

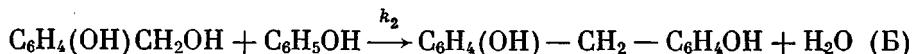
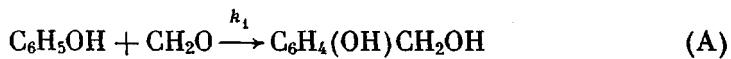
УДК 541.64:678.632

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ**

A. Г. Рябухин

Взаимодействие фенола с формальдегидом при кислотно-основном катализе приводит к получению различных продуктов. Так, в кислой среде образуются термоэластичные фенолформальдегидные смолы, в щелочной — низкомолекулярные фенолоспирты, которые могут затем отверждаться [1—6]. Несмотря на очень широкое применение фенолформальдегидных смол, кинетика процессов их получения все еще изучена недостаточно [7—11].

Рассмотрим взаимодействие фенола с формальдегидом как последовательно протекающие процессы образования метилольных и метиленовых производных фенола по уравнению типа:



Взаимодействие фенола с формальдегидом по уравнению типа А может привести к образованию моно-, ди- и trimетилольных производных.

И в кислотной, и в щелочной среде первым актом должно быть образование монометилольного производного. Дальнейшие пути реакций будут определяться соотношением констант скорости k_1 и k_2 . Если $k_1 > k_2$, то в результате реакции будут накапливаться метилольные производные, что должно привести к образованию низкомолекулярных фенолоспиртов. Если же $k_1 < k_2$, то образовавшиеся монометилольные производные будут сразу взаимодействовать с реакционноспособными центрами свободного фенола, и это приведет в итоге к получению полимерных соединений с линейной структурой.

Рассмотрим реакции типа А и Б с точки зрения формальной кинетики. Для этого введем следующие обозначения: a и b — исходные количества фенола и формальдегида (г-моль); x , y , z — количества прореагировавших фенола, формальдегида и метилольных производных (г-моль); n — функциональность фенола; $m = k_2 / k_1$ — соотношение констант скоростей реакций типа А и Б.

К моменту времени τ устанавливаются текущие концентрации: фенола $a - x$, формальдегида $b - y$, метилольных групп $y - z$, функциональных групп в феноле $na - y - z$.

При этом в течение реакции не наблюдается резкого изменения объема по сравнению с первоначальным [4].

Скорость исчезновения молекул фенола пропорциональна функциональности фенола, его текущей концентрации и концентрации формальдегида (по уравнению А) и метилольных групп (по уравнению Б). Общее выражение для исчезновения фенола имеет следующий вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = nk_1(a - x)(b - y) + nk_2(a - x)(y - z) \quad (1)$$

Скорость изменения концентрации формальдегида (по уравнению А) пропорциональна его текущей концентрации и концентрации реакционноспособных (функциональных) групп фенола:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(b - y)(na - y - z) \quad (2)$$

Изменение числа прореагировавших метилольных групп пропорционально текущей концентрации этих групп и концентрации функциональных групп фенола (по уравнению Б):

$$\frac{dz}{d\tau} = k_2(y - z)(na - y - z) \quad (3)$$

Константы скоростей реакций будут сохранять свои значения при различных соотношениях фенола и формальдегида (при прочих равных условиях), если $a + b = \text{const}$.

Уравнения (1) – (3) дают возможность установить функциональную зависимость между x , y и z .

Суммированием уравнений (2) и (3) получим

$$\frac{d(y + z)}{d\tau} = k_1(b - y)(na - y - z) + k_2(y - z)(na - y - z) \quad (4)$$

Поделив по частям уравнение (4) на уравнение (1) и разделив переменные, преобразуем его к виду

$$\frac{d(y + z)}{na - (y + z)} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dx}{a - x} \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (5) дает:

$$y + z = na - na^{(n-1)/n}(a - x)^{1/n} \quad (6)$$

В полученное уравнение входит трудно определяемая экспериментально концентрация прореагировавших метилольных производных. Однако, как видно из уравнения (3), скорость изменения концентрации метилольных групп пропорциональна количеству прореагированного формальдегида и метилольных групп. Это дает возможность установить функциональную зависимость между количеством прореагированного фенола и формальдегида, исключив концентрацию прореагировавших метилольных групп.

Для этого из уравнения (2) вычтем уравнение (3)

$$\frac{d(y - z)}{d\tau} = k_1(b - y)(na - y - z) - k_2(y - z)(na - y - z) \quad (7)$$

и поделим уравнение (7) на уравнение (2):

$$\frac{d(y - z)}{dy} = 1 - \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{y - z}{b - y} = 1 - m \cdot \frac{y - z}{b - y} \quad (8)$$

После интегрирования уравнения (8) получим:

$$y - z = \frac{1}{m-1} (b - y) - \frac{1}{m-1} b^{1-m} (b - y)^m \quad (9)$$

Суммирование уравнений (6) и (9) приводит к выражению

$$2y = na - na^{(n-1)/n}(a - x)^{1/n} + \frac{1}{m-1} (b - y) - \frac{1}{m-1} b^{1-m} (b - y)^m, \quad (10)$$

которое можно представить в более удобной форме:

$$x = a - \left\{ \frac{a^{(1-n)/n}}{n} \left[na - 2y + \frac{1}{m-1} (b-y) - \frac{1}{m-1} b^{1-m} (b-y)^m \right] \right\}^n \quad (11)$$

Задаваясь различными значениями m , можно установить зависимость между количествами прореагировавшего фенола и формальдегида при различных соотношениях их исходных концентраций.

Расчетное уравнение (11) можно значительно упростить при условии, если $k_1 \gg k_2$ или $k_1 \ll k_2$. В соответствии с принятой нами схемой в щелочной среде доминируют реакции типа А и $k_1 \gg k_2$ или $m \ll 1$. В кислой среде $k_1 \ll k_2$ или $m \gg 1$. При $m \ll 1$ уравнение (11) принимает вид:

$$x = a - [(na - y)n^{-1}a^{(1-n)/n}]^n \quad (12)$$

При $m \gg 1$:

$$x = a - [(na - 2y)n^{-1}a^{(1-n)/n}]^n \quad (13)$$

Лабораторные опыты по проверке выведенных зависимостей* проводили в трехгорной колбе, помещенной в термостат и снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. Через холодильник загружали предварительно нагретую до температуры опыта смесь формальдегида с катализатором и отбирали пробы для анализа. Отобранные пробы нейтрализовали и из них отгоняли фенол. Определение отогнанного фенола производили бромид-броматным методом [12], формальдегида — с помощью гидроксиамина [13].

В опытах использовали перегнанный кристаллический фенол (ГОСТ 236-62), соляную кислоту (фиксант) ТУ РИС 409-53, твердый КОН, перегнанный формалин (ГОСТ 1625-61).

Мольные соотношения исходных реагентов: $C_6H_5OH : CH_2O : HCl = 1 : 2 : 0,159$ и $C_6H_5OH : CH_2O : KOH = 1 : 2 : 0,163$. Все опыты проводили при постоянной температуре $70 \pm 0,1^\circ$. Результаты опытов неоднократно воспроизводили.

На рис. 1 представлены кривые 1 и 2, рассчитанные соответственно по уравнениям (13) при $n = 1$ и (12) при $n = 3$, а также экспериментальные данные для кислотного и щелочного катализаторов. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на соответствующие кривые.

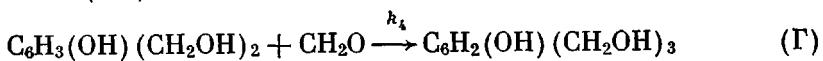
Таким образом, выведенные из кинетических уравнений функциональные зависимости дают возможность полностью охарактеризовать систему по количеству прореагировавших или имеющихся в наличии исходных веществ, а соответствие экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о правильности предложенных схем взаимодействия фенола с формальдегидом. Следовательно, в щелочной среде константа скорости образования метилольных производных много больше константы скорости образования метиленовых производных. В таких условиях должны образовываться преимущественно низкомолекулярные многоатомные фенолоспирты (водорастворимые фенолформальдегидные смолы). В кислой среде константа скорости образования метиленовых производных много больше константы скорости образования метилольных производных, поэтому продукты должны иметь значительно больший молекулярный вес, чем в щелочной среде, а структура их должна быть линейной; это находится в полном соответствии со всеми имеющимися в литературе экспериментальными данными.

Из согласия экспериментальных и расчетных данных следует также, что функциональность фенола по отношению к формальдегиду в щелочной среде равна трем, в кислой — формально единице.

Рассмотрим теперь кинетику образования фенолоспиртов в щелочной среде.

* Химические анализы были проведены Л. М. Чекрыгиной.

Протекающие процессы могут быть отображены уравнениями А, В и Г (при этом абстрагируемся от возможности образования изомерных моно- и диметилолфенолов):



с константами скоростей реакций, соответственно k_1 , k_3 и k_4 .

Для составления кинетических уравнений этих реакций дополнитель- но к ранее принятому введем следующие обозначения: z , v — количества прореагировавших моно- и диметилолфенолов (g -моли); $r = k_3 / k_1$ — отношение констант скоростей реакций В и А; $q = k_4 / k_1$ — отношение констант скоростей реакций Г и А.

К моменту τ устанавливаются текущие концентрации: фенола $a - x$, формальдегида $b - y$, монометилолфенола $x - z$, диметилолфено-ла $z - v$.

Можно написать следующие кинетические уравнения для изменения концентраций компонен- тов:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)(b - y) \quad (14)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = k_3(x - z)(b - y) \quad (15)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = k_4(z - v)(b - y) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\tau} = & k_1(a - x)(b - y) + \\ & + k_3(x - z)(b - y) + \\ & + k_4(z - v)(b - y). \quad (17) \end{aligned}$$

Эти уравнения дают возможность установить функциональные зависимости между текущими концентрациями фенола, формальдегида и их метилольных производных.

Действительно, разделив почленно уравнение (15) на уравнение (14), получим линейное дифференциальное уравнение первого порядка:

$$\frac{dz}{dx} + \frac{r}{a - x}z = \frac{r}{a - x}x \quad (18)$$

Его решением является выражение:

$$z = \exp\left(-\int \frac{r}{a - x} dx\right) \left[C + \int \frac{r}{a - x} \exp\left(\int \frac{r}{a - x} dx\right) dx \right], \quad (19)$$

где C — постоянная интегрирования, определяемая подстановкой граничных условий после решения уравнения. После интегрирования получаем

$$z = \frac{1}{1 - r}[a - rx - a^{1-r}(a - x)^r] \quad (20)$$

Таким образом, из зависимости $x = f(\tau)$ и соотношения констант скоростей реакций образования моно- и диметилолфенолов (r) можно рассчи- тать текущие концентрации монометилолфенола.

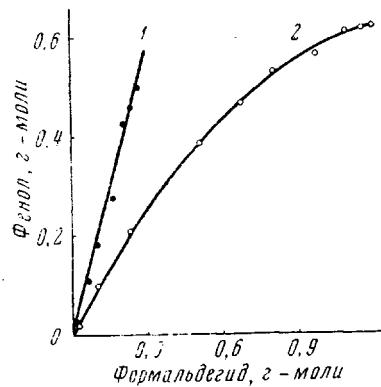


Рис. 1. Зависимость между количествами прореагировавших фенола и формальдегида от характера среды при мольном соот- ношении фенол : формальдегид = 1 : 2:

1 — расчетная кривая при $m \gg 1$ и $n = 1$ (точки — экспериментальные данные в кислой среде); 2 — расчетная кривая при $m = 1$ и $n = 3$ (точки — экспериментальные данные в щелоч- ной среде)

Далее, разделив уравнение (16) на уравнение (14), также придем к линейному дифференциальному уравнению первого порядка

$$\frac{dv}{dx} + \frac{q}{a-x} v = \frac{q}{a-x} z, \quad (21)$$

решением которого является выражение

$$v = \exp\left(-\int \frac{q}{a-x} dx\right) \left[C + \int \frac{qz}{a-x} \exp\left(\int \frac{q}{a-x} dx\right) dx \right] \quad (22)$$

Подставляя в (22) z из уравнения (20), получим после интегрирования:

$$v = \frac{q}{1-r} \left[\frac{1-r}{q} a - \frac{r}{1-q} (a-x) + \frac{a^{1-r}}{r-q} (a-x)^r \right] - \frac{ra^{1-q}}{(1-q)(r-q)} (a-x)^q. \quad (23)$$

Как видно, для определения текущей концентрации диметилольных производных необходимо знать лишь соотношение констант скоростей реакций образованияmono-, ди- и trimetilolfenolov и изменение концентрации фенола во времени.

Наконец, поделив уравнение (17) на уравнение (14), получим дифференциальное уравнение с разделенными переменными:

$$\frac{dy}{dx} = 1 + \frac{r}{a-x} x - \frac{r-q}{a-x} z - \frac{q}{a-x} v \quad (24)$$

Подстановка в (24) z из уравнения (20) и v из уравнения (23) и его интегрирование приводят к следующему результату:

$$y = 2a + x + \frac{r(1-2q)}{(1-r)(1-q)} (a-x) - \frac{(r-2q)a^{1-r}}{(1-r)(r-q)} (a-x)^r - \frac{ra^{1-q}}{(1-q)(r-q)} (a-x)^q \quad (25)$$

Из уравнений (20), (23) и (25) следует, что зависимость $x = f(\tau)$ и соотношения констант скоростей реакций образования метилольных производных r и q дают возможность рассчитать текущие концентрации всех компонентов системы.

Для определения r и q воспользуемся тем, что взаимодействие фенола с формальдегидом можно рассматривать как одновременно протекающие процессы образования метилольных производных по общему уравнению Δ :



При этом следует ввести в кинетические уравнения функциональность фенола n и текущую концентрацию реакционноспособных (по отношению к формальдегиду) центров в феноле и его производных $na - y$.

Тогда уравнения для скорости реакции примут вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = nk_5(a-x)(b-y) \quad (26)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = k_5(b-y)(na-y) \quad (27)$$

Поделив уравнение (27) на уравнение (26), получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{n} \cdot \frac{na - y}{a - x} \quad (28)$$

Интегрирование (28) приводит к следующей зависимости

$$y = na - na^{(n-1)/n} (a - x)^{1/n} \quad (29)$$

Такую же зависимость можно получить и из уравнения (10), если принять в нем $m \ll 1$.

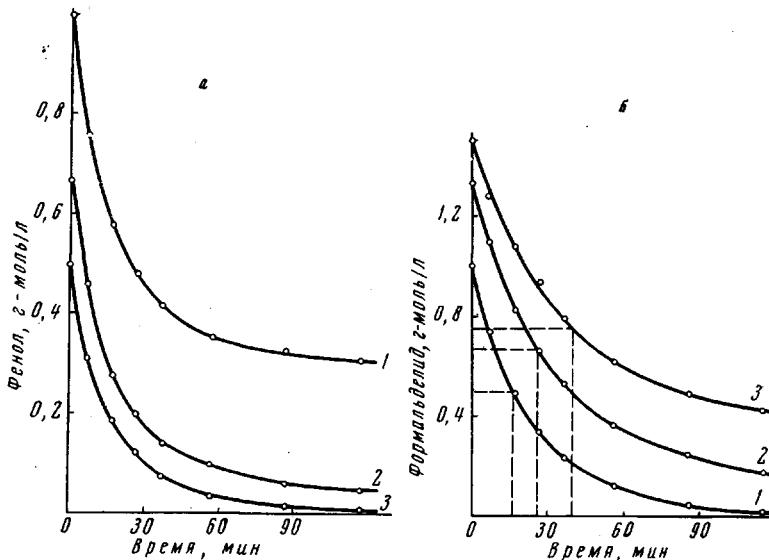


Рис. 2. Текущие концентрации фенола (а) и формальдегида (б) при мольных соотношениях фенол : формальдегид: 1 — 1:1; 2 — 1:2; 3 — 1:3

Естественно, что уравнения (25) и (29) должны быть тождественными, т. е.

$$\begin{aligned} na - na^{(n-1)/n} (a - x)^{1/n} &= 2a + x + \frac{r(1-2q)}{(1-r)(1-q)} (a - x) - \\ &- \frac{(r-2q)a^{1-r}}{(1-r)(r-q)} (a - x)^r - \frac{ra^{1-q}}{(1-q)(r-q)} (a - x)^q \end{aligned} \quad (30)$$

Задаваясь различными x , методом последовательных приближений можно рассчитать r и q . При этом, как следует из анализа уравнения (30), r и q не зависят от значения a .

Для проверки полученных зависимостей были проведены опыты по конденсации фенола с формальдегидом в щелочной среде, методика которых описана выше.

Исследовали содержание свободного фенола и формальдегида по мере прохождения реакции при $70 \pm 0,1^\circ$ и начальных мольных соотношениях фенол : формальдегид, равных 1:1, 1:2 и 1:3. Концентрация КОН во всех опытах была 0,162 г моль/л.

Для того, чтобы результаты экспериментов можно было сравнивать между собой, соблюдали условие $a + b = \text{const} = 2$ г-моль/л. Результаты опытов хорошо воспроизводились.

Текущие концентрации фенола и формальдегида в одной из серий опытов приведены на рис. 2. Количество прореагировавших фенола и формальдегида приведены в таблице. По данным этой таблицы построены зависимости $x = f(y)$, приведенные на рис. 3.

Определение соотношения констант скоростей реакций r и q произвели по уравнению (30).

В первом приближении r можно определить, если предположить, что $r > q$. Тогда в начале реакции влияние q мало, и им можно пренебречь. Уравнение (30) в этом случае значительно упрощается:

$$na - na^{(n-1)/n} (a - x)^{1/n} = a + x + \frac{r}{1-r} (a - x) - \frac{a^{1-r}}{1-r} (a - x)^r \quad (31)$$

Как и следовало ожидать, соотношения констант скоростей реакций не зависят от концентраций реагирующих веществ. Вычисленные значе-

Количество прореагировавших исходных веществ и константы скорости реакции при различном мольном соотношении компонентов

Продолжительность реакции, мин.	Количество прореагированного фенола x , г-моль/л	Количество прореагированного формальдегида y , г-моль/л	Константа скорости реакции по формальдегиду k_5 , г-моль ⁻¹ ·мин ⁻¹ ·л
---------------------------------	----------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------

Отношение фенол:формальдегид = 1 : 1

7	0,240	0,262	0,0151
17	0,420	0,510	0,0155
27	0,517	0,665	0,0156
37	0,583	0,762	0,0155
57	0,645	0,883	0,0157
87	0,670	0,955	0,0156
117	0,692	0,983	0,0156

Среднее 0,0155

Отношение фенол:формальдегид = 1 : 2

7	0,207	0,236	0,0147
17	0,390	0,506	0,0165
27	0,465	0,674	0,0165
37	0,526	0,806	0,0168
57	0,567	0,969	0,0167
87	0,604	1,087	0,0158
117	0,617	1,158	0,0150

Среднее 0,0160

Отношение фенол:формальдегид = 1 : 3

7	0,188	0,220	0,0164
17	0,314	0,420	0,0153
27	0,377	0,565	0,0149
37	0,422	0,715	0,0164
57	0,463	0,885	0,0168
87	0,483	1,010	0,0156
117	0,489	1,078	0,0145

Среднее 0,0157

ния r и q составили соответственно 0,75 и 0,25, т. е. константа скорости образования диметилолфенола в 1,33, а триметилолфенола в 4 раза меньше удельной скорости образования монометилолфенола при изученных начальных соотношениях фенол:формальдегид. Из этих данных видно, что скорость образования триметилольных производных не на столько мала, чтобы ею можно было вообще пренебречь [4, 10].

На рис. 3 представлены кривые, рассчитанные по уравнению (25) при $r = 0,75$ и $q = 0,25$. Экспериментальные точки для различных соотноше-

ний исходных компонентов хорошо укладываются на соответствующие расчетные кривые.

Таким образом, взаимодействие фенола с формальдегидом в щелочной среде протекает как сложный процесс образования метилольных производных. Константы скоростей образованияmono-, ди- и trimetilofenolov относятся как 1 : 0,75 : 0,25.

Однако интерес представляют не только относительные значения констант скоростей реакций образования метилольных производных, но и их абсолютные величины.

Из уравнения (26) следует, что скорость реакции по фенолу является также функцией концентрации формальдегида, поэтому маловероятно существование простых зависимостей для порядка реакции по фенолу и, следовательно, для константы скорости реакции.

С другой стороны, из соотношения (27) видно, что взаимодействие фенола с формальдегидом описываются обычным уравнением для реакции второго порядка по формальдегиду, т. е. при $na > b$

$$k_5 = \frac{2,303}{\tau(b-a)} \lg \frac{b}{a} \cdot \frac{na-y}{b-y}, \quad (32)$$

а при $na = b$

$$k_5 = \frac{1}{\tau b} \cdot \frac{y}{b-y} \quad (33)$$

В таблице приведены константы скорости реакции, рассчитанные по уравнению (32) для мольного соотношения фенол : формальдегид 1 : 1 и 1 : 2, а также по уравнению (33) — для мольного соотношения фенол : формальдегид 1 : 3. В щелочной среде функциональность фенола по формальдегиду, как было показано выше, равна трем.

Для каждого исходного соотношения компонентов константа скорости реакции сохраняет в течение опыта в общем постоянное значение. Средние величины констант скоростей реакций для различных соотношений исходных компонентов, как и следовало ожидать, имеют почти одинаковые численные значения, отличающиеся на $\pm 1,6\%$, что соответствует точности их определения.

Постоянство констант скоростей в течение реакции и их независимость от соотношения компонентов свидетельствуют о том, что взаимодействие между фенолом и формальдегидом в щелочной среде протекает как реакция второго порядка по формальдегиду.

Рассчитанные по средним значениям k_5 времена полупревращения формальдегида для различных соотношений компонентов представлены ниже:

Мольное отношение фенол : формальдегид	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Время полупревращения формальдегида, мин.:			
экспериментальное	16,5	27,0	41,5
вычисленное	16,5	26,8	42,4

Для соотношения фенол : формальдегид 1 : 1 и 1 : 2 расчет производи-

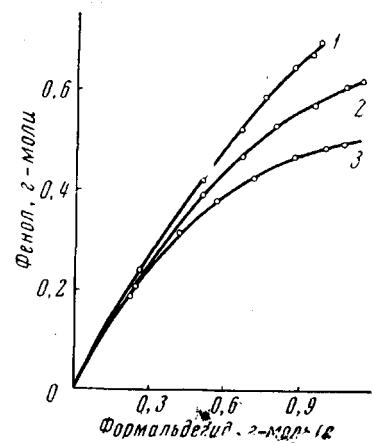


Рис. 3. Зависимость между количествами пропреагировавших фенола и формальдегида при различных соотношениях компонентов:

1, 2 и 3 — расчетные кривые для соотношений фенол : формальдегид 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3 (соответственно); точки — экспериментальные данные

ли по уравнению:

$$\tau_{0,5} = \frac{2,303 \lg \left(2 - \frac{b}{na} \right)}{k_5(na - b)} \quad (34)$$

Для соотношения $1 : 3$ ($na = b$) использовали уравнение:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{k_5 b} \quad (35)$$

Выше приведены также времена полупревращения формальдегида, определенные экспериментально (по данным рис. 2, б). Рассчитанные и экспериментально определенные времена полупревращений отличаются не более чем на 2%.

Из сравнения уравнений (14) и (26) видно, что $k_1 = nk_5$. Если принять среднее значение $k_5 = 0,0157 \text{ г-моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{л}$, то получим следующие величины остальных констант в выбранных нами условиях опытов ($\text{г-моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{л}$): $k_1 = 0,0471$, $k_3 = 0,0353$ и $k_4 = 0,0118$.

Выводы

1. Предложены функциональные и кинетические зависимости процесса конденсации фенола с формальдегидом в щелочной и кислой средах, которые позволяют полностью характеризовать систему по количеству прореагировавших или имеющихся в наличии исходных компонентов.

2. В щелочной среде константа скорости образования метилольных производных на несколько порядков больше константы скорости образования метиленовых производных, в кислой среде — наоборот.

3. В щелочной среде константы скоростей образования моно- и trimetilolfenолов относятся как $1 : 0,75 : 0,25$.

4. Образование метилольных производных протекает как реакция второго порядка по формальдегиду.

5. Функциональность фенола по отношению к формальдегиду в щелочной среде равна трем, в кислой — формально единице.

Курганский машиностроительный
институт

Поступила в редакцию
26 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ванштейдт, А. М. Итенберг, Т. А. Андреева, Пласт. массы, Сб. статей, под ред. А. А. Ванштейдта, ОНТИ, вып. 2, 1937, стр. 183.
2. А. А. Ванштейдт, А. М. Итенберг, Г. А. Штрайхман, Пласт. массы, Сб. статей, под ред. А. А. Ванштейдта, ОНТИ, вып. 2, 1937, стр. 145.
3. А. М. Итенберг, Т. А. Ерлыкова, М. Райнес, А. Эйгель, Пласт. массы, Сб. статей под ред. А. А. Ванштейдта, ОНТИ, вып. 1, 1935, стр. 181.
4. А. А. Ванштейдт, А. А. Васильев, Ж. прикл. химии, 19, 7 1946.
5. И. П. Лосев, Г. С. Петров, Химия искусственных смол, Госхимиздат, 1951.
6. Э. И. Барг, Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат, 1954.
7. Т. Т. Jones, J. Soc. Chem. Ind., 65, 264, 1946.
8. L. M. Debinc, G. E. Muggau, R. J. Schatz, Industr. and Engng Chem., 44, 356, 1952.
9. J. H. Freeman, G. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2080, 1954.
10. А. А. Ванштейдт, Н. Н. Кузнецова, Ж. прикл. химии, 30, 1850, 1957.
11. Т. В. Ветошкина, Ж. прикл. химии, 39, 2125, 1966.
12. И. М. Колыгина, Р. Белчев, В. Стенгер, Дж. Матсусяма, Объемный анализ, Госхимиздат, т. III, 1961, стр. 643.
13. Дж. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, стр. 431.

KINETICS OF REACTION OF PHENOL WITH FORMALDEHYDE IN DIFFERENT MEDIA

A. G. Ryakhin

Summary

Kinetic equations enable to establish functional dependences between amounts of the reacted phenol and formaldehyde and mono-, di- and trimethylol derivatives of phenol and to find the values of the rate constants. In alkaline medium the rate constants of rising of methylol derivatives is by several orders higher than the one of methylene derivatives, in acidic medium visa versa. Reaction of phenol with formaldehyde in alkaline medium is the second order reaction in respect to formaldehyde. Phenol functionality in alkaline medium is equal to three, in acidic to one.