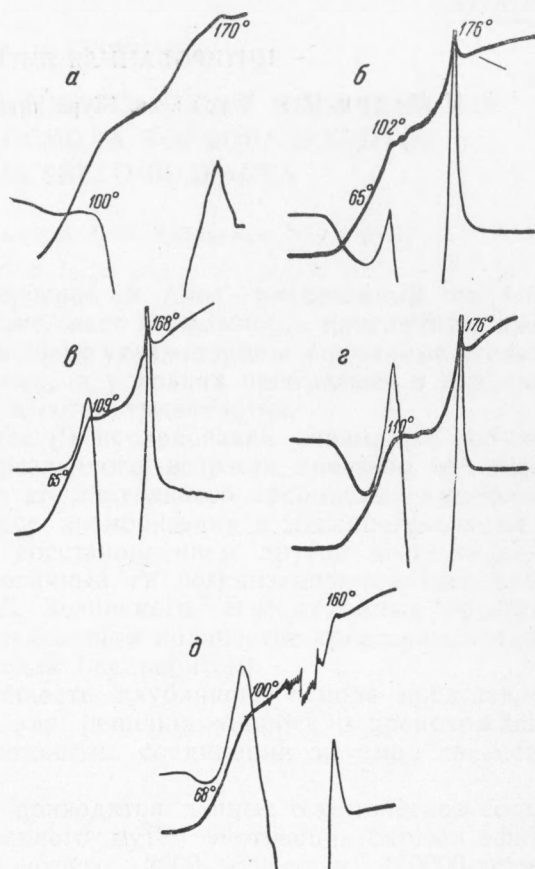


Рис. 3. Термограммы реакции взаимодействия фенола с формальдегидом смеси 58% фенола. а — без катализатора, б — 0,5% NaOH, в — 2%, г — 3%, д — 5%.

тельное исследование процесса конденсации фенол-формальдегидных смол в стадиях перехода от резольных к резитным структурам позволяет отчетливо различать эндотермические и экзотермические эффекты процессов, сопровождающих или обуславливающих этот переход.

Возможно, очевидно, высказать и более общее положение о целесообразности исследования многих сложных химических реакций методом дифференциально термического анализа.

Поступило  
3 X 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Песин, Ч. Г. Хасанов, Журн. пром. орг. хим., 7, № 6, 314 (1940).