

Продолжение. Начало в № 3, 4, 6' 2003

Фенолоформальдегидные СМОЛЫ

Фенолоформальдегидные смолы представляют собой продукты реакции конденсации фенолов или его гомологов (крезолов, ксиленолов) с формальдегидом. Реакция конденсации протекает в присутствии катализаторов, которые могут быть как кислотного (HCl, H₂SO₄), так и щелочного типа (NH₄OH, Ba(OH)₂, NaOH).

Александр Воробьев

alex@hit.mldnet.com

В зависимости от природы и соотношения компонентов, а также от применяемого катализатора фенолоформальдегидные смолы делят на два вида: 1) терморезольные или резольные; 2) термопластичные или новолачные смолы.

Резольные смолы

При нагревании или длительном хранении эти смолы переходят в неплавкое и нерастворимое состояние, а новолачные смолы термопластичны и могут сохранять плавкость и растворимость при длительном хранении, а также при нагреве до 200 °С. Резольные смолы при переходе из плавкого растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое проходят три стадии, характеризующие их состояние:

1. Резолы — смолы в стадии А. Плавятся при нагревании и растворяются в спирте, ацетоне и в водных растворах щелочей. Представляют собой смесь низкомолекулярных соединений продуктов реакции.
2. Резитолы — смолы в стадии В. Образуются при нагревании или длительном хранении резолов, представляют собой смесь резольной смолы и высокомолекулярных неплавких и нерастворимых соединений. Они нерастворимы в спирте и ацетоне, а только набухают в них, не плавятся, но размягчаются при нагревании.
3. Резиты — смолы в стадии С. Содержат в основном трехмерные высокомолекулярные соединения. Не плавятся и не размягчаются при нагревании и нерастворимы и не набухают ни в ка-

ких растворителях. Резольные смолы в стадии С обладают высокими физико-электрическими свойствами.

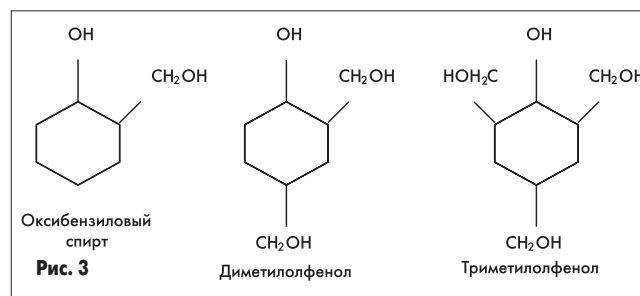
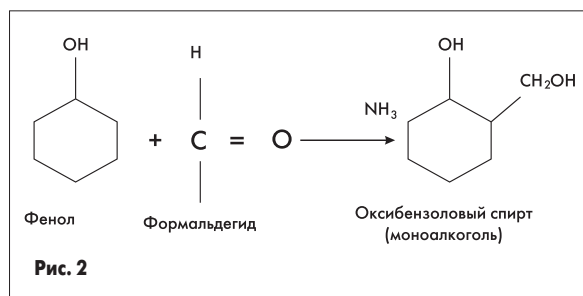
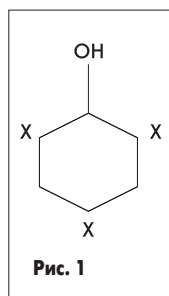
Механизм образования фенолоформальдегидных смол

Функциональность фенола составляет 1–3, т. е. на 1 моль фенола может присоединиться от 1 до 3 молей формальдегида в двух ортоположениях и в пароположении (рис. 1).

При эквимолекулярных количествах реагентов или при избытке формальдегида в присутствии щелочного катализатора образуются смолы резольного типа, при избытке фенола в кислой среде — новолачные. При синтезе резольных смол обычно берут на 6 молей фенола 7 молей формальдегида, и реакция идет по схеме, приведенной на рис. 2.

На первой стадии процесса одновременно получаются оксипенциловый спирт, ди- и триметилольные производные фенола (рис. 3), которые реагируют между собой с образованием макромолекулы резольной смолы. В щелочной среде в результате взаимодействия фенолоспиртов за счет метилольных групп в пароположении образуется резольная смола в стадии А (рис. 4).

Наличие в этих макромолекулах метилольных групп позволяет им вступать в дальнейшие реакции поликонденсации между собой. Под влиянием дальнейшего нагрева происходит процесс отверждения смолы с выделением воды и образованием молекул трехмерной структуры резита (рис. 5).



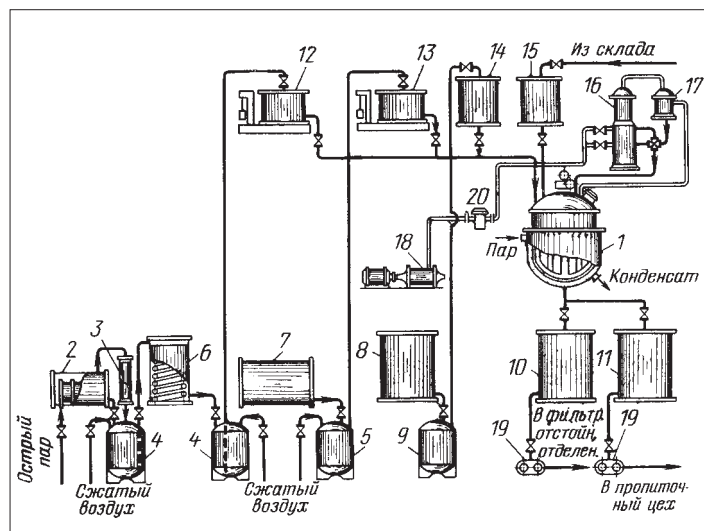
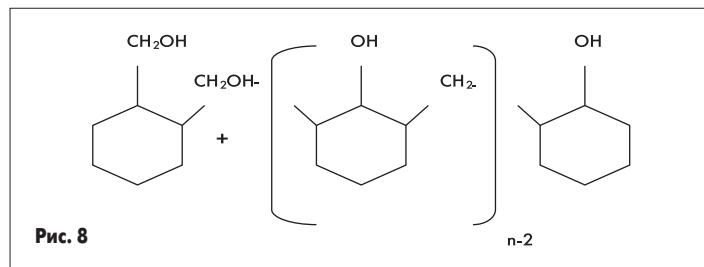
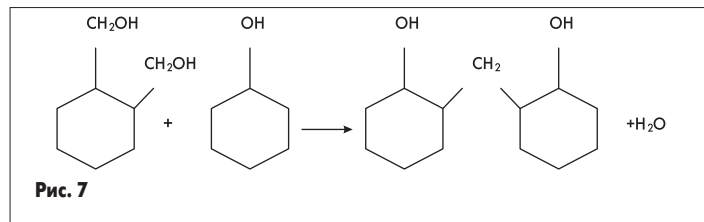
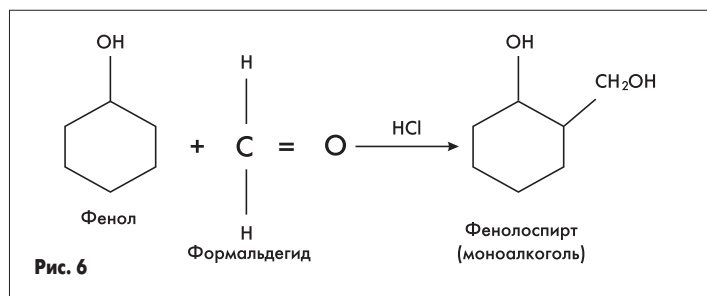
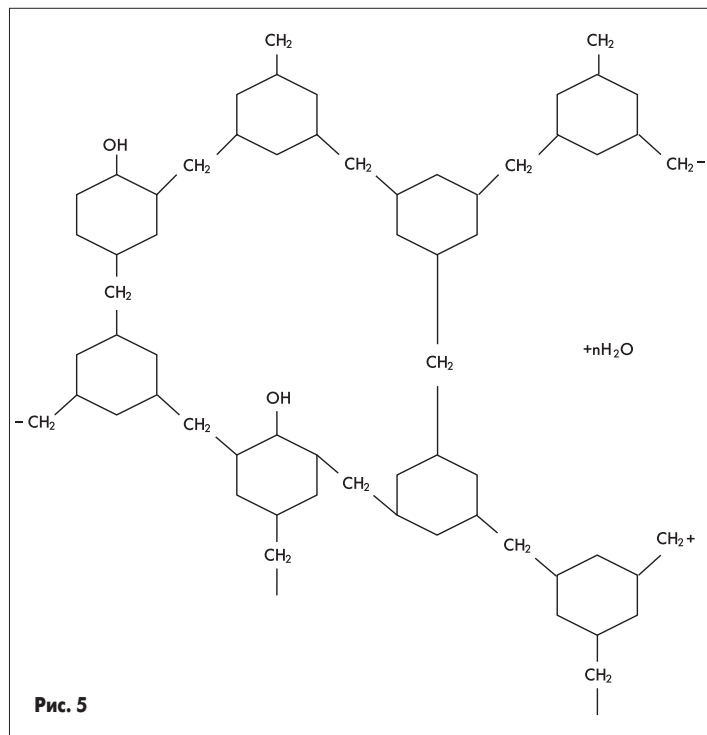
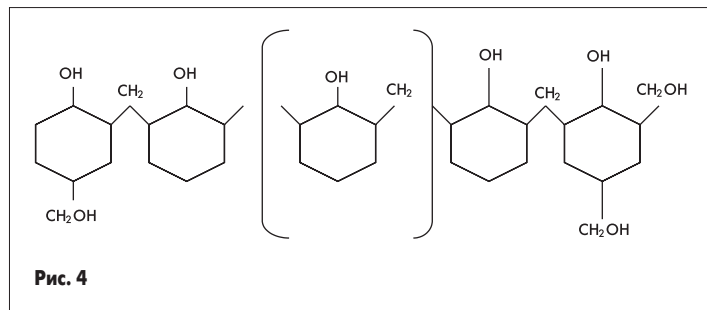


Рис. 9. Схема производства фенолоформальдегидных смол и лаков
 1 — котел для варки бакелитовых смол; 2 — фенолоплавитель;
 3 — конденсатор; 4 — монжус для фенола; 5 — монжус для формалина;
 6 — резервуар с обогревом; 7 — резервуар для формалина;
 8 — резервуар для аммиака; 9 — монжус для аммиака,
 10 — бак для спиртовых лаков; 11 — бак-отстойник;
 12 — весовой мерник для фенола; 13 — весовой мерник для формалина;
 14 — мерник для аммиака; 15 — мерник для растворителя; 16 — конденсатор;
 17 — феноловушка; 18 — вакуум-насос; 19 — шестеренчатый насос;
 20 — вакуум-ловушка.

Процесс отверждения, то есть превращения в резит, может происходить в условиях нормальной температуры, но длительное время (от 6 мес. до 1 года). При повышении температуры скорость сильно возрастает.

Новолачные смолы образуются при избытке фенола в кислой среде. Обычно берут 7 молей фенола и 6 молей формальдегида, в качестве катализатора применяют соляную кислоту. В этом случае реакция идет по схеме, указанной на рис. 6.

Фенолоспирты при избытке фенола реагируют с фенолом и образуют метилолдиоксибензилметан (рис. 7), который при дальнейшей поликонденсации дает новолачные смолы, имеющие строение, показанное на рис. 8.

В новолачную смолу входит смесь соединений линейного строения с молекулярной массой 200–1300. В отличие от резолы молекулы новолачной смолы не содержат метильных групп и поэтому не способны всту-

пать в реакцию поликонденсации между собой и не образуют пространственных структур. Новолачные смолы могут быть переведены в неплавкое и нерастворимое состояние путем обработки их формальдегидом, параформом или чаще всего гексаметилентетраминном при повышенной температуре.

Технологический процесс получения фенолоформальдегидной резольной смолы

В производстве резольных смол в качестве сырья применяют фенол, крезол, ксиленол, а также фенольно-крезольные фракции, содержащие их смесь. Применяется и смесь ФДК (фенол, дикрезол, ксиленол). Формальдегид применяют в виде 36–40-процентного раствора (формалин).

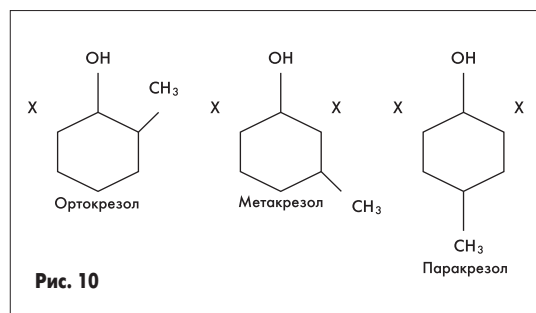
Резольные фенолоформальдегидные смолы изготавливают различных марок, в виде жидких (ОФ, ОК) или твердых смол (ИФ, ИК)

для получения спиртовых лаков. Приведем процесс получения резольной (бакелитовой) смолы.

- Состав:**
 Фенол 100% — 6 молей
 Формалин 40% — 7 молей
 Аммиак 25% — 5% (по массе фенола)

Процесс изготовления

В реактор загружают фенол (в виде водного раствора), формалин и аммиак. Смесь в котле нагревают до 80 °С, подавая в рубашку котла водяной пар. При достижении 80 °С начинается экзотермическая реакция, и подачу пара прекращают. Вследствие экзотермичности процесса температура в котле поднимается до 100 °С, и реакция продолжается. В это время холодильник работает по обратной схеме для возможности возврата паров формалина в котел. Процесс варки смолы контролируют по температуре, при которой



происходит помутнение охлаждаемой в стаканчике пробы смолы.

Процесс изготовления смолы заканчивают, когда температура помутнения пробы смолы (разделение на два слоя) достигнет 75–80 °С.

Для процесса сушки смолы холодильник переключают на прямую схему и соединяют со сборником конденсата и вакуум-насосом. Массу в реакторе нагревают до 70–80 °С и при этой температуре и вакууме 600–700 мм рт. ст. сушат до момента, когда скорость полимеризации будет в пределах 90–120 с при нормальных условиях (температура 18 °С и давление 760 мм рт. ст.). Готовую смолу выгружают через нижний сливной штуцер либо (при получении лака) разбавляют спиртом.

Для получения жидких резольных смол сушку смолы под вакуумом не производят, а процесс изготовления смолы заканчивают после процесса конденсации и определения готовности смолы. После этого смолу перекачивают с помощью сжатого воздуха в отстойник, где происходит отделение надстойной воды от смолы. После отделения водного слоя жидкий резол (нижний слой) сливают в тару.

Крезолоформальдегидные смолы

Технический трикрезол, применяемый для производства смол, представляет собой смесь трех изомеров крезоло: орто-, мета- и паракрезоло (рис. 10).

При взаимодействии с формальдегидом орто- и паракрезол реагируют только в двух точках, а метакрезол в трех точках, поэтому могут образоваться смолы с различными свойствами. Так, орто- и паракрезолы образуют термопластичные смолы, метакрезол может образовывать термореактивные. Поэтому количество метакрезолола в трикрезоле должно быть не менее 40%. Трикрезол с таким содержанием метакрезолола реагирует с формальдегидом так же, как и фенол.

При изготовлении крезолоформальдегидных смол крезол и формалин берут примерно в равных количествах. При избытке формалина получаются резольные смолы, а при избытке крезолола — новолачные. Процессы изготовления этих смол аналогичны процессам изготовления фенолоформальдегидных смол.

Свойства крезольных смол несколько отличаются от фенольных. У крезольных смол время полимеризации, влагостойкость и электрические свойства выше.

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики фенольных и крезольных смол, в таблице 2 — свойства смолы в стадии С.

Таблица 1. Свойства фенолоформальдегидных (бакелитовых) смол

Смола	Температура размягчения, °С	Период полимеризации при 160 °С, с	Содержание свободного фенола, %	Влажность, %
Фенолоформальдегидная спирторастворимая марки ИФ	60–75	80–150	8–12	до 1,2
Фенолоформальдегидная жидкая марки ОФ	60–120	100–150	15	до 20
Крезолоформальдегидная спирторастворимая марки ИК	60–75	70–180	8–12	до 1,2
Крезолоформальдегидная жидкая марки ОК	30–90	150–270	18	до 20
Крезолоксиленольная сухая	55–65	90–180	9–12	до 20

Растворением фенольных и крезольных смол в спирте получают бакелитовые лаки, которые находят широкое применение для пропитки и лакировки изоляционных бумаг и тканей. Пропитанные и лакированные бумаги, ткани и стеклоткани применяются в производстве слоистых пластиков: гетинакса, текстолита, стеклотекстолита, намоточных изоляционных изделий (трубок, цилиндров). Бакелитовые лаки применяются также для склейки и внешней лакировки изделий из слоистых пластиков.

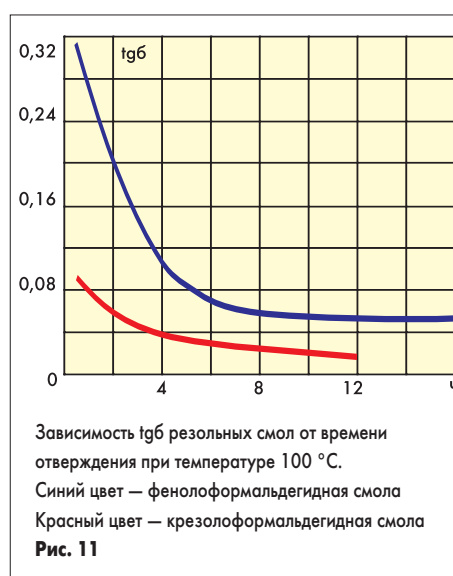
Новолачные и резольные смолы в стадии А при нормальной температуре представляют собой прозрачные и хрупкие массы, которые при 60–100 °С переходят в вязкотекучее состояние. Они легко растворимы в спирте, ацетоне и других органических растворителях.

Смолы в стадии резита (С) неплавки, нерастворимы и обладают высокой теплостойкостью (до 250–280 °С). Эти смолы сохраняют высокую твердость, прочность и стекловидное состояние. При температуре выше 280 °С они начинают постепенно разрушаться.

Твердые новолачные и резольные смолы находят широкое применение в производстве пресспорошков для пластмасс. Новолачные смолы для пресспорошков применяются с добавлением уротропина. Резольные смолы применяются для изготовления пресспорошков, к которым предъявляются высокие требования по электрическим свойствам

Таблица 2. Свойства фенолоформальдегидной смолы в стадии С

Показатель	Характеристика
Плотность	1,2–1,28
Разрушаемость от температуры	240–260 °С
Обугливаемость	300 °С
Водопоглощаемость за 24 ч пребывания в воде	0,05–0,2%
Предел прочности при растяжении	(42–67) 10 ⁶ Па
Предел прочности при сжатии	(8–15) 10 ⁷ Па
Предел прочности при статическом изгибе	(8–12) 10 ⁷ Па
Твердость по Бринеллю	10–50
Удельное объемное электрическое сопротивление	1×10 ¹² – 5×10 ¹⁴ Ом·см
Электрическая прочность	10–14 кВ/мм
Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	5–6
Диэлектрические потери при 50 Гц	0,05–0,10
Дугостойкость	Очень низкая
Стойкость против слабых кислот	Очень хорошая
Стойкость против щелочей	Разрушается



и водостойкости. Электрические свойства фенолоформальдегидных смол зависят от исходного сырья и определяются полярностью фенолов. Так как полярность фенола выше, чем крезолола и ксиленолола, электрические свойства и водостойкость фенольных смол ниже крезольных и тем более ксиленольных.

Жидкие бесспиртовые бакелитовые смолы

В электроизоляционной технике нашли широкое применение жидкие бесспиртовые бакелитовые смолы марок ОФ и ОК, позволяющие исключить из производства гетинакса и текстолита дорогостоящий этиловый спирт.

Жидкие бакелитовые смолы получают конденсацией фенола или его гомологов (крезола, ксиленолола) с формальдегидом в присутствии аммиачного или аммиачно-бариевого катализатора. Для производства этих смол применяется то же оборудование, что и для производства сухих смол (ИФ, ИК). Процесс конденсации проводится при более низкой температуре (80–85 °С) с исключением операции сушки (вакуумирования) смолы, которая заменяется процессом отделения смолы от надстойной воды путем отстаивания в отстойнике при 18–25 °С в течение до 30 ч.

Смола ОФ — фенолоформальдегидная с аммиачно-бариевым катализатором, применяется для пропитки тканей в производстве текстолита.

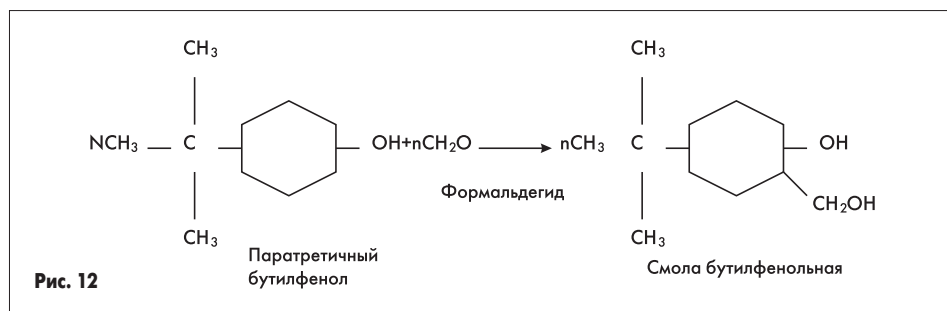
Состав:

Фенол 100% — 100 массовых частей

Формалин 40% — 115

Аммиак 25% — 5

Гидрат окиси бария — 0,5



Смола ОК-1 — крезолоформальдегидная с аммиачным катализатором, применяется для пропитки бумаги в производстве гетинакса, а также некоторых видов текстолита.

Состав:

Трикрезол — 100 массовых частей

Формалин 40% — 98

Аммиак 25% — 5

Смола ОК-4 — крезолоформальдегидная с аммиачно-бариевым катализатором, применяется для пропитки бумаги в производстве гетинакса.

Смола КСФ — фенолокисленольная с аммиачно-бариевым катализатором, применяется для тех же целей, что и ОК-4.

Состав:

Фенол 100% — 50 массовых частей

Ксиленол — 50

Формалин 40% — 100

Аммиак 25% — 2,5

Гидрат окиси бария — 0,8

Смола ФДК, представляющая собой продукт конденсации формальдегида со смесью фенолов (ФДК) в щелочной среде.

Состав смеси (фенольных фракций)

Фенол — 44–45%

Дикрезол — 35–25%

Ксиленол — 15–25%

Жидкая бесспиртовая смола ФДК имеет экономические преимущества, так как изготавливается на дешевом сырье, применяется для пропитки бумаги и ткани взамен смол ОФ и ОК.

Маслорастворимые фенолоформальдегидные смолы

Фенолоформальдегидные смолы, получаемые при реакции конденсации фенола с формальдегидом, нерастворимы в маслах. Замена фенола на его производные (крезол) делает возможным получение маслорастворимых смол. На основе этих смол путем сплавления их со смесью тунгового и полимеризованного льняного масла с последующим растворением в скинле изготавливают крезоло-масляный лак, который применяют для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов и лакировки деталей из слоистых пластиков и пластмасс с целью повышения их влагостойкости.

Конденсацией ксиленола с формальдегидом в присутствии канифоли и последующей эфиризацией свободных абиегиновых кислот канифоли глицерином получают искусственный копал (ксиленольный). Этот копал хорошо растворим в маслах и ароматических углеводородах. Применяется при изготовлении масляных эмальлаков для эмалирования проводов.

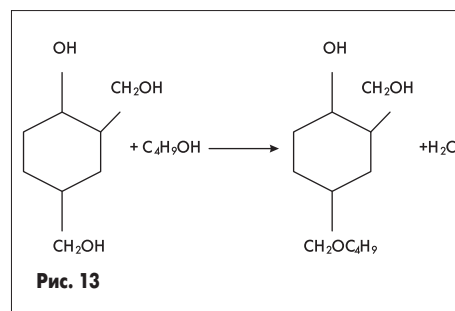
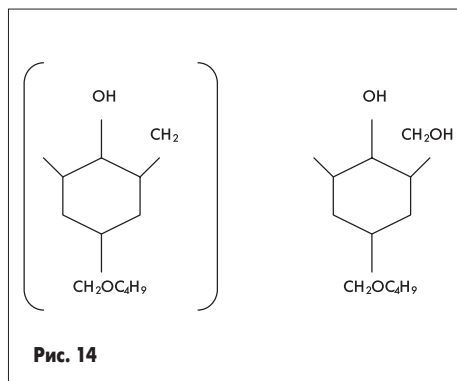
Наиболее широкое применение в электроизоляционной технике находят смолы на основе алкил- и арилзамещенных фенолов, называемые 100-процентными фенольными смолами. Благодаря наличию алкильных (начиная с C_4H_9 — бутил) и арильных (C_6H_5OH) радикалов в фенольном ядре они обладают способностью совмещаться с маслами. Для получения 100-процентных фенольных смол применяется паратретичный бутилфенол.

Эти смолы изготавливают так же, как и обычные фенолоформальдегидные. Конденсация производится в кислой и щелочной среде. Наибольшую ценность представляют собой резольные смолы, так как наличие в их молекуле свободных метилольных групп CH_2OH способствует совмещению их с растительными маслами и алкидными смолами и получению лаков с высокими свойствами.

Примером может служить алкилфенолоформальдегидная смола, представляющая собой продукт конденсации паратретичного бутилфенола с формальдегидом в щелочной среде.

Этерифицированные смолы

Этерификация одноатомными спиртами метилольных групп фенолоформальдегидного конденсата сообщает этим смолам способность совмещаться с растительными маслами и другими смолами (полиэфирными, эпоксидными). Этерификация осуществляется бутиловым спиртом. Другие спирты с меньшим содержанием углеродных атомов не обеспечивают совместимости фенолоформальдегидных конденсатов с вышеуказанными смолами, а спирты с большим содержанием углеродных атомов, чем у бутанола, придают смолам большую мягкость. Бутанолизация первичного фенолоформальдегидного конденсата протекает по схеме, представленной на рис 13.



При дальнейшей конденсации образуется продукт со строением, показанным на рис. 14.

Содержание в поликонденсате бутоксильных групп характеризует степень бутанолизации. В качестве примера такой смолы может служить бутоксикрезолоформальдегидная смола РБ.

Бутоксикрезолоформальдегидная смола РБ представляет собой продукт этерификации бутанолом резольной смолы, получаемой при конденсации крезоло с формальдегидом. Смола выпускается в виде раствора в бутаноле и имеет следующие характеристики: внешний вид — прозрачная однородная жидкость красновато-желтого цвета, вязкость при ВЗ-4 при 20 °С — 100–300 с.

Смола РБ в виде 60% раствора в бутаноле применяется в качестве компонента электроизоляционных лаков ФЛ-98, ПЭ-933. Отверждение пленок алкиднофенольного лака, в котором смола РБ входит как один из основных компонентов, происходит главным образом в результате взаимодействия бутоксильных групп смолы РБ и свободных карбоксильных групп алкидного лака.