

7-дәріс.

Фенол-альдегидті полимерлер. Фенол-альдегидті полимерлерді синтездеу процестерінің ерекшеліктері. Новолакты және резолды олигомерлердің түзілу механизмі. Фенопластар.

Доцент

Токтабаева А.К.

6B07104 – «Органикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы

Дәріс мақсаты:

Студенттерге фенол-альдегидті полимерлердің синтезі мен олардың түзілу механизмдерінің теориялық негіздерін түсіндіру; фенол мен альдегидтің конденсация реакциялары негізінде новолакты және резолды типтегі олигомерлердің түзілуін талдау; фенол-альдегидті полимерлердің құрылымы мен қасиеттеріне әсер ететін факторларды анықтау; фенопластардың өндірістік алыну технологиясын, қасиеттерін және қолданылу салаларын түсіндіру.

Негізгі сұрақтар

1. Фенол-альдегидті полимерлердің химиялық табиғаты мен тарихи дамуы қандай?
2. Поликонденсация реакциясының жалпы механизмі қандай?
3. Фенол мен формальдегид арасындағы конденсация қандай шарттарда жүреді?
4. Қышқылдық және сілтілік ортадағы реакциялардың айырмашылығы неде?
5. Новолак пен резол шайырларының түзілу ерекшеліктерін салыстырыңыз.
6. Фенопластардың құрылымы мен қасиеттері қандай?
7. Фенопластардың негізгі қолдану салалары қандай?
8. Мочевина- және меламина-формальдегидті шайырлар қалай түзіледі?
9. Қазіргі уақытта фенол-альдегидті шайырлардың экологиялық мәселелері қандай?
10. Фенолформальдегидті шайырлар өндірісінің технологиялық кезеңдерін атаңыз.

Қысқаша тезис

Фенол-альдегидті полимерлер – синтетикалық полимерлердің алғашқы және ең маңызды тобының бірі. Олар фенол мен формальдегидтің конденсациясы нәтижесінде түзіледі және новолак пен резол типті шайырларға бөлінеді.

Поликонденсация процесі кезінде фенол молекуласының орто- және пара-позицияларындағы активті сутек атомдары формальдегидтің карбонил тобына қосылып, метилен көпіршелері ($-\text{CH}_2-$) арқылы байланысқан макромолекулалар түзеді.

Қышқылдық ортада артық фенол қолданылғанда новолактар түзіледі — олар термопластикалық, өздігінен қатаймайды және қатайтқыш (формальдегид) енгізгенде ғана үш өлшемді полимерге айналады.

Сілтілік ортада, артық формальдегид жағдайында резолдар түзіледі — олар қосымша қыздыру кезінде өздігінен қатайып, резит деп аталатын торлы, термореактивті полимерге айналады.

Фенолформальдегидті шайырлар жоғары механикалық беріктігімен, жылуға және химиялық әсерлерге төзімділігімен, электр оқшаулау қасиеттерімен ерекшеленеді. Олар фенопластарды, желімдерді, лак-бояу материалдарын, электротехникалық бұйымдарды және тежегіш төсемдерді өндіруде қолданылады.

Экологиялық тұрғыдан фенол мен формальдегидтің уыттылығы және өндірістік қалдықтардың зияндылығы белгілі, сондықтан соңғы жылдары экологиялық қауіпсіз және модификацияланған (меламин-, мочевино-, эпоксидті) фенолальдегидті шайырлар әзірленуде.

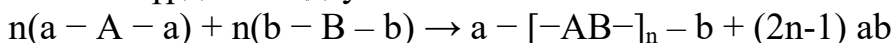
Дәріс жоспары:

1. Фенол-альдегидті полимерлердің жалпы сипаттамасы мен тарихи дамуы.
2. Негізгі мономерлер: фенол және формальдегид.
3. Фенол мен альдегид арасындағы конденсация реакциясы:
 - реакцияның жалпы механизмі;
 - катализаторлардың әсері (қышқылдық және сілтілік ортада).
4. Поликонденсацияның сатылары мен технологиялық ерекшеліктері.
5. Фенопластардың құрылымы, қасиеттері және қолдану салалары.
6. Артықшылықтары мен кемшіліктері, заманауи модификацияланған фенопластар.

Поликонденсация - деп қосымша заттар бөле жүретін төмен молекулалы қосылыстардан жоғары молекулалы қосылыстардың түзілу реакциясын айтады. Поликонденсация әдісі бойынша полимер алу үшін әр түрлі химиялық реакциялар қолданылады. Олар: этерификациялау, аминдеу, ароматикалық орынбасу және т.б.

Поликонденсация екі функционалдық топтардың әрекеттесуінен жүреді.

Жалпы түрдегі теңдеуі:



Мұндағы: $a - A - a$, $b - B - b$ — бастапқы мономерлер,

а және b –функционалдық топтар, ab – бөлінетін қосымша зат.

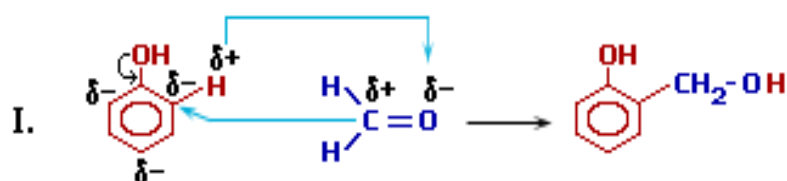
Поликонденсация реакциясын балқымада, ерітіндіде немесе екі фазаның бөліну шекарасында жүргізіледі. Барлық шығарылатын полимердің 1/4 бөлігі поликонденсация әдісімен алынады.

Поликонденсация реакциясында тізбек біртіндеп өседі: алғашында бастапқы мономерлер бір-бірімен, содан кейін түзілген қосылыстар жеке- жеке сол мономерлердің молекулаларымен әрекеттесіп, нәтижесінде жоғары молекулалы қосылыс түзіледі. Мысалы: фенол-формальдегид шайларының негізінде алынатын пластмассалар сатылы поликонденсация реакциясы арқылы синтезделінеді.

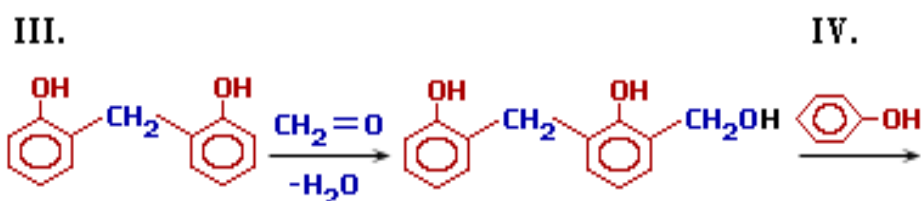
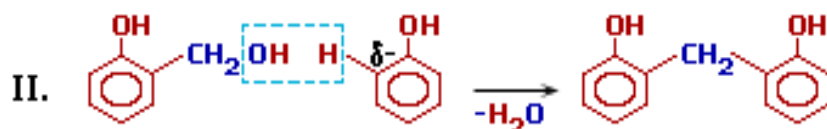
Фенолформальдегидті шайырлар – синтетикалық термопластика немесе термосеттер, фенолдың формальдегидпен сілтілі немесе қышқыл ортада поликонденсациялануының сұйық немесе қатты олигомерлік өнімдері (бакелит, новолак және резоль шайырлары), сәйкесінше олардың қасиеттеріне әсер етеді. Олар әртүрлі толтырғыштары бар (целлюлоза, шыны талшық, ағаш ұны) (ағаш талшықтары және бөлшектер тақталары), желімдер, сіңдіру және құю композициялары (фанер, тоқылған және талшық толтырылған материалдар үшін) бар толтырылған престі композицияларды өндіруде байланыстырғыш ретінде алу үшін қолданылады.). Сілтілер мен полярлы еріткіштердің сулы ерітінділерінде ериді, олар қатқаннан кейін аморфты микрогетерогенді құрылымды тығыз өзара байланысқан полимерлерге айналады.

Фенолформальдегидті шайыр формуласы $[-C_6H_3(OH)-CH_2-]_n$. Формальдегид пен фенол арасындағы қатынасқа байланысты шайырлардың екі негізгі түрі алынады - адам қызметінің әртүрлі салаларында қолданылатын новолак және резол. Фенолформальдегидті шайырлардың барлық түрлері жоғары механикалық төзімділігімен және беріктігімен, көптеген органикалық еріткіштерде жоғары ерігіштігімен, сонымен қатар жоғары коррозияға төзімділігімен және электр оқшаулау қасиеттерімен ерекшеленеді.

Конденсация фенола с формальдегидом



Для фенола реакция I - электрофильное замещение (S_E),
для формальдегида - нуклеофильное присоединение (A_N).

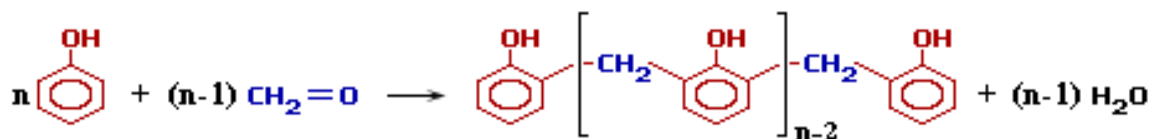


и так далее...

Бұл қосылыстардағы реакцияға қабілетті функционалды топтардың рөлін мыналар атқарады:

- фенолда - орто- және пара-позициялардағы үш C-H байланысы (екі орто-позицияда ауыстыру оңайырақ);
- формальдегидте оның C және O атомдарында қосылуға қабілетті C=O қос байланысы бар.

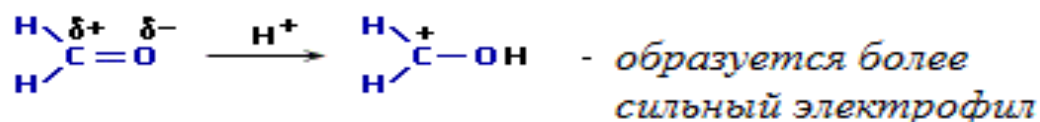
Бұл поликонденсация схемасы бойынша тізбекті макромолекулалардың түзілу мүмкіндігін анықтайды:



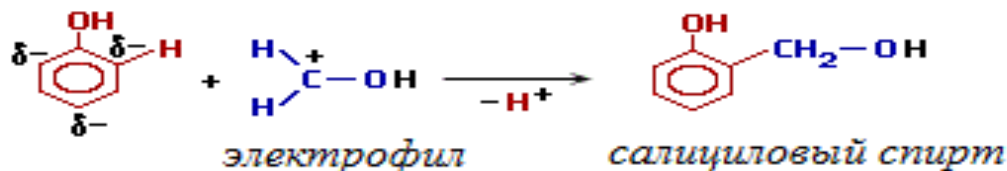
Реакция қышқылдық (тұз, күкірт, қымыздық және басқа қышқылдар) немесе сілтілі катализаторлардың (аммиак, натрий гидроксиді, барий гидроксиді) қатысуымен жүргізіледі.

Қышқылдық катализ жағдайында фенолдың формальдегидпен конденсациялану механизмі

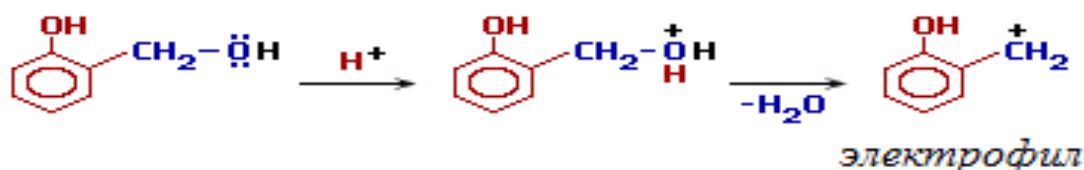
I. Протонирование формальдегида (кислотный катализ)



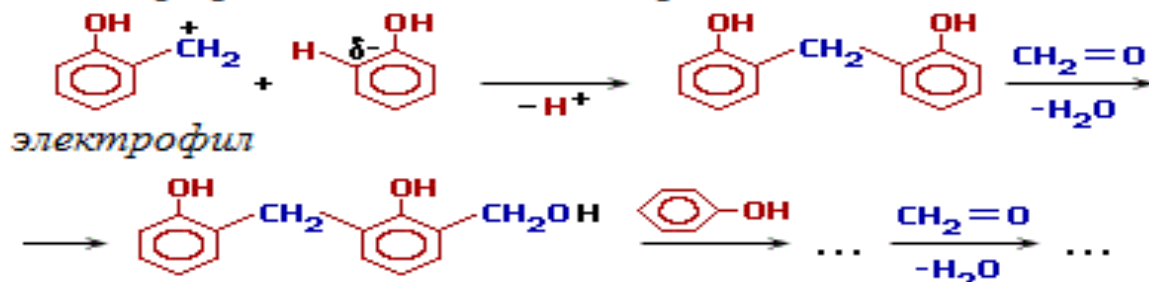
II. Электрофильное замещение в феноле



III. Протонирование салицилового спирта

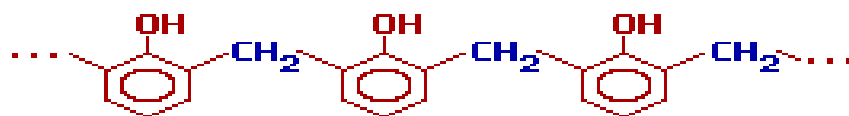


IV. Электрофильное замещение в феноле

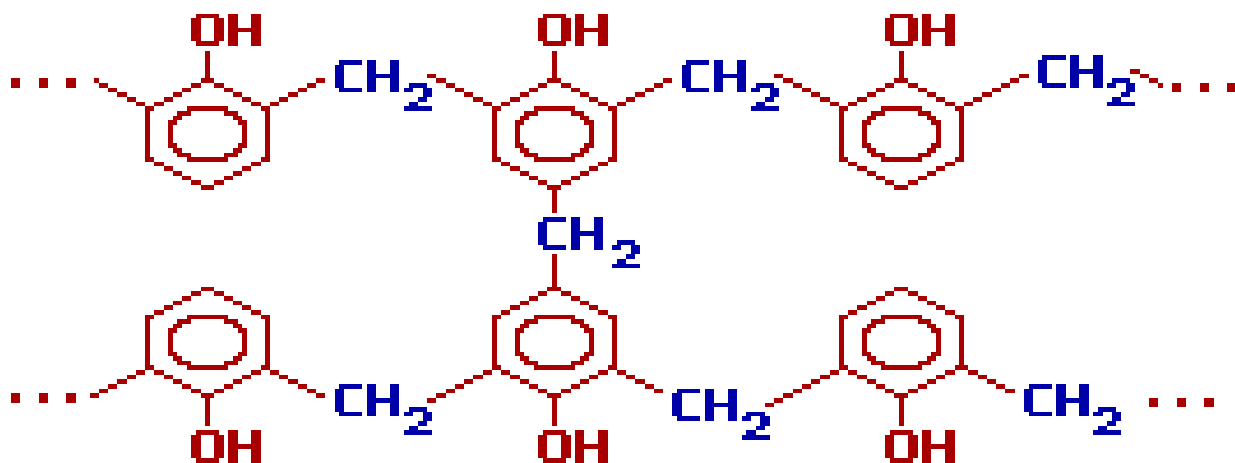


Фенол артық болуымен және қышқылдық катализатордың тізбегінде метилен (-CH₂-) көпірлерімен байланысқан 10-ға жуық фенолдық қалдық бар сызықты полимер новолак түзіледі.

Новолактар - бұл өздігінен ерімейтін және ерімейтін күйге өте алмайтын термопластикалық полимерлер. Бірақ олар сілтілі ортада формальдегидтің қосымша бөлігімен қыздырылған кезде үш өлшемді полимерге айналуы мүмкін. Поликонденсацияның бастапқы сатысында сілтілі катализаторларды және артық альдегидті қолданғанда сызықтық резолды тізбектер алынады:



Қосымша қыздыру кезінде бұл тізбектер фенол сақинасының пара-позициясында орналасқан -CH₂OH топтары есебінен бір-бірімен «айқастырылады», үш өлшемді полимер резит түзіледі:



Фенолформальдегидті шайырлар әртүрлі синтетикалық желімдерді, лактарды, электротехникада қолданылатын полимерлік бұйымдарды, сондай-ақ тежегіш төсемдерді және әртүрлі подшипниктерді өндіруге мүмкіндік беретін қасиеттерге ие. Фенолформальдегидті шайырдан жасалған өнімнің тағы бір түрі - бильярд шарлары.

Әдетте, фенол-формальдегидті шайыр лак түрінде шығарылады, ол балку температурасы шамамен 100 градус болатын қатты пластикалық зат болып табылады. Жоғары температураға төтеп беруге мүмкіндік беретін қасиеттері бар фенол-формальдегидті шайыр алу үшін лак өндіру кезінде формальдегид пен аммиак қосылысын – уротропинді ыдырағанда қажетті формальдегидті бөлетін қосымша енгізу қажет.

Фенолформальдегидті шайыр өндірісінде қолданылатын материалдардың канцерогендік қасиеттері жоғары. Фенол да, формальдегид те жанғыш және улы болып табылады және бұл заттар теріге тиіп кетсе, экзема пайда болуы мүмкін. Дайын фенолформальдегидті шайырдың құрамында шамамен 10% бос фенол және 5% бос формальдегид болуы мүмкін және ауада ыдырап, қоршаған ортаны ластауы мүмкін.

Қазіргі уақытта материалдарға қойылатын экологиялық талаптардың күшейтілуіне байланысты фенолформальдегидті шайырдың өндірісі айтарлықтай төмендеді, фенолформальдегидті шайырлар ұқсас қасиеттері бар басқа полимерлі материалдармен ауыстырылды.

Фенолформальдегидті шайыр, ол беріктігі жағынан да, ыстыққа төзімділігі жағынан да эпоксидтерден жоғары. Бірақ ең бастысы - талшықтар ұзын, ұзын. Дәл жіп тәрізді .

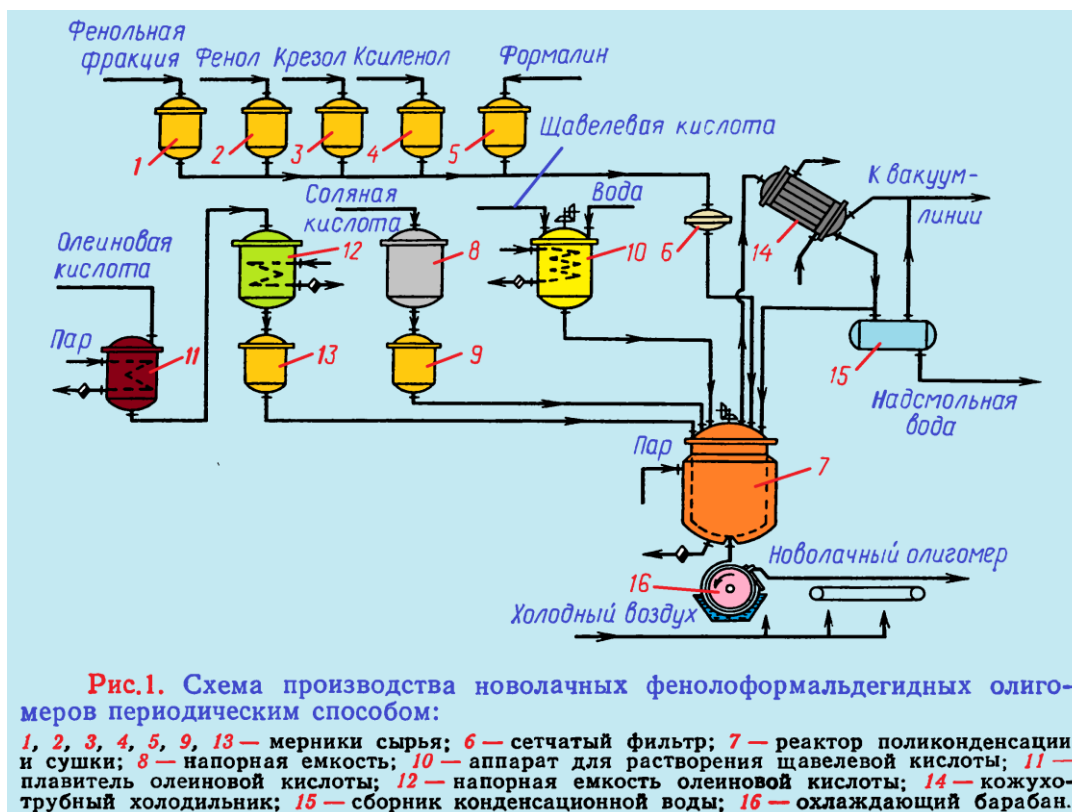
Міне, шыны талшықтың осындай бөлігі алынған:

Периодты әдіспен новоллак олигомерлерін алу

Периодтық әдіс бойынша олигомердің синтезі және кептіру бір аппаратта (бір бірлік схема) жүргізіледі. Технологиялық процесс келесі кезеңдерден тұрады:

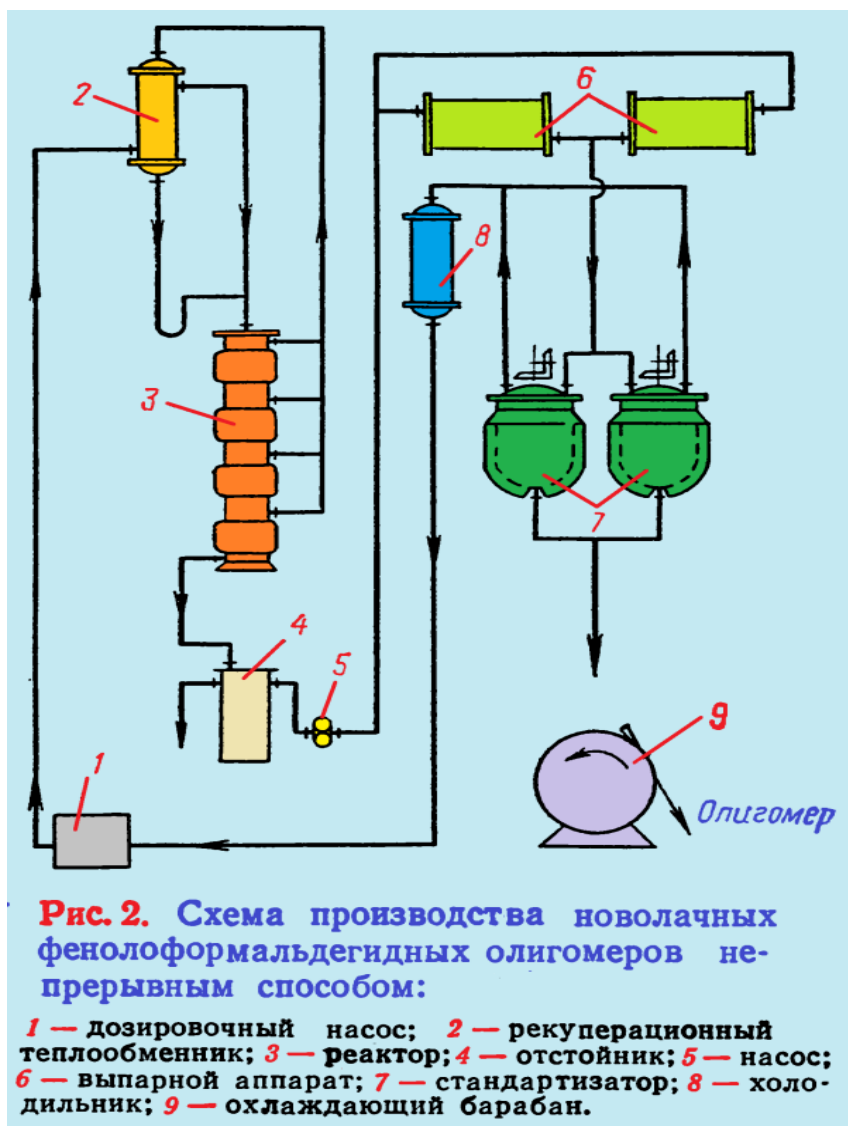
- шикізатты дайындау және тиеу,
- поликонденсация,
- олигомерді кептіру,

- Слив (төгу),
- дайын өнімді салқындату және ұнтақтау (сурет).



Үздіксіз процесте Новолак олигомерлерін өндіру

Өнеркәсіпте үздіксіз технологиялық процесс көп секциялы аппаратты қолдану арқылы жүзеге асырылады, оның әрбір секциясында «идеалды» араластыруға жақын режим сақталады.



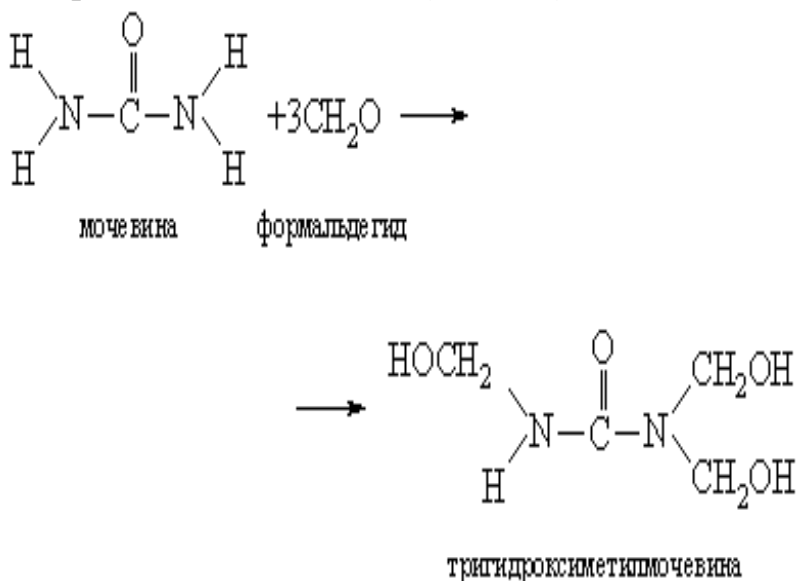
Фенол, формальдегидтің сулы ерітіндісі және катализатор рекуперациялық жылу алмастырғышқа 2 мөлшерлегіш сорғы 1 арқылы беріледі. Бастапқы компоненттердің қыздырылған қоспасы 3 реакторға түседі. Алынған булар рекуперациялық жылу алмастырғышқа 2 түседі және конденсацияланады, компоненттердің бастапқы қоспасын қыздыру үшін жылу бөледі. Реактордағы температура 94–98°C Реакция қоспасы бағананың бір учаскесінен екіншісіне әрбір алдыңғы секцияның жоғарғы бөлігін келесі бөліктің төменгі бөлігімен байланыстыратын сыртқы құбырлар арқылы ағады. Реакциялық массаны араластыру қайнату арқылы жүзеге асырылады, ол жейделерге бу бөлімдерін беру арқылы сақталады.

Қоспаны екі қабатқа - суға және олигомерлікке бөлу үздіксіз тұндырғыштарда 4 жүзеге асырылады, олардан олигомер сорғымен 5 булану үшін екі тізбекті жалғанған жалғыз құбырлы жылу алмастырғышқа 6 жіберіледі. ал су қабаты ағынды су жүйесіне жіберіледі. Олигомерді кептіру 110-190 ° С температурада және қалдық қысымда 532 ГПа аспайтын құбырлардың ішкі беті бойымен жұқа қабатта бір рет өту арқылы жүзеге асырылады. Буландырғыш аппараттан балқыған олигомер және ұшқыш заттардың булары стандартизаторлардың 7 біріне түседі.

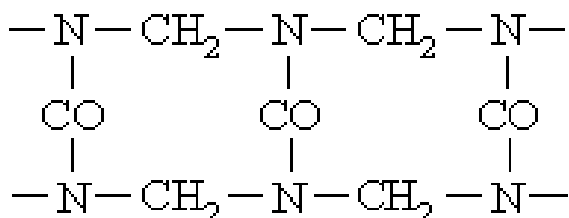
Құрамында фенол, формальдегид және су бар ұшқыш заттардың булары 8-тоңазытқышта конденсацияланады. Алынған конденсат (30%-ға жуық фенол және 2,5%-ға жуық формальдегид) процесске қайтарылады (поликонденсация үшін). Стандартизатордан 7 олигомер балқымасы айналмалы барабанға 9 түседі, оның бетінде ол жұқа қабатта салқындатылады. Қатты күйге дейін салқындатылған олигомер дұрыс емес пішінді жұқа пластиналар түрінде кесіледі. Олигомерді түйіршікті түрде шығару жағдайында салқындатқыш барабанның орнына грануляторды қолдануға болады.

Мочевина-формальдегидті және меламина-формальдегидті шайырлар

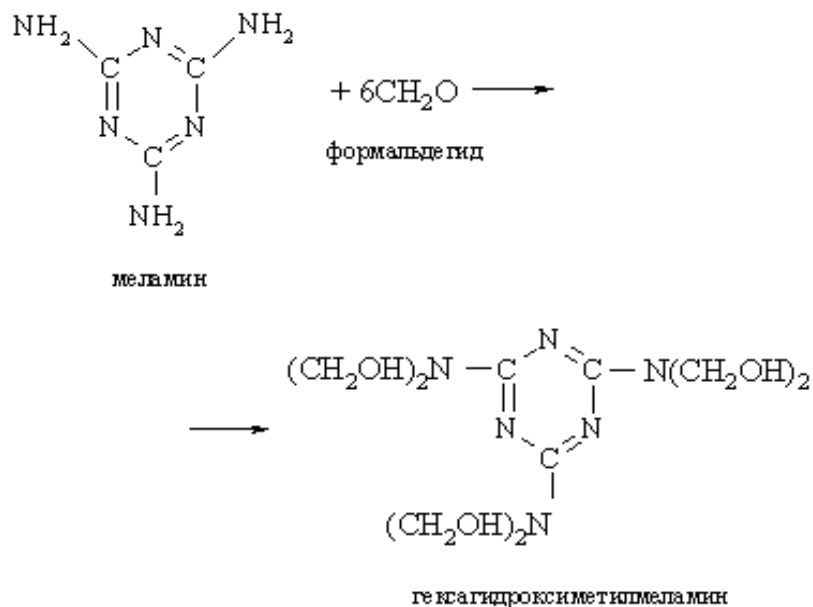
Мочевина немесе меламинаның формальдегидпен конденсациялану өнімдері бұрыннан белгілі және жақсы зерттелген термореактивті полимерлердің тағы бір түрі болып табылады. Мұндағы реакцияның бастапқы кезеңі көптеген реактивті топтары бар аралық заттың түзілуінен тұрады. Мысалы, мочевина жағдайында алдымен тригидроксиметилмочевина және тетрагидроксиметилмочевина $(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{CON}_2$ дайындалады.



Гидроксиметилмочевина туындылары конденсацияланып, суды бөледі және келесі түрдегі үш өлшемді торлы құрылымын құрайды:

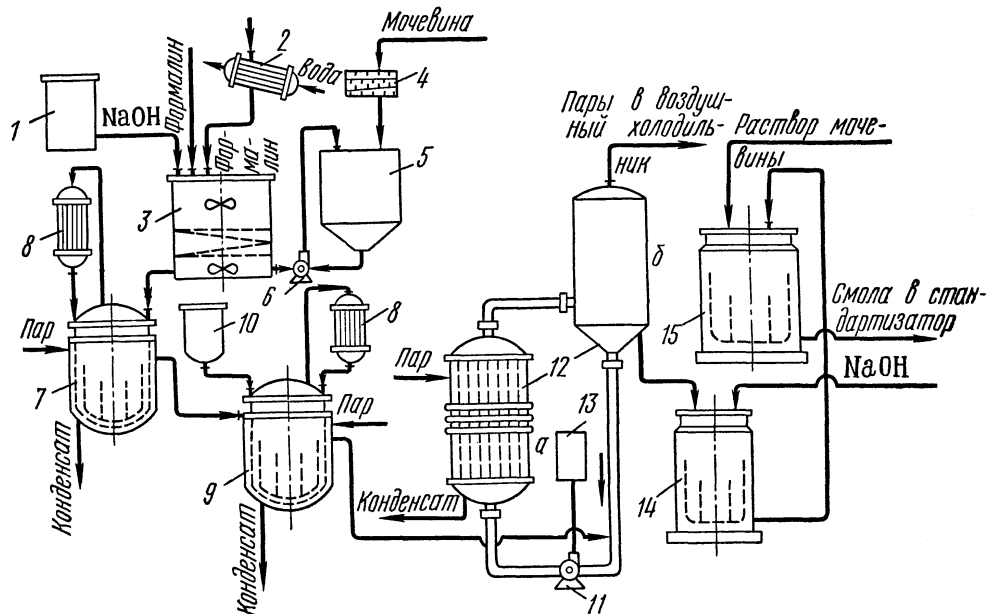


Меламин формальдегидпен әрекеттесіп, полифункционалды аралық өнім, гексагидроксиметилмеламин түзеді:



Мочевина-формальдегидті шайырды алудың технологиялық процесі сұйық фазалық үздіксіз әдіспен жүзеге асырылады және келесі негізгі кезеңдерден тұрады:

- шикізатты дайындау;
- реакциялық ерітіндіні дайындау;
- сілтілі және қышқылдық ортада конденсация;
- шайырды бейтараптандыру және кептіру;
- шайырды мочевиімен деконденсациялау;
- шайырды салқындату, тұрақтандыру және стандарттау.



, 13 — мерники едкого натра, 2 — теплообменник для формалина, 3 — смеситель, 4 — зубчатая дробилка, 5 — емкость, 6, 11 — циркуляционные насосы, 7 — первый реактор, 8 — холодильник, 9 — второй реактор, 10 — мерник кислоты, 12 — выпарной аппарат (а — кипятильник, б — сепаратор), 14 — сборник смолы, 15 — реактор.

Араластырғышқа 3 өлшеуіш бактан 1 және формалин цех резервуарынан 2% күйдіргіш сода ерітіндісі құйылады. Формалинді жылу алмастырғышта 2 салқындатуға болады. Каустикалық сода ерітіндідегі рН 4,8 - 6,5 алу негізінде жүктеледі. Мочевина тісті ұсатқышта 4 ұсақталады және ыдысқа 5 беріледі, ол арқылы формалин мен күйдіргіш сода қоспасы араластырғыштан 3 циркуляциялық сорғымен 6 айдалады. Айналым мочеина толық ерігенше жүргізіледі, содан кейін Ерітінді рН анықталады, ол 7,5 - 8,5 аралығында болуы керек. Сыну көрсеткіші 1,409 - 1,412 болуы керек. Араластырғыштың 3 катушкаларына су немесе бу беру арқылы реакциялық қоспада 20–35 °С температура сақталады.

Араластырғыштан 3 конденсация ерітіндісі үздіксіз реакторға 7 қондырғының өнімділігіне байланысты жылдамдықпен беріледі. Реактор қыздыру және салқындату үшін кеудешемен, анкерлік араластырғышпен және салқындатқышпен 8 жабдықталған. Конденсация реакторда 7 сілтілі ортада 90–98 °С үздіксіз араластыру арқылы жүзеге асырылады. Булар тоңазытқышта 8 конденсацияланады және қайтадан реакторға түседі. Конденсация кезінде ерітіндінің рН 6,0 - 7,0 дейін төмендейді. Бейтарап немесе сәл сілтілі ортада процестің бастапқы кезеңінде суда еритін моно- және диметилолмочевина қоспасы түзіледі. Әрі қарай қыздырған кезде метилол мочеиналарының поликонденсациясы жүреді, нәтижесінде метилен байланыстары бар сызықты полимер түзіліп, су бөлінеді.

7-реактордан реакция ерітіндісі 9-реакторға үздіксіз құйылады, оған күкірт қышқылы (0,5 - 1,0% ерітінді) 10-өлшеу цистернасынан үздіксіз беріледі. Қоспаның рН мәні реакторда 5,0 - 5,4 және температурасы 94 - 98 °С сақталады. Үздіксіз араластырумен поликонденсация шайырдың тұтқырлығы ВЗ-1 вискозиметрі бойынша 14 - 15-ке жеткенше жалғасады. Алынған булар тоңазытқышта 8 конденсацияланады және қайтадан реакторға 9 ағады.

Конденсацияланған шайыр реактордан 9 циркуляциялық сорғымен 11 үздіксіз буландырғышқа 12 беріледі, ол құбырлы қазан а және сепаратор б тұрады. Шайырды бейтараптандыру және рН 7,0 - 8,0 шегінде ұстау үшін 2% натрий гидроксиді ерітіндісі 13-өлшеу ыдысынан сорғыға үздіксіз беріледі. Қазан құбырлы жылу алмастырғыш болып табылады, оның түтіктерінде шайыр айналады, ал сақиналы кеңістікте - қысымы 4 кгс / см² болатын бу. Сепаратор – конустық түбі және қақпағы бар цилиндрлік аппарат.

Шайырды кептіру рН 7,0 - 7,8, температура 96 - 100 °С, тұтқырлық 50 - 60-тан 110 - 120-ға дейін жеткенше (ВЗ-1 вискозиметрі бойынша) жүргізіледі. Шайырды кептіру кезінде алынған булар ауа салқындатқышына түседі, конденсацияланады; шайыр суы резервуарда жиналады, одан әрі өңдеу үшін айдалады (метанолды алу және формальдегид қалдықтарынан суды тазарту).

Тазартылған шайыр сепаратордан коллекторға 14 келеді, оған шайырдың рН 7,0 - 8,0 диапазонында ұстап тұру үшін 2% натрий гидроксиді ерітіндісі беріледі. 14 коллекциядан шайыр 64 - 67% судағы мочеина ерітіндісінің болжалды мөлшерін алатын реакторға 15 беріледі, ал 60 - 85-те формальдегид мөлшері 1,2% төмен болғанша шайыр одан әрі конденсацияланады.

15-реактордан шайыр стандартизаторға айдалады, онда рН 7,5–9,0 дейін көтеру және ыдыстың қызмет ету мерзімін ұзарту үшін 25% аммиак суымен тұрақтандырылады және араластыру арқылы стандартталады.

Стандартизатордан шайыр сорғылар арқылы резервуарларға құйылады, одан теміржол цистерналары мен бөшкелерге түседі.

Қорытынды

Фенол-альдегидті полимерлер — алғашқы синтетикалық полимерлердің бірі және қазіргі кезде де маңызды техникалық материалдар қатарына жатады.

Фенол мен формальдегидтің конденсациясы нәтижесінде түзілетін новолактар мен резолдар — фенопластардың негізгі түрлері.

Новолактар — термопластикалық сипатта болады және қатайтқыш енгізу арқылы терморезистивті полимерге айналады, ал резолдар өздігінен қатаяды.

Фенопластардың жоғары механикалық беріктігі, жылу және химиялық тұрақтылығы оларды электротехникада, машина жасауда, құрылыс және тұрмыстық техника өндірісінде кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

Қазіргі таңда модификацияланған фенол-альдегидті полимерлер (армирленген, эпоксидпен немесе кремнийорганикалық қоспалармен толықтырылған) жоғары өнімді композициялық материалдар ретінде қолданыс табуда.

Өзін-өзі бақылау сұрақтары

1. Поликонденсация процесі дегеніміз не және ол қандай өнімдер түзеді?
2. Фенол және формальдегид молекулаларының реакцияға қабілетті топтарын атаңыз.
3. Новолак және резол шайырлары қандай жағдайда түзіледі?
4. Резол шайырларының қатайып, резитке айналу механизмі қандай?
5. Қышқылдық және сілтілік катализаторлардың әсері қандай айырмашылық береді?
6. Фенопластардың негізгі физика-химиялық қасиеттерін сипаттаңыз.
7. Мочевина- және меламина-формальдегидті шайырлар қандай айырмашылықтарға ие?
8. Фенолформальдегидті шайырларды өндірудің негізгі кезеңдерін атаңыз.
9. Бұл полимерлердің экологиялық қауіптері қандай және оларды азайту жолдары қандай?
10. Фенопластардың қазіргі заманғы модификацияланған түрлері мен олардың артықшылықтарын атаңыз.

Әдебиет:

Дәуітбаев М.Т. Полимерлерді өңдеудің технологиясы мен теориялық негіздері. - Алматы, 1993. - 114 б.

Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. Основы технологии переработки пластмасс. - М.: Мир, 2006. - 600 с.

Коршак В.В. Технология пластических масс. - М., 1978.

Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. - М.: Химия, 1991.

Басов Н.И. Техника переработки пластмасс. - М., 1980.

Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. - М., 2004.

Талмур Т. Теоретические основы переработки полимеров. - М., 1985.

Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. - СПб: Профессия, 2003. - 240 с.