

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIII

№ 9

1971

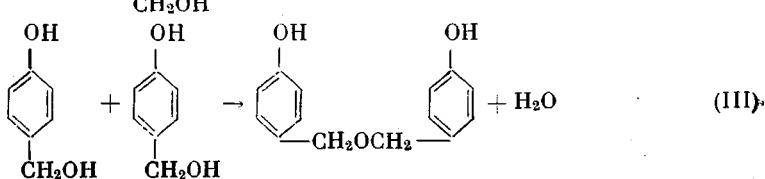
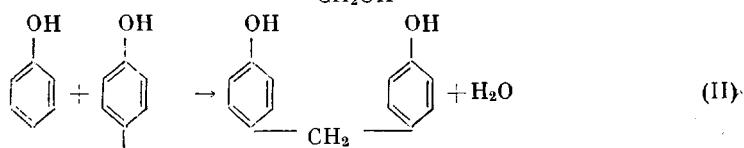
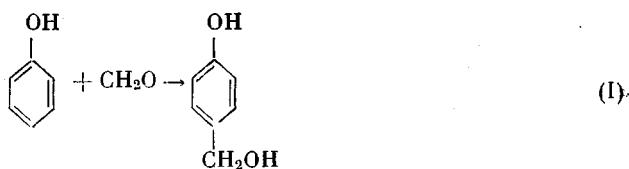
УДК 541.64 : 542.952 / 954

О ТЕРМОДИНАМИКЕ РЕАКЦИЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

М. И. Силинг, И. В. Адорова

Данные по термодинамике процессов получения полимеров необходимы при оценке полноты протекания реакции полимеризации и ее обратимости, выхода и молекулярно-весового распределения полимера, для теплового расчета аппаратуры и т. п. В литературе отсутствует подробная термодинамическая характеристика реакций фенолформальдегидной поликонденсации. Известно лишь несколько работ [1—7], посвященных термохимии этих процессов.

Поликонденсация фенола с формальдегидом связана с протеканием трех основных типов реакций: оксиметилирование фенолов по *ортого*- или *пара*-положениям; взаимодействие метилольной группы с атомом водорода ароматического ядра с отщеплением воды и образованием метиленового мостика между фенольными кольцами, и образование метиленэфирной связи за счет взаимодействия двух метилольных групп. Для начальных ступеней поликонденсации эти реакции можно записать следующим образом:



Термодинамические константы фенола, формальдегида и воды имеются в литературе (табл. 1). Соответствующие величины для метилолфенола, диоксидифенилметана и диоксидибензилового эфира были найдены нами с помощью приближенных методов расчета. Для получения более надежных результатов было использовано несколько таких способов. Обозначим:  $\Delta H_{\text{cr}}$  — теплота сгорания вещества в жидким состоянии,  $\Delta H^{\circ}$  — стандартная теплота образования вещества при  $25^\circ$ ,  $S^{\circ}$  — стандартная энтропия вещества при  $25^\circ$ ,  $\Delta Z^{\circ}$  — стандартный изобарный потенциал образования вещества,  $K$  — константа равновесия реакций,  $\delta H^{\circ}$  — изменение стандартной теплоты образования в результате реакции,  $\delta Z^{\circ}$  — изменение стандартного изобарного потенциала в результате реакции. Индексы г, ж и т обозначают газообразное, жидкое и твердое состояние вещества.

Приведем краткую характеристику способов расчета, использованных для определения  $\Delta H_{\text{ж}}^{\circ}$  и  $\Delta Z_{\text{ж}}^{\circ}$  метилолфенола, диоксидифенилметана и диоксидибензилового эфира.

1. По способу, предложенному в [10, 13], были рассчитаны значения  $\Delta H_f^0$  и  $S_f^0$ , а затем  $\Delta Z_f^0$  указанных соединений. В качестве исходного соединения для расчета термодинамических констант метилолфенола и диоксидифенилметана был выбран *n*-ксилол, а для диоксидибензилового эфира — дигидиоловый эфир. Значения  $\Delta H_f^0$  и  $S_f^0$  исходных веществ были взяты из [9], значения поправок — из [10]. Исключение составила поправка к значению  $\Delta H_f^0$  на замещение группы  $\text{CH}_3$  фенольным гидроксилом, величина которой ( $-32,7$  ккал/моль) плохо согласуется с

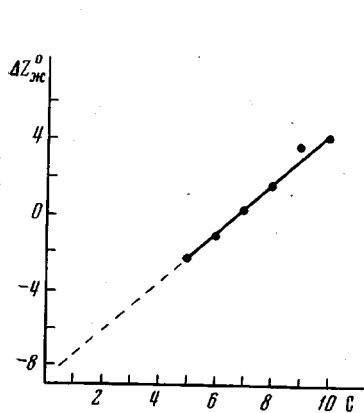


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость изобарного потенциала *n*-алканов от числа атомов углерода в их молекулах

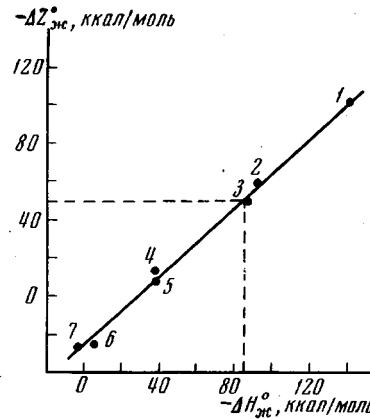


Рис. 2

Рис. 2. Взаимосвязь между  $\Delta Z_{\text{ж}}^0$  и  $\Delta H_{\text{ж}}^0$  для ряда производных бензола:  
1 — *n*-оксибензойная кислота, 2 — бензойная кислота, 3 — гидрохинон, 4 — фенол, 5 — бензиловый спирт, 6 — *n*-ксилол, 7 — толуол

известными значениями для фенолов [9]. Анализ этих данных показал, что среднее значение указанной поправки близко к  $-35$  ккал/моль. Эту величину мы и использовали при расчетах. Для перехода от  $\Delta Z_f^0$  к  $\Delta Z_{\text{ж}}^0$  учитывали тот факт, что в случаеmono- и дизамещенных производных бензола разность  $(\Delta Z_f^0 - \Delta Z_{\text{ж}}^0)$  ( $1,5$ — $3,5$  ккал/моль) [9] может быть приближенно принята постоянной, равной в среднем  $2,5$  ккал/моль.

2. По способу Ремоло Циола [14] было вычислено изменение  $\delta Z$  для процесса, в котором реагирующие вещества находятся в газообразном состоянии. Так как разность  $(\Delta Z_f^0 - \Delta Z_{\text{ж}}^0)$  невелика и примерно постоянна, а соответствующая величина для воды также мала ( $2,1$  ккал/моль), то можно допустить, что  $\delta Z_f^0$  реакций (1)–(3) будет близко к  $\delta Z_{\text{ж}}^0$ .

3. Для приблизительной оценки  $\Delta Z_{\text{ж}}^0$  Паркис и Хаффман [12] предложили поправки, учитывающие изменение изобарного потенциала углеводорода при введении в его молекулу функциональных групп. Так как эти поправки основывались на устаревших результатах, мы решили уточнить их значения, использовав современные

Таблица 1

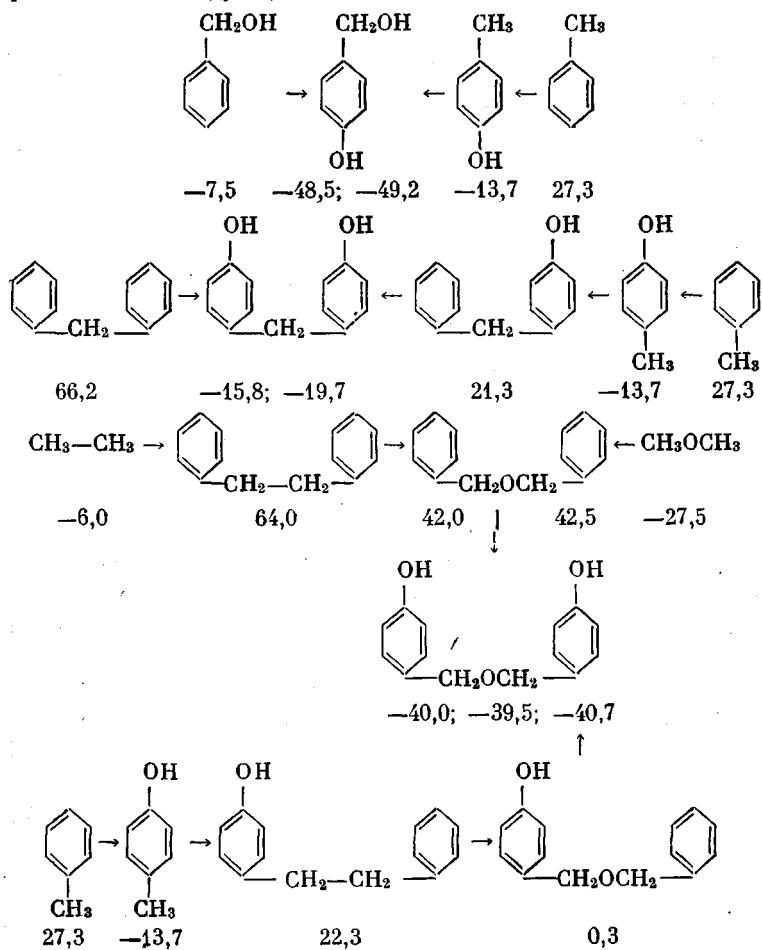
Термодинамические константы веществ, участвующих в реакциях образования фенолформальдегидных полимеров

Вещество	Состояние	$\Delta H^0$ , ккал/моль	$\Delta Z^0$ , ккал/моль	Литература
Фенол	Твердое	-39,46	-12,45	[9]
»	Жидкое	-36,2	-12,3 *	[9, 10]
Формальдегид	Негидролизованный в разбавленном водном растворе	-35,9	-31,0	[8, 9]
»	Гидролизованный в водном растворе	-111,1	—	[8]
Гексаметилентетрамин	Твердое	28,8	102,7	[11]
Вода	Жидкое	-68,3	-56,7	[9]
Аммиак	Газообразное	-11,0	3,9	[9]

\* Изменение  $\Delta Z^0$  при плавлении фенола рассчитано нами по способу, описанному в [12].

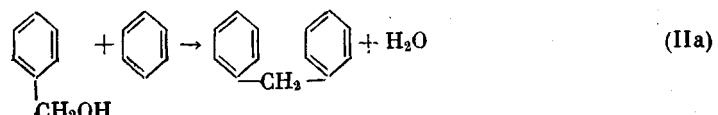
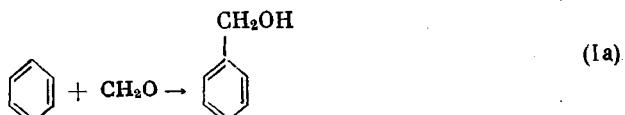
менные данные о  $\Delta Z_{jk}^0$  алифатических и ароматических углеводородов, спиртов, фенолов и простых эфиров [8, 9, 15]. Значения  $\Delta Z_{jk}^0$  метана, этана, пропана и *n*-бутана были найдены с помощью экстраполяции линейной зависимости  $\Delta Z_{jk}^0$  алканов [15]  $C_5 - C_{10}$  от числа атомов углерода в их молекулах (рис. 1). Получены следующие величины поправок (*ккал/моль*): замещение атома Н в связи С—Н на группу  $C_6H_5CH_2$  — 36, замещение атома Н в связи С—Н на группу  $C_6H_5$  — 35, введение OH-группы в бензольное кольцо — —41, замещение атома Н группой OH с образованием первичного спирта — —35,5, введение группы —O— между двумя атомами углерода с образованием простого эфира — —22.

На основе приведенных данных значения  $\Delta Z_{jk}^0$  интересующих нас соединений были определены по следующей схеме:



На схеме числа под структурными формулами обозначают  $\Delta Z_{jk}^0$ ; данные для исходных соединений взяты из [9].

4. В предыдущем способе расчета было принято, что  $\Delta Z_{jk}^0$  ароматического соединения при введении в его молекулу фенольной гидроксильной группы изменяется на постоянную величину. Из этого допущения следует, что изменение изобарного потенциала при реакциях (I) и (II) должно быть примерно таким же, как и для реакций образования бензилового спирта и дифенилметана соответственно (реакции (Ia) и (IIa))



Термодинамические характеристики реакций (Ia) и (IIa) были вычислены по данным [9].

5. Для ряда сходных соединений часто соблюдается следующая линейная зависимость

$$\Delta Z^0 = A + B\Delta H^0$$

Это может быть использовано для нахождения  $\Delta Z^0$  соединения по известному значению  $\Delta H^0$  [16]. Такой способ был применен для определения  $\Delta Z_{ж}^0$  метилолфенола (рис. 2).

Стандартные теплоты образования метилолфенола, диоксидифенилметана и диоксидибензилового эфира были определены из теплот горения этих соединений, рассчитанных по формуле Карраша [10, 17].

Результаты проведенных расчетов приведены в табл. 2. (Значения  $\delta Z_{ж}^0$ , определенные по способам 2 и 4, пересчитаны на  $\Delta Z_{ж}^0$  веществ).

Приближенные термодинамические характеристики реакций (I) — (III) приведены в табл. 3.

Результаты, приведенные в табл. 2 и 3, относятся к *пара*-замещенным производным фенола. Соответствующие *ортого*-замещенные соединения могут быть дополнительно стабилизированы за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Известно немало экспериментальных дан-

Таблица 2

Термодинамические характеристики начальных продуктов фенолформальдегидной поликонденсации

Вещество	$\Delta Z_{ж}^0$ , ккал/моль					Среднее значение	$-\Delta H_{ср}$ , ккал/моль	$-\Delta H_{ж}^0$ , ккал/моль			
	способ расчета										
	1	2	3	4	5						
Метилолфенол	46,9	48,4	48,5 49,2	49,5	49,0	48,6	846,6	85,0			
Диоксидифенилметан	12,6	17,8	15,8 19,7	17,2	—	16,6	1563,0	69,5			
Диоксидибензиловый эфир	35,6	—	39,5 40,0 40,7	—	—	39,0	1686,7	108,2			

Таблица 3

Термодинамические характеристики основных реакций фенолформальдегидной поликонденсации

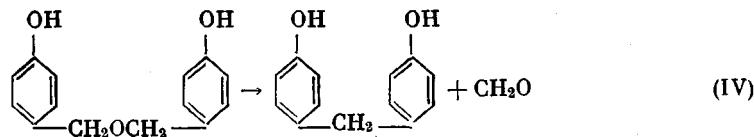
Реакция, №	Название реакции	$\delta Z_{ж}^0$ , ккал/моль	$\delta Z_{ж}^0$ , ккал/моль	Константа равновесия	
				25°	100°
I	Образование метилолфенолов	-12,9	-5,3	$8 \cdot 10^3$	$10^2$
II	Образование метиленовой связи между фенольными кольцами	-16,6	-12,4	$10^9$	$3 \cdot 10^6$
III	Образование диметиленэфирной связи между фенольными кольцами	-6,5	1,5	$8 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$
IV	Переход диметиленэфирной связи в метиленовую с отщеплением формальдегида	2,8	-8,6	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
V	Фенолиз соединений, содержащих диметиленэфирную связь	-10,1	-13,9	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^8$
VI	Образование метиленовой связи при взаимодействии фенолов с гексаметилентетрамином	-9,2	-11,8	$5 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$
VII	Рекомбинация соединений, содержащих метиленовые связи	0	0	1	1

ных [18—24], подтверждающих существование такой связи. По сведениям, собранным в [25], для реакции образования внутримолекулярной водородной связи типа O—H...O  $\Delta Z^\circ$  равно — (1—3) ккал/моль. Таким образом, значения  $\Delta Z_{\text{ж}}^\circ$  для рассматриваемых *ортого*-замещенных фенолов будут примерно на 1—3 ккал/моль меньше, чем приведенные в табл. 2 величины для соответствующих *пара*-изомеров.

Как видно из табл. 3, термодинамические характеристики реакций I—III существенно отличаются друг от друга. Константа равновесия для реакции оксиметилирования фенола довольно велика, для реакции образования метиленовой связи между фенольными кольцами эта величина еще на 4 порядка больше; эти реакции практически необратимы. В то же время равновесие, описываемое реакцией III, значительно сдвинуто в сторону гидролиза диметиленэфирной связи. С термодинамической точки зрения образование метиленового мостика оказывается в данном случае намного более выгодным, чем диметиленэфирного — соответствующие константы равновесия отличаются на 8—9 порядков.

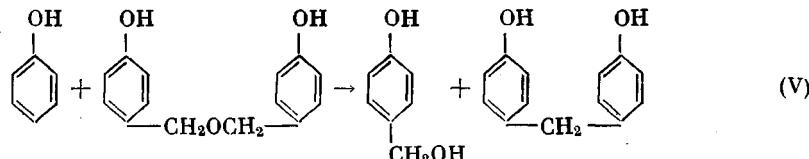
Экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, в основном согласуются с результатами проделанных вычислений. Отщепление  $\text{CH}_2\text{O}$  от метилольных производных фенолов заметно лишь в случае некоторых фенолоспиртов и протекает в незначительной степени [26—29]. Особой устойчивостью в этом отношении отличаются *o*-метилольфенолы, что естественно отнести за счет образования внутримолекулярной водородной связи. В литературе отсутствуют какие-либо доказательства возможности гидролитического разрушения метиленовой связи с образованием метилольных производных. По нашим данным, полученным с помощью бумажной хроматографии [30], длительное нагревание водно-диоксанового раствора 4,4'-диоксидифенилметана в нейтральной, кислой или щелочной среде не приводит к появлению в смеси каких-либо фенолоспиртов или изомерных диоксидифенилметанов. Сведения о неустойчивости диоксидибензиловых эфиров в водной среде содержатся в [31—33]. Так, при самоконденсации *n*-метилольфенола в разбавленном водно-щелочном растворе никаких следов 4,4'-диоксидибензилового эфира обнаружить не удалось [33]. Более устойчивым является 2,2'-диоксидибензиловый эфир, стабилизованный внутримолекулярной водородной связью [18, 21, 29]. Небольшая величина константы равновесия реакции III позволяет понять, почему синтез диоксидибензиловых эфиров из метилольфенолов проводят в безводной среде, обычно в расплаве фенолоспиртов [29, 32, 33].

Данные табл. 2 дают возможность определить термодинамические характеристики не только реакций I—III, но и некоторых других, которые могут играть определенную роль в процессах синтеза и переработки фенолформальдегидных смол. Прежде всего представляет интерес реакция отщепления формальдегида от диоксидибензиловых эфиров



Из табл. 3 видно, что равновесие в этой реакции практически полностью сдвинуто вправо. Действительно, известно [20], что при высоких температурах происходит необратимое отщепление формальдегида от эфиров с образованием метиленовой связи.

Выгодной с термодинамической точки зрения оказывается также реакция фенолиза диоксидибензиловых эфиров



Возможность таких реакций показана в [34], где с помощью бумажной хроматографии было найдено, что нагревание 2,2'-диоксидибензилового эфира с фенолом дает салигенин, 2,2'- и 2,4'-диоксидифенилметаны, трех- и четырехядерные соединения с метиленовыми мостиками.

Реакции типа I—V могут протекать не только с начальными продуктами фенолформальдегидной поликонденсации (ФФПК), но и с более высокомолекулярными соединениями этого ряда. При этом термодинамические характеристики реакций не должны существенно изменяться. Такой вывод следует из допущения о том, что как в случае фенола, так и для любого продукта ФФПК замещение атома Н кольца на группы —CH<sub>2</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>2</sub>— и C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>— приводит к изменению  $\Delta Z_{jk}^0$  исходного соединения на величину, примерно постоянную для каждой из замещающих групп\*. Из данных табл. 2 следует, что указанное изменение будет равно для группы —CH<sub>2</sub>OH— —36,3, для C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>2</sub>— —4,3; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>— —26,7 ккал/моль. Эти данные позволяют найти приближенное значение  $\Delta Z_{jk}^0$  любого из основных продуктов ФФПК, что может быть использовано для оценки термодинамической возможности протекания различных реакций с участием этих соединений.

С учетом полученных результатов рассмотрим процессы, идущие при синтезе и переработке фенолформальдегидных полимеров.

Поликонденсация фенола с формальдегидом ведет к образованию полимеров, в молекулах которых фенольные кольца могут быть соединены метиленовыми или диметиленэфирными мостиками.

В литературе роль реакции образования диметиленэфирных связей в процессе ФФПК часто преувеличивается. Например, Бильмайер [35], рассматривая механизм образования фенолформальдегидных смол, пишет, что «наиболее важной» реакцией конденсации является реакция образования эфира». Между тем по термодинамическим соображениям эта реакция в обычных условиях ФФПК не может иметь большого значения. Действительно, при получении фенольных смол формальдегид, как правило, применяют в виде 37%-ного водного раствора, вследствие чего реакция проходит в присутствии значительного количества воды. В таких условиях образование диметиленэфирных связей не может играть существенной роли ввиду малой величины  $K$  для реакции III. В согласии с этим находятся данные Ваншайдта [36], по которым обычные фенолформальдегидные смолы новолачного типа не содержат заметного количества эфирных связей. При исследовании новолачных смол методом ЯМР [37] эфирные связи также не обнаружены. Применение этого метода к изучению резольных олигомеров [38, 39] показало, что только смолы, полученные в среде, близкой к нейтральной, содержат небольшое количество диметиленэфирных связей. Этот факт можно понять, если учесть, что нейтральная среда способствует протеканию реакции преимущественно по орто-положениям кольца [37], в результате чего создаются условия для образования *o,o'*-диметиленэфирных связей, стабилизованных за счет внутримолекулярной водородной связи. Уменьшение содержания воды в системе, например за счет замены формалина параформом, также может способствовать росту доли эфирных мостиков. Образование некоторого количества таких связей возможно на стадии сушки фенольных смол.

Главную роль в процессе ФФПК играют реакции I и II. Так как эти реакции являются практически необратимыми, то состав получаемых продуктов будет в основном определяться соотношением между скоростями различных направлений процесса. Это можно подтвердить, в частности, тем, что изомерный состав продуктов ФФПК сильно зависит от pH среды и природы применяемого катализатора [37], т. е. от факторов, влияющих на кинетику, а не на термодинамику реакций.

Так как константа равновесия реакции II велика, разбавление реакционной смеси водой не должно практически сказываться ни на степени завершенности реакции и выходе полимера, ни на его молекулярном весе. Максимально возможный с точки зрения термодинамики молекулярный

\* Это допущение аналогично тому, на котором основана оценка  $\Delta Z_{jk}^0$  по третьему способу расчета. С другой стороны, оно эквивалентно обычному для физико-химии полимеров предположению о постоянстве константы равновесия на всех ступенях процесса поликонденсации.

вес фенолформальдегидных новолачных полимеров можно оценить, используя известную зависимость  $P = \sqrt{K/W}$ , где  $P$  — степень поликонденсации,  $W$  — концентрация низкомолекулярного соединения, в данном случае воды,  $K$  — константа равновесия отдельной стадии поликонденсации. За стадию в рассматриваемом случае следует принять совокупность реакций I и II. Константа равновесия такой стадии будет равна произведению констант равновесия указанных реакций. Приняв  $W$  равным 20 моль / л, находим, что даже при проведении поликонденсации в водном растворе при 100° термодинамически возможно получение полимера с молекулярным весом порядка 10<sup>6</sup>. Следовательно, не термодинамические факторы являются причиной низкого молекулярного веса фенолформальдегидных полимеров.

Данные о величине  $\delta H^0$  реакций I и II (табл. 3) представляют интерес с точки зрения термохимии ФФК. Тепловой эффект реакции образования метиленовой связи значительно больше, чем в случае реакции оксиметилирования фенола. Аналогичный вывод был сделан в работах [4, 7]. Для перехода от  $\delta H^0$  к наблюдаемым тепловым эффектам следует учесть теплоты растворения реагентов в реакционной смеси. Эти величины, определенные в [4] для веществ в твердом состоянии, оказались равными в случае фенола 2,7; метилолфенола 3,8 и диоксидифенилметана 4,6 ккал / моль (расторжение проходило с поглощением тепла). Применив известную формулу [17] —  $\Delta H_{\text{пл}} = (9-11) T_{\text{пл}}$ , можно оценить теплоту плавления фенолоспиртов и диоксидифенилметанов примерно в 3,4 и 3,6 ккал / моль соответственно. Используя приведенные результаты и данные табл. 1 по теплотам плавления фенола и дегидратации формальдегида, находим, что наблюдаемый тепловой эффект реакции I должен быть равен 5,0, а реакции II — 15,5 ккал / моль. Экспериментально определенные [4] значения этих величин составляют соответственно 4,1 и 16,9 ккал / моль. Суммарный наблюдаемый тепловой эффект реакций I и II по нашим данным равен 20,5 ккал / моль, экспериментальные значения, полученные различными авторами [3—5], колеблются от 19,7 до 23 ккал / моль.

По данным [1] при получении новолачных смол на моль израсходованного фенола выделяется 17,5 ккал / моль тепла; в работе [2] эта величина была найдена равной 14,1 ккал / моль. Такой разброс данных можно объяснить, если учесть, что величина теплового эффекта, отнесенная к молю про-реагировавшего фенола, зависит от молекулярного веса образующейся смолы. Для полимера с числом фенольных колец  $n$  эта величина будет равна

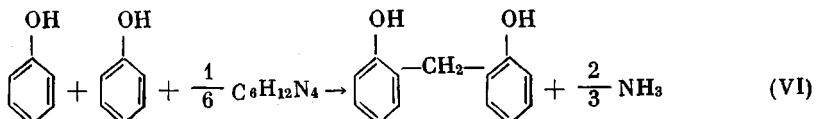
$$Q = (Q_1 + Q_2) \cdot \frac{n - 1}{n},$$

где  $Q_1$  и  $Q_2$  — наблюдаемые тепловые эффекты реакций I и II. Для  $Q_1 + Q_2 = 20,5$  ккал / моль и  $n = 3-6$  значение  $Q$  будет колебаться от 13,7 до 17,1 ккал / моль, что соответствует данным работ [1, 2]. По-видимому, смола, полученная в работе [2], имела меньший молекулярный вес.

Отверждение. Переход фенолформальдегидной резольной смолы в неплавкий и нерастворимый продукт — резит — связан с протеканием реакций типа II и III. При этом по сравнению с поликонденсацией роль реакции образования диметиленэфирных связей несколько возрастает. С точки зрения термодинамики этому способствует отсутствие в системе значительного количества воды. Кроме того, если отверждение проходит в нейтральной среде, то кинетические характеристики процессов также, видимо, благоприятствуют реакции III. В то же время реакция распада эфирных мостиков с выделением формальдегида остается по термодинамическим соображениям очень выгодной. Такие реакции проходят при повышенных температурах отверждения [20].

Для перевода фенолформальдегидной новолачной смолы в неплавкое и нерастворимое состояние обычно в качестве «спивающего» агента ис-

пользуют гексаметиленететрамин. В этом случае процесс отверждения происходит за счет реакций образования метиленовых и азотсодержащих мостиков между фенольными кольцами [20]. Используя данные табл. 1 и 3, вычислим термодинамические характеристики реакции образования одной метиленовой связи при взаимодействии новолачной смолы с гексаметиленететрамином. Схематически этот процесс можно записать следующим образом:

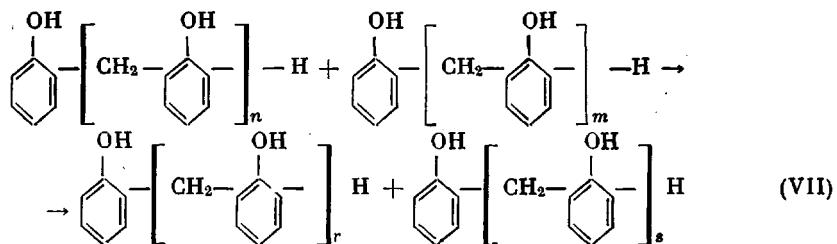


Результаты расчета, приведенные в табл. 3, указывают на практически полную необратимость данной реакции.

В последнее время для исследования процессов отверждения фенолформальдегидных полимеров все чаще применяют метод дифференциального-термического анализа [40]. При интерпретации результатов, полученных этим методом, следует учитывать термодинамические характеристики рассматриваемых реакций. В свете этого представляются сомнительными данные [40], согласно которым теплота реакции образования диметиленэфирного мостика при отверждении фенольных смол равна 20,2 ккал/моль. Как видно из табл. 3, эта величина значительно ближе к теплоте реакции образования метиленовой связи.

В ходе отверждения фенолформальдегидных полимеров кроме реакций, приводящих к образованию новых связей между фенольными кольцами, могут идти реакции рекомбинации и деструкции. Эти процессы, роль которых возрастает с увеличением температуры отверждения, рассмотрены ниже.

**Реакции рекомбинации и деструкции.** При термообработке фенолформальдегидных полимеров, особенно если этот процесс идет в присутствии кислотных или основных катализаторов, возможно протекание реакций рекомбинации или, как их обычно называют, реакций межцепного обмена (реакция VII).



Выше было рассмотрено предположение о том, что замещение атома Н фенольного кольца на группу  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2$  — приводит к изменению  $\Delta Z_{\text{ж}}^{\circ}$  исходного соединения на примерно постоянную величину. В рамках этого предположения можно записать следующее выражение для  $\Delta Z_{\text{ж}}^{\circ}$  новолачной молекулы с числом фенольных звеньев ( $n+1$ ):

$$\Delta Z_{\text{ж}}^{\circ} = -12,3 + n(-4,3)$$

Очевидно, что для реакций межцепного обмена, когда  $n+m=r+s$ , изменение изобарного потенциала примерно равно нулю. (Аналогичный вывод может быть сделан и относительно  $\delta H^{\circ}$ .) Следовательно, константы равновесия таких реакций должны быть близки к единице \*.

\* Очевидно, что эти выводы применимы к реакциям межцепного обмена для любых полимеров. В общем случае величина изобарного потенциала для полимерной молекулы может быть записана следующим образом:  $\Delta Z^{\circ} = a + nb$ , где  $a$  — изобарный потенциал исходного мономера,  $b$  — изменение изобарного потенциала в результате роста цепи на одно звено,  $(n+1)$  — число звеньев в молекуле полимера.

Экспериментальное подтверждение возможности реакций рекомбинации в ряду фенольных смол можно найти в работах [41, 42]. В первой из них было найдено, что у промышленных новолачных смол, полученных в присутствии пелетучих кислот, при отгонке фенола обнаруживается возрастание вязкости вплоть до гелеобразования. Такое же явление наблюдается и в тех случаях, когда фенол был уже удален. В [42] показано, что нагревание индивидуальных диоксидифенилметанов в присутствии кислоты приводит наряду с изомеризацией этих соединений к образованию более высокомолекулярных продуктов. Примечательно, что изомеризация диоксидифенилметанов приводит к преимущественному образованию 2,2'-изомера. Это еще раз указывает на заметный вклад внутримолекулярной водородной связи в термодинамическую устойчивость продуктов ФФПК.

Фенолиз новолачных смол с термодинамической точки зрения является частным случаем реакции (VII), когда  $n = 0$ . Константа равновесия реакции фенолиза для любого значения  $m$  должна быть близка к единице. Естественно, что при взаимодействии фенола с полимерами новолачного типа происходит уменьшение молекулярного веса смол [41—44], т. е. протекает реакция деструкции. Если в результате реакции фенолиза полимер оказывается в состоянии, близком к равновесному, то его конечный молекулярный вес будет определяться отношением суммарного количества фенола в системе к общему количеству формальдегида. В таком случае молекулярный вес может быть вычислен по известным формулам, характеризующим зависимость его от соотношения мономеров (см., например, [45]).

С точки зрения термодинамики нет существенного различия в том, какая  $\text{CH}_2$ -связь разрывается в результате фенолиза — соединяющая фенольные кольца в линейной макромолекуле или играющая роль поперечной «шивки». В свете этого становится понятной способность отверженных фенолформальдегидных полимеров к деструкции при длительном нагревании с различными фенолами с образованием растворимых и плавких продуктов [46].

В заключение заметим, что полученные в данной работе термодинамические характеристики ФФПК могут быть использованы для приближенного описания реакций поликонденсации формальдегида с другими фенолами, такими, как алкилфенолы, резорцин и др.

### Выводы

1. С помощью приближенных методов расчета определены термодинамические характеристики для следующих основных реакций фенолформальдегидной поликонденсации: образования метилолфенолов; образования метиленовой и диметиленэфирной связи между фенольными кольцами; перехода диметиленэфирной связи в метиленовую; фенолиза соединений, содержащих диметиленэфирную связь; образования метиленовой связи при взаимодействии фенолов с гексаметиленететрамином; рекомбинации соединений, содержащих метиленовые связи.

2. Полученные результаты использованы при рассмотрении процессов, происходящих при синтезе и переработке фенолформальдегидных полимеров.

Научно-исследовательский институт  
пластика масс

Поступила в редакцию  
6 IV 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Мищенко, А. В. Купфер, Пром-сть органич. химии, 7, 84, 1940.
2. Л. М. Песин, Ч. Г. Хасанов, Пром-сть органич. химии, 7, 314, 1940.
3. E. Mangold, W. Petzold, Kolloid-Z., 94, 284, 1941.
4. T. Jones, J. Soc. Chem. Industr., 65, 264, 1946.

5. E. Imoto, T. Kimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **53**, 9, 1950.
6. Г. Б. Равич, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, **90**, 391, 1953.
7. O. Vlk, Plaste und Kautschuk, **4**, 127, 1957.
8. Selected values of chemical thermodynamic properties, p. 1 and 2, Washington, 1965—1966.
9. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, изд-во «Химия», 1968.
10. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962, стр. 904, 912.
11. S. Chang, E. Westrum, J. Phys. Chem., **64**, 1547, 1960.
12. Г. Паркс, Г. Хаффман, Свободные энергии органических соединений, ОНТИ, 1936.
13. O. Hogen, K. Watson, R. Ragatz, Chemical Process Principles, p. II, N. Y., 1959, p. 1004.
14. Remolo Ciola, Industr. and Engng Chem., **49**, 1789, 1957.
15. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. American Petroleum Institut, 1953.
16. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, изд-во «Наука», 1965.
17. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1949.
18. K. Hultzsch, Chemie der Phenolharze, 1950.
19. R. Richards, H. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1260.
20. R. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, N. Y., 1956.
21. K. Hultzsch, Kunststoffe, **53**, 166, 1963.
22. R. Mitra, S. Chatterjee, Indian J. Chem., **2**, 85, 1964.
23. A. Zavitsas, J. Chem. Engng Data, **12**, 94, 1967.
24. J. Kolinsky, M. Vasta, R. Chromecsek, M. Bondanicky, Collect. czechoslov. Chem. Commun., **31**, 2714, 1966.
25. Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
26. J. J. De Jong, J. De Jonge, Recueil trav. chim., **72**, 497, 1953.
27. G. Freeman, C. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2080, 1954.
28. G. Schiemann, E. Hartmann, Makromolek. Chem., **63**, 162, 1963.
29. E. Ziegler, K. Lergcher, Ber., **74**, 841, 1941.
30. И. В. Адорова, В. Я. Конвер, М. И. Силинг. Пласт. массы, 1968, № 1, 60.
31. A. Zinke, E. Ziegler, Ber., **74**, 541, 1941.
32. J. Reese, Kunststoffe, **45**, 137, 1955.
33. L. Yeddanapalli, D. Francis, Makromolek. Chem., **55**, 74, 1962.
34. D. Fraser, R. Hall, J. Rauh, J. Appl. Chem., **7**, 676, 1957.
35. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1953.
36. А. А. Ваншайдт, Пром-сть органич. химии, **3**, 385, 1937.
37. М. И. Силинг, О. С. Матюхина, О. А. Мочалова, В. П. Пшеницына, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., **A11**, 1943, 1969.
38. J. Woodbrey, H. Higginbottom, H. Culberston, J. Polymer Sci., **A3**, 1079, 1965.
39. W. Brockmann, H. Brockmann, H. Budzikiewicz, Kautschuk und Gummi, **21**, 679, 1968.
40. Z. Kovacic, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 85, 94, 1967.
41. H. Hoyt, H. Keuchel, R. Dean, Paint and Varnish Product., **48**, 33, 1958.
42. X. Хориути, Когэ кагаку дзасси, **63**, 1651, 1960.
43. X. Хориути, Когэ кагаку дзасси, **66**, 139, 1963; РЖХим., 1964, 11C128.
44. X. Хориути, Когэ кагаку дзасси, **66**, 145, 1963; РЖХим., 1964, 19C137.
45. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, изд-во «Наука», 1968, стр. 111.
46. К. Эллис, Химия синтетических смол, ОНТИ, т. 1, вып. 1, 1938, стр. 500.

**ON THE THERMODYNAMICS OF THE PHENOL-FORMALDEHYDE  
POLYCONDENSATION REACTIONS**

***M. I. Siting, I. V. Adorova***

Summary

The thermodynamic characteristics have been calculated by approximate methods for the following main reactions of phenol-formaldehyde polycondensation: formation of methylolphenols, formation of the methylene and dimethylene ether link between phenol rings, phenolysis of compounds containing the dimethylene ether link, formation of the methylene link during interaction of phenols with hexamethylenetetraamine, recombination of compounds containing methylene links. The results are used in the consideration of processes occurring during synthesis and processing of phenol-formaldehyde polymers.