

669.5 079  
Δ 659 H 659

К. А. АНДРИАНОВ

**Практические занятия по  
ИСКУССТВЕННЫМ СМОЛАМ**

6845  
Э43

ОКЛ 1246

По 11/40-1000000  
См. 11/40-1000000  
6845

Н. А. АНДРИАНОВ

110 11/40-1000000  
ОПИСЬ № 4431

пр. 1934 г.

# Практические занятия по ИСКУССТВЕННЫМ СМОЛАМ

89

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
МОСКВА

1938

5066 <sup>1</sup>/<sub>63</sub>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последний ряд лет искусственные смолы завоевали себе видное место в различных областях народного хозяйства. Особенно выдающееся значение искусственные смолы имеют в бурно развивающихся в СССР промышленностих—пластических масс, кожевенной, электротехнической, лаковой и т. д., где искусственные смолы не только вытесняют эстетические натуральные смолы копал, шеллак и т. д., но благодаря ряду ценнейших технических свойств они способствуют созданию новейших искусственных материалов, идущих на замену рога, янтаря, натуральной кожи, кости и т. д.

За границей искусственные смолы изготавливаются на многочисленных заводах крупнейших акционерных обществ.

У нас в СССР эта новая развивающаяся промышленность приобретает особый интерес. В настоящее время благодаря гигантским темпам индустриализации страны, вызвавшим строительство значительного числа заводов для производства искусственных смол, мы остро нуждаемся в подготовке кадров для этой промышленности.

В русской технической литературе за исключением крайне немногочисленных журнальных статей случайного характера по синтезу и испытанию искусственных смол не имеется никаких данных. Между тем развивающаяся в СССР промышленность требует заполнения этого пробела. В предлагаемой книге, которая предназначается прежде всего для студентов вузов и начинающих работников заводских лабораторий, автор сделал попытку дать краткое освещение современного состояния методов получения и испытания искусственных смол и их основные качественные реакции.

Автор исходил из предположения, что пользование этой книгой в лабораторной практике идет параллельно с прохождением систематического теоретического курса по искусственным смолам.

К. А. Андрианов

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1. ИСПЫТАНИЕ СМОЛ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Выбор подходящего растворителя имеет большое влияние на хороший результат опыта. Очень часто бывает необходимо очистить смолу от различного рода примесей (низкоплавких конденсационных продуктов и т. д.), чтобы получить ее в достаточно чистом виде.

Для отыскивания подходящего растворителя прежде всего производят предварительные опыты.

Берут небольшое количество смолы (достаточно нескольких миллиграммов), смешивают поочередно в маленьких пробирках с небольшим количеством растворителей, как например спиртом, эфиром, петролейным эфиром, ацетоном, бензолом, толуолом, уксусной кислотой и т. д. В случае, если смола легко растворяется на холоду или при слабом нагревании, то этот растворитель нужно пока оставить без внимания.

Смолу в других пробирках нагревают с растворителями до кипения, причем если смола растворяется очень плохо, то добавляют еще растворителя, чтобы вся смола растворилась. После этого растворы смолы охлаждают водой и наблюдают, из какого растворителя выпадает большое количество смолы. Таким образом отделяют трудно растворимую фракцию смолы от легко растворимой. В тех случаях, когда при охлаждении смола не выпадает из раствора, прибегают к выделению смолы при помощи комбинации смеси растворителей: смолы, легко растворимые при обыкновенной температуре в эфире, бензоле, толуоле и т. д., часто трудно растворяются в лигроине. Такие смолы можно выделить из раствора бензола, толуола и т. д. путем прибавления лигроина.

Очень часто при очистке смол приходится применять смеси нескольких растворителей.

Аппаратура. 1. Слянка с притертой пробкой. 2. Болтушка. 3. Ступка с пестиком.

Ход определения. Испытуемый образец смолы растирают в ступке в мелкий порошок. Берут 5 г этого порошка, вносят в склянку с притертой пробкой, в которой предварительно отвешено 50 г растворителя, и взбалтывают склянку на болтушке в течение 3 часов. После этого снимают склянку, дают смеси отстояться в течение 30—40 минут, наблюдают изменения, которые произошли со смолой, и отмечают следующее:

- а) смола растворяется вся, раствор бесцветный или окрашенный;
- б) смола растворилась не полностью—часть ее выпадает на дно;
- в) смола частично растворилась или не растворилась совершенно, но набухает;
- г) смола совершенно не растворилась и не набухает.

## 2. ОТГОНКА ЛЕТУЧИХ ЧАСТЕЙ

Вследствие того что смолы представляют собой нелетучие вещества отгонка растворителя из растворов смолы не составляет особых трудностей.

Основным условием при употреблении того или другого растворителя является то, что его температура кипения должна лежать ниже температуры, при которой смола резко изменяет свои свойства. Это особенно важно в тех случаях, когда приходится иметь дело с „термопластичными“. Так например нельзя отгонять растворитель от смолы, если температура кипения растворителя выше минимальной температуры, которая необходима для перевода смолы в стадию С. В этих случаях всегда можно ожидать перехода продукта в стадию С, что влечет за собой обычно неудачу опыта.

Если нужно выпарить растворитель, то лучше всего это производить в фарфоровых чашках или стаканах на песчаной, масляной или водяной бане, в зависимости от температуры кипения растворителя. При этом необходимо иметь в виду, что отгонку легко воспламеняющихся жидкостей, как например эфира, ацетона, бензола, спирта и т. д., нужно производить в отсутствии огня. В таких случаях лучше всего пользоваться электрическими, водяными или песчаными банями.

Когда желают отогнать более значительные количества растворителя и сгустить их обратно, то более удобно эту операцию производить в колбах Вюрца или в обыкновенных круглодонных колбах. Для этого поступают следующим образом: колбу Вюрца соединяют с наклонным холодильником и помещают в нее раствор смолы, от которой желают отогнать растворитель. Колбу помещают на водяную или масляную баню (в зависимости от температуры кипения вещества, которое желают отогнать), пускают холодную воду в холодильник и постепенно начинают нагревать содержимое колбы. Для того чтобы не было перегрева жидкости и для равномерного кипения раствора необходимо вводить в колбу тонкие капилляры. Как только отгонится основная масса растворителя, которая конденсируется в холодильнике и собирается в колбе, прекращают нагревание. Смолу еще в горячем и жидком состоянии выливают в фарфоровую чашку и дополнительно в открытой чашке прогревают до полного удаления растворителя. Это необходимо делать потому, что если отогнать полностью растворитель из колбы, то смолу в твердом состоянии трудно извлечь, а следовательно для извлечения смолы опять потребуются введение некоторого количества растворителя. Чтобы этого избежать, лучше всего при отгонке не удалять сразу весь растворитель из колбы.

Кроме того при получении искусственных смол на практике очень часто приходится сталкиваться с вопросами отделения не вошедших в реакцию высококипящих компонентов. Такие вещества не удастся удалить простой отгонкой, так как они обыкновенно не перегоняются или для их перегонки требуется высокая температура, могущая изменить свойства смолы.

В таких случаях при очистке синтетических смол приходится применять отгонку с водяным паром. Этот прием основан на том, что многие вещества, даже такие, которые кипят значительно выше

воды или которые сами по себе вовсе не перегоняются без разложения, обладают свойством улетучиваться с парами воды.

**Аппаратура.** Аппарат, применяемый для перегонки с водяным паром, изображен на рис. 1. В косо поставленную круглодонную колбу проведены стеклянные трубки, одна из них доходит до дна колбы, другая опускается немного ниже пробки.

Первая трубка служит для ввода водяных паров и соединяется при помощи каучуковой трубки с жестяным сосудом—парообразователем. Вторая трубка служит для выхода смеси паров воды и отгоняемого вещества. Она соединяется с наклонным холодильником, второй конец которого соединен с колбой-приемником.

**Ход перегонки.** Смолу, из которой желают отогнать перегоняющиеся с водяным паром примеси, вносят в круглодонную колбу, наполнив последнюю не более чем наполовину. Газовой горелкой нагревают парообразователь. Как только в парообразователе начнет кипеть вода, соединяют каучуковой пробкой круглодонную колбу с парообразователем, и аппарату дают работать до тех пор, пока не начнет пере-

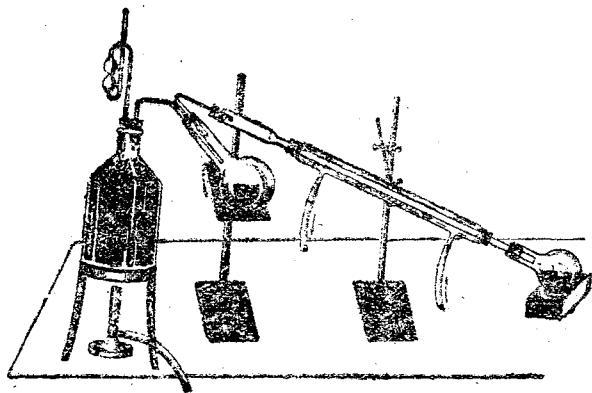


Рис. 1. Аппарат для перегонки с водяным паром.

няться чистая вода. Нагревание все время регулируется с таким расчетом, чтобы пары в парообразователе не выталкивали пробки из отверстия. Это достигается уменьшением огня под парообразователем. Вначале гонится мутная смесь воды и отгоняемого вещества. По мере отгонки с водяным паром летучих примесей перегоняемая жидкость начинает гнаться более прозрачной и наконец гонится чистая вода (прозрачная жидкость). Тогда прекращают перегонку, снимают сначала каучуковую трубку с перегонной колбы и только после этого тушат огонь под парообразователем.

Смолу еще в горячем состоянии выливают вместе с водой из колбы в фарфоровую чашку и подвергают дальнейшей обработке.

**Пояснение.** Перегонка с водяным паром объясняется следующим образом. Пусть имеется смесь из двух совершенно нерастворимых одна в другой жидкостей. Тогда ни одна из жидкостей не будет оказывать влияния на упругость паров другой. Следовательно каждая жидкость будет обладать такой упругостью пара, какую она имела бы, если бы смесь состояла из нее одной. Перегонка смеси воды и бром-бензола может служить практическим примером такого рода. Если

постепенно нагревать такую смесь, то упругость паров обоих веществ будет постепенно увеличиваться. Кипение начнется тогда, когда сумма упругостей паров будет равна атмосферному давлению. Таким образом при этом начнет перегоняться смесь воды и бромбензола. Количественные соотношения между ними можно установить на основании закона Авогадро. Известно, что при одинаковой температуре и одинаковом давлении равные объемы газов содержат равное число молекул. Если температуры равны, а давления не равны, тогда количество молекул в равных объемах пропорционально давлению. Для примера рассмотрим смесь паров воды и бром бензола, перегоняющихся при  $95,25^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре упругость паров воды равна 639 мм, бром-бензола 121 мм. Следовательно, исходя из закона Авогадро, на каждые 639 молекул воды приходится 121 молекула бром бензола. Для того чтобы вычислить весовые соотношения перегоняющихся веществ, нужно число молекул помножить на молекулярный вес. Это и будет приблизительно то соотношение, при котором смесь обоих веществ перегоняется непрерывно, пока одна из них не перейдет целиком в перегон. Это соотношение на практике имеет отклонение, так как пары не следуют точно закону Авогадро, и количественные соотношения между перегоняющимися жидкостями получаются несколько иные.

## **II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СМОЛ**

### **1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА СМОЛ ПИКНОМЕТРОМ**

Удельным весом смолы считается отношение веса определенного объема при  $20^{\circ}\text{C}$  к весу равного объема воды при той же температуре. Эта константа служит характеристикой чистой смолы.

Аппаратура. 1. Пикнометр вместимостью в  $25\text{ см}^3$ , закрытый пришлифованной пробкой с отверстиями в 2—3 мм на месте капилляра.

Ход определения. Пикнометр предварительно очищают, высушивают и точно взвешивают. Вес пустого пикнометра обозначают *a*. После этого пикнометр наполняют при  $20^{\circ}\text{C}$  дистиллированной водой, крепко закрывают притертой пробкой и тщательно вытирают фильтровальной бумагой или тряпкой до сухого состояния и снова взвешивают. Вес пикнометра с водой обозначают *b*. После этого в освобожденный от воды и в совершенно сухой пикнометр помещают 2—3 г измельченной, порошкообразной смолы. Закрывают пикнометр пробкой, снова взвешивают вместе с смолой. Этот вес обозначают *c*. Затем снимают пикнометр с весов и наполняют его дистиллированной водой. Чтобы удалить все пузырьки воздуха, пикнометр осторожно встряхивают и в открытом состоянии нагревают на водяной бане до тех пор, пока все пузырьки воздуха не будут удалены из смолы и со стенок пикнометра.

Как только все пузырьки воздуха будут удалены, доливают пикнометр дистиллированной водой до метки и в закрытом состоянии погружают на 30 минут в дистиллированную воду, имеющую температуру  $20^{\circ}\text{C}$ . Вынимают пикнометр из воды, вытирают досуха филь-

тровальной бумагой и сразу взвешивают. Вес пикнометра с водой и с смолой обозначают  $d$ .

Следовательно удельный вес испытуемой смолы можно вычислять по следующей формуле:

$$\text{уд. вес} = \frac{c-a}{(b-a)-(d-c)}.$$

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА СМОЛЫ ПО ДИТРИХУ

Принцип способов Дитриха состоит в том, что зернышки исследуемой смолы погружаются в растворы поваренной соли с различным удельным весом. Раствор, в котором будет находиться смола во взвешенном состоянии, и будет иметь удельный вес погруженной в него смолы.

Аппаратура. 1. Стаканчики диаметром 3—4 см и высотой 6—7 см.

2. Термометр со шкалой от 0° до 100° С.

3. Термостат водяной или водяная баня.

4. Цилиндр мерный на 200—250 см<sup>3</sup> высотой до 40 см.

5. Набор ареометров.

Ход определения. Приготавливают растворы поваренной соли в дистиллированной воде с удельным весом при 20° С между 1,0 и 1,10 или выше, в зависимости от удельного веса испытуемой смолы.

Удельный вес приготовленных растворов измеряют при помощи ареометров, для чего раствор заливают в мерный цилиндр и медленно вводят ареометр, давая ему возможность свободно колебаться. Через 15 минут отмечают удельный вес раствора по ареометру. Температуру при всех определениях поддерживают постоянной в 20° С. Затем растворы поваренной соли с определенным удельным весом наливают в стаканчики и ставят в термостат на 30 минут при 20° С, чтобы температура растворов была точно 20° С, затем выбирают несколько кусочков исследуемой смолы величиной от 0,1 до 0,5 г, без трещин и пузырьков воздуха. В каждый раствор кладут по 2—3 кусочка этой смолы и наблюдают, в каком из растворов исследуемое вещество находится во взвешенном состоянии. Удельный вес этого раствора и принимают равным удельному весу смолы.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ РАЗМЯГЧЕНИЯ СМОЛЫ ПО КРЕМЕР-САРНОВУ

Указанный способ основан на том, что находящийся под давлением 5 г ртути слой смолы высотой в 5 мм нагревается в стеклянной трубке, и замечается тот момент, когда ртуть прорывается сквозь размягчившуюся толщину смолы.

Аппаратура. 1. Прибор Кремер-Сарнова состоит из двух стеклянных стаканов, наружного диаметром в 8 см и высотой 15 см и внутреннего диаметром в 6 см и высотой 10 см.

Внутренний стакан, в котором имеются отверстия, укреплен при помощи металлического диска. В одно отверстие через пробку вставляется термометр, а в остальные четыре — стеклянные трубки диаметром в 6 мм, укрепляющиеся при помощи корковых пробок. В боль-

шой, наружный, стакан наливают глицерин до высоты 5 см. Термометр вставляют таким образом, чтобы шарик ртути был на уровне испытуемой смолы (рис. 2).

2. Газовая горелка.
3. Таганок.
4. Асбестовая сетка.

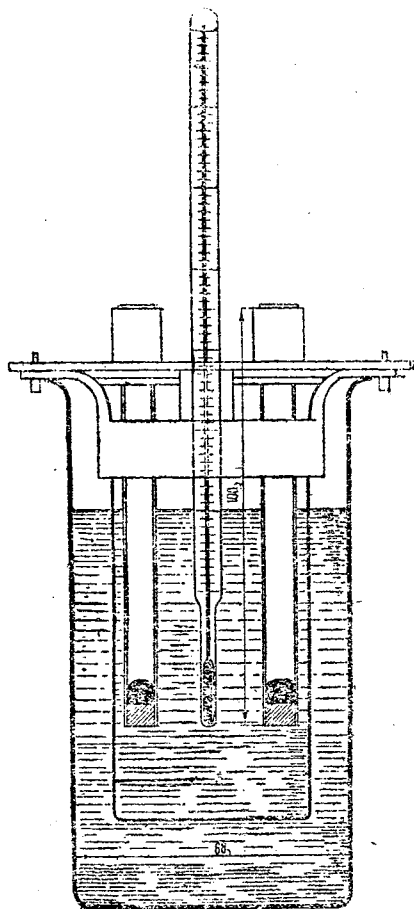


Рис. 2. Прибор Кремер-Сарнова.

**Ход определения.** Отшлифованную с обоих концов стеклянную трубку с внутренним диаметром в 6 мм и высотой в 5 мм ставят на стеклянную пластинку, смоченную водой. В трубку наливается предварительно расплавленная смола таким образом, чтобы сверху образовался небольшой купол, который после застывания срезается нагретым ножом. Наполненная смолой стеклянная трубка наращивается стеклом к стеклу при помощи каучуковой трубки с стеклянной трубкой такого же диаметра, но длиной в 10 см. В большую трубку наливается ртуть в количестве 5 г. Потом трубка вставляется в аппарат так, чтобы смола в трубке была на одном уровне с ртутным шариком термометра. После этого аппарат ставят на треножник и постепенно нагревают на асбестовой сетке, повышая температуру на 1—2° С в минуту до тех пор, пока ртуть под давлением собственной силы тяжести прорвется через слой размягченной смолы. В этот момент отмечают показание термометра. Эта точка и есть температура размягчения смолы. Определение считается правильным, если расхождение между двумя параллельными определениями не превышает 1° С.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ И ПЛАВЛЕНИЯ СМОЛЫ В КАПИЛЛЯРЕ

Температура размягчения соответствует тому моменту, при котором мелкий порошок испытуемой смолы начнет спекаться, а температурой плавления считают тот момент, когда смола в капилляре теряет свой порошкообразный вид и становится совершенно прозрачной.

**Аппаратура 1.** Пробирка длиной в 150 мм и диаметром в 130 мм, к которой должна быть пробка с отверстием в середине для термометра и с засечкой с боку для циркуляции воздуха.

2. Термометр диаметром в 6—8 мм со шкалой от 0° до 200° С.

3. Капилляры из тонкого стекла высотой 10—15 мм, с внутренним диаметром в 1,5 мм, с запаянным концом.

4. Колба Эрленмейера вместимостью в 300 см<sup>3</sup>, к которой должна быть пробка с отверстием для пробирки и с засечкой сбоку для циркуляции воздуха.

**Ход определения.** Наливают в эрленмейеровскую колбу 200 см<sup>3</sup> глицерина и вставляют пробирку с трубкой таким образом, чтобы нижний конец ее находился на расстоянии 13 мм от дна колбы. После этого берут пробу испытуемой смолы в 0,5 г, измельчают в тончайший порошок и сразу же набирают в капилляр столбик смолы высотой в 3—4 мм, которую осторожно уплотняют при помощи стеклянного капилляра меньшего диаметра или просто постукиванием.

Два наполненных капилляра при помощи тонкой резиновой нити одновременно прикрепляют к термометру таким образом, чтобы столбик смолы был против ртутного шарика термометра. Затем колбу нагревают газовой горелкой на асбестовой сетке с таким расчетом, чтобы температура термометра поднималась на 1° в минуту. Нагревание продолжают до тех пор, пока смола в капилляре не сделается совершенно прозрачной.

Вначале смола начинает спекаться, и этот момент отмечают как температуру размягчения смолы. Когда смола потеряет свой порошкообразный вид и сделается совершенно прозрачной, отмечают показание термометра. Эта температура соответствует температуре плавления смолы. Это определение повторяют несколько раз и берут среднее из 4—5 определений. Причем разница между определениями не должна превышать 1° С, в противном случае следует повторить определение.

## **5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ КАПЛЕПАДЕНИЯ СМОЛ ПО УББЕЛОДЕ**

Температурой каплепадения по Уббелюде называется такая температура, при которой капля вещества отделяется от равномерно нагретой испытуемой смолы под действием собственного веса.

**Аппаратура.** Прибор Уббелюде состоит из термометра *a*, к которому при помощи металлической трубки *b* прикрепляется стеклянная чашечка с длиной 20 мм и с диаметром нижнего отверстия в 3 мм. Трубочка *b* снабжена отверстием и тремя штифтами, до которых вдвигается чашечка. Весь прибор укреплен при помощи пробки в стеклянном цилиндре в 4 см диаметром. Цилиндр при помощи корковой пробки укреплен в эрленмейеровской колбе, в которую налит глицерин, парафин или другие высококипящие жидкости (рис. 3).

**Ход определения** Коническую стеклянную чашечку с высотой в 20 мм, с диаметром нижнего отверстия в 3 мм ставят на гладкую подставку и вливают в нее расплавленную испытуемую смолу. Пока смола еще мягкая, присоединяют чашечку к металлическому патрону, в котором вставлен термометр так, чтобы ртутный шарик термометра слегка погрузился в смолу.

После этого все ставят в пробирку, а весь аппарат—на треножник, затем постепенно нагревают на асбестовой сетке, повышая температуру аппарата на  $1^{\circ}\text{C}$  в минуту до тех пор, пока первая капля смолы не упадет на дно пробирки. В этот момент отмечают показание термометра. Эта точка и есть температура каплепадения смолы.

Кроме точки каплепадения можно еще при помощи аппарата Уббеллоде определить точку текучести, т. е. температуру, при которой смола начинает выступать в форме капли из нижнего основания чашечки. В этот момент отмечают показание термометра.

Эта точка и есть точка текучести испытуемой смолы.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ СМОЛ

Показателем преломления, или коэффициентом рефракции, называется отношение синуса угла падения луча к синусу преломления при одной и той же температуре.

При испытаниях искусственных смол определение коэффициента рефракций имеет большое значение и очень часто дает возможность быстро и легко установить качество испытуемой смолы. Этот показатель постоянен и характерен для смол определенного состава и изменяется с изменением температуры. Кроме того он зависит от длины световой волны. Поэтому все определения необходимо проводить при определенной температуре и пользоваться светом определенной длины волны. Чаще всего пользуются натриевым пламенем.

Аппаратура 1. Газовая горелка с натриевым пламенем.

2. Томальрефлектометр Кальрауша (рис. 4 и 5), который служит главным образом для определения показателя преломления твердых тел и состоит из цилиндрического стеклянного сосуда *K*, в который наливается жидкость с большим показателем преломления *N* (серо-

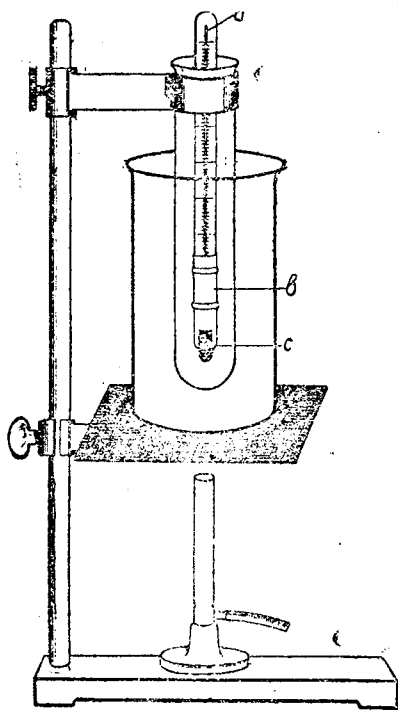


Рис. 3. Прибор Уббеллоде.

углерод или d-монобромнафталин). В сосуде *K* имеется стеклянное окошко *E*, а вся остальная боковая поверхность обернута промасленной полупрозрачной бумагой. Сосуд *K* закрепляется в кольце *B* штыковым соединением. Ось вращения *a*, на которой укреплен пластина *b*, неизменно соединена с алидадой, которая при вращении ходит по лимбу *O* с делениями. При помощи нониусов на алидаде производятся отсчеты угла *I* на лимбе *O*. В сосуд *K* вставляется еще термометр для измерения температуры опыта.

Ход определения. Внутри сосуда на вращающейся вертикальной оси  $a$  укрепляется пластинка  $B$  из той смолы, показатель преломления которой желают определить. При этом необходимо следить, чтобы показатель преломления смолы был меньше показателя преломления жидкости, налитой в сосуд. Перед окошком  $E$  укрепляется установленная на бесконечность оптическая труба  $C$  с вертикальной нитью в окуляре. Самый сосуд  $K$  освещается сбоку натровым пламенем. При этом полупрозрачная бумага действует как самостоятельный источник света, и когда поворачивают пластинку вращением алидады по стрелке часов, то при известном ее положении в трубе появляется вправо от нити тень с резкой границей, которая при даль-

нейшем вращении при помощи микрометрического винта совпадает с нитью. В этом положении  $\beta$  (рис. 5) граница делит все поле на две части—освещенную и неосвещенную. Угол  $J$  есть угол между положением  $\beta$  и тем положением  $a$ , при котором пластинка  $B$  перпендикулярна к трубе. Здесь же производят отсчет угла  $J$ , на обоих нониусах и отчет показаний термометра. Затем переставляют горелку на другую сторону и вращают в обратном направлении, где производят ту же установку и соответственный отчет на лимбе.

Это угол вращения пластинки будет опять  $J$ , в положении пластинки  $\gamma$ , симметричном с  $\beta$ . Разность обоих отчетов и будет

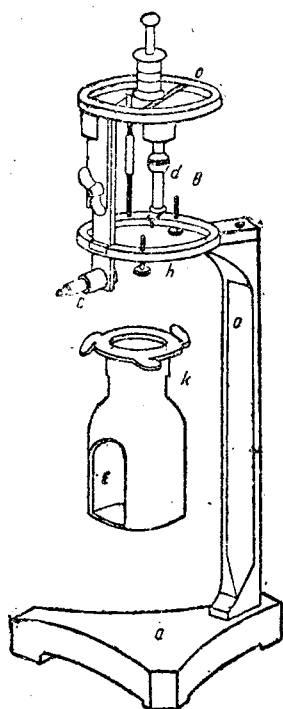


Рис. 4. Томальрефлектометр Кальрауша.

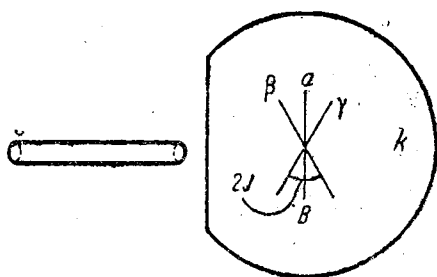


Рис. 5. Вид в поле зрения томальрефлектометра Кальрауша.

представлять собой двойную величину угла  $J$ . Зная угол  $J$ , показатель преломления  $N$  жидкости и показатель преломления  $n$  испытуемой пластинки смолы  $B$  определится из формулы

$$n = N \sin J.$$

Величина  $N$  находится из таблиц для средней температуры жидкости во время наблюдения: для  $\alpha$  монобромонафталина можно принять

$$N = 1,66627 - 0,000045t^2.$$

При исследовании органических соединений показатель преломления перечисляется в более удобную для сравнения удельную преломляющую способность или в молекулярное преломление. Зная показа-

тедь преломления  $n$  и плотность испытуемой смолы  $d$ , можно вычислить удельную преломляющую способность по формуле Лоренц-Лоренца

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

а умножением  $R$  на молекулярный вес определить молекулярную рефракцию.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА СМОЛЫ ПО ОСТВАЛЬДУ

Этот способ основан на определении времени истечения точно измеренного объема раствора смолы под давлением собственного веса.

Аппаратура. 1. Секундомер.

2. Термометр.

3. Вискозиметр Оствальда (рис. 6), представляющий собою U-образную стеклянную трубку, одна часть которой широкая, другая же

состоит из капилляра  $K$  и расширения  $a$ , на котором сверху и снизу нанесены две метки  $b$  и  $c$ . Для получения постоянной температуры U-образная трубка погружается в водяную баню, температура которой измеряется термометром.

Ход определения. Прежде чем приступить к измерению вязкости, готовят раствор смолы в спирте или других органических растворителях. Для этого 1 г взятой для анализа смолы растворяют в 9 г этилового спирта (или бензола, толуола и т. д.), дают отстояться в герметически закрытой колбе в течение 20—30 минут при комнатной температуре, после чего точно отмеренное количество (в 5 см<sup>3</sup>) совершенно прозрачного раствора смолы наливают в широкую трубку вискозиметра, погруженного в водяную баню с температурой в 20° С, которая в процессе всего опыта поддерживается равной. Вискозиметр оставляют в водяной бане на 15 минут, чтобы раствор принял температуру бани в 20° С. Затем втягивают через узкую часть прибора раствор смолы в капиллярную ветвь настолько, чтобы уровень

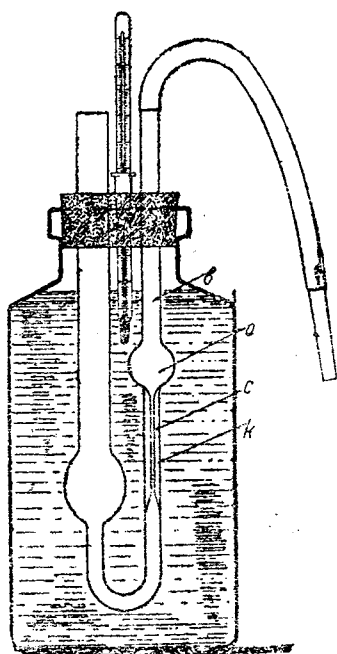


Рис. 6. Вискозиметр Оствальда.

жидкости был выше метки  $b$ . Затем раствор дают постепенно перетекать из узкой части прибора в широкую, отмечая при помощи секундомера моменты прохождения мениска раствора через верхнюю метку  $b$  и нижнюю  $c$ . Разность обоих показаний секундомера указывает время истечения жидкости из расширения  $a$ . Среднее берут из трех определений. После этого также продельвают опыт с чистым растворителем (этиловым спиртом или бензолом, толуолом и т. д.) и опреде-

ляют его время истечения. Вместе с этим производится определение плотности  $d$  испытуемого раствора смолы при той же температуре, при которой определялось время истечения. Для этой цели наполняют предварительно взвешенный пикнометр раствором смолы, опускают в стакан и дают ему постоять в течение 15 минут, после чего уровень жидкости в нем доводят точно до метки. Затем пикнометр вынимают, тщательно обсушивают и находят вес жидкости в нем. Точно таким же способом определяют вес чистого растворителя (этилового спирта) и вес воды. Из веса  $Q$  раствора смолы и  $Q_1$  — воды определяют удельный вес раствора  $x$ .

$$x = \frac{Q}{Q_1 \cdot (S - \lambda) + \lambda}.$$

$S$  обозначает плотность воды при температуре опыта и находится из таблиц.

$\lambda$  — вес 1 см<sup>3</sup> воздуха можно принять за 0,0012 г.

Из веса  $C$  растворителя — этилового спирта и  $Q_1$  воды определяют удельный вес растворителя  $J$ .

$$J = \frac{C}{Q(S - \lambda) + \lambda}.$$

Следовательно вязкость раствора смолы может быть вычислена

по формуле  $n = n_0 \frac{x t^0}{J t}$ ,

где  $t^0$  — время истечения спирта в секундах,  $n_0$  — вязкость спирта (принимается равной единице).

$J^0$  — плотность спирта,

$t$  — время истечения смол (раствора смолы),

$x$  — плотность раствора смолы,

$n$  — вязкость раствора смолы.

Следовательно описанная формула принимает более упрощенный

вид  $n = \frac{x t}{J t^0}$ .

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЯГКОСТИ (ПРОНИЦАЕМОСТИ) СМОЛЫ ПЕНИТРОМЕТРОМ ПО РИЧАРДСОНУ И ДАУ

Под мягкостью, или проницаемостью, искусственных смол понимается свойство смолы оказывать сопротивление входящей в массу игле при одной и той же нагрузке.

Аппаратура. Прибор типа Ричардсона (рис. 7) состоит из латунного штатива  $B$ , укрепленного на железной подставке  $A$ , к которой также прикреплен подвижной столик  $C$ . На штативе  $B$  ходит железный кронштейн, состоящий из двух частей: верхней части  $N$  и нижней, которая имеет зажимное приспособление,  $I$ . Кроме этого у каждого аппарата имеется специальный часовой механизм с секундным

маятником, который на рисунке не изображен. Верхняя часть *H* снабжена круглым циферблатом со стрелкой, которая передвигается в ту или другую сторону, в зависимости от перемещения штанги вверх или вниз. Нижний конец штанги при движении вниз упирается в верхнюю часть иглодержателя, последний скользит в нижнем кронштейне и держится при помощи пружины кнопкой.

Иглодержатель имеет на себе груз *N*. Самая игла *F* укреплена при помощи винта *M* в нижней части иглодержателя. Игла *F* на конце сточена на конус, но острие у нее притуплено и имеет вид площади круга диаметром в 1 мм. Иглодержатель весит в сумме 100 г, куда входит вес иглы и груз в 50 г. Зеркальце служит для точной установки иглы над поверхностью смолы и укреплено на шаровом сочленении *D*.

**Способ определения.** Испытуемую смолу в расплавленном состоянии выливают в жестяные или стеклянные цилиндрические формы

диаметром в 50 мм и высотой в 10 мм. Формы со смолой оставляют на 1 час при комнатной температуре. В это время весь аппарат устанавливают в строго вертикальном положении. Вертикальность положения аппарата определяется уровнем, который кладут на столик *с*.

Форму со смолой помещают на столик *с*, нажимают кнопку, отчего штанга освобождается; ее придерживают рукой и постепенно приближают иглу к поверхности смолы на расстояние, равное приблизительно 0,5 см. Затем освобождают винт *M* и приближают иглу до тех пор, пока она слегка не будет касаться поверхности смолы.

Затем штангу с акремальерой устанавливают рукой на иглодержателе. При этом записывают первое показание стрелки на

циферблате. После этого иглодержатель освобождают, нажав кнопку ровно на 5 секунд. При этом сразу же производят второй отсчет показания циферблата. Затем кнопку по истечении 5 секунд отпускают, вследствие чего движение иглодержателя останавливается. Разность между вторым и первым отсчетом служит цифровым материалом для суждения о твердости смолы.

Циферблат разделен на десятые доли градуса, причем один градус циферблата соответствует опусканию иглы 0,1 мм. Следовательно деления, нанесенные на циферблате в 0,1°, позволяют производить отсчет до 0,01 мм проникновения иглы в смолу. После окончания опыта освобождают винт *M*, нажимают кнопку и приподнимают иглодержатель *E*.

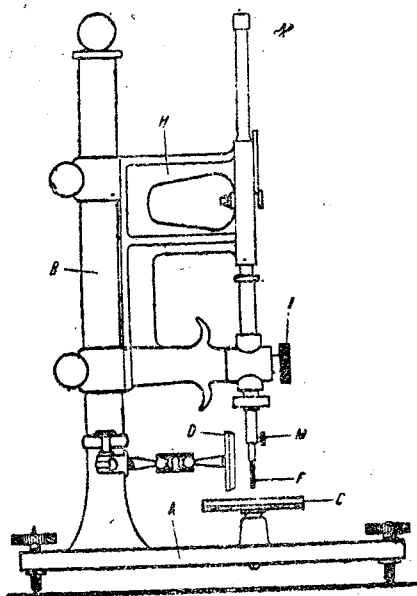


Рис. 7. Прибор типа Ричардсона.

Пример. 1-е показание стрелки на циферблате дано в градусах  $A$ . 2-е показание стрелки на циферблате — в градусах  $B$ . Отсюда разность показаний в градусах равна  $B - A = x$ .

Проницаемость испытуемой смолы в миллиметрах будет  $x \cdot 0,1 = y$  мм.

## 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯГУЧЕСТИ СМОЛЫ ДУКТИЛОМЕТРОМ ДАУ И СМИТА

Под тягучестью искусственных смол понимают их свойство под действием силы и при известной температуре растягиваться в нити той или иной длины.

Аппаратура. Дуктилометр Дау и Смита состоит из жестяного ящика, который выложен внутри деревом (рис. 8). В ящике по кре-

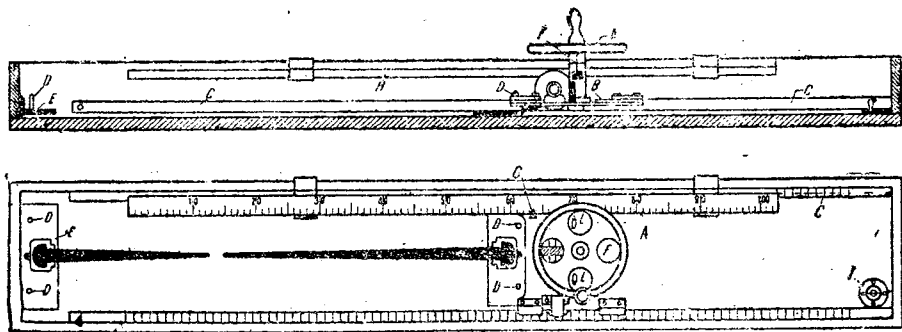


Рис. 8. Дуктилометр Дау и Смита.

мальерам  $C$  при помощи маховичка двигаются салазки, которые снабжены тремя подвижными шипами  $D$ ; три неподвижных шипа укреплены на доске у края ящика. На маховичке имеется штифт, который действует на трещотку  $F$  таким образом, что при полном обороте маховика слышен звук пружины. Салазки вместе с прикрепленным на них указателем  $G$  движутся по шкале  $H$ . В углу ящика имеется вентиль  $J$ , который служит отверстием для выпуска воды. Вода в аппарате во все время опыта поддерживается при  $25^{\circ} \text{C}$ . Устройство формы показано на рис. 9.

Производство испытаний. В развернутую форму  $KK$  осторожно помещают расплавленную смолу. После того, как смола застынет, излишек ее срезают горячим ножом, и поверхность смолы тщательно выравнивают. Ящик прибора наполняют водой в  $25^{\circ} \text{C}$  до тех пор, пока не покроются штифты  $D$ . Салазки устанавливают на кремальерах  $CC$  таким образом, чтобы расстояние между под-

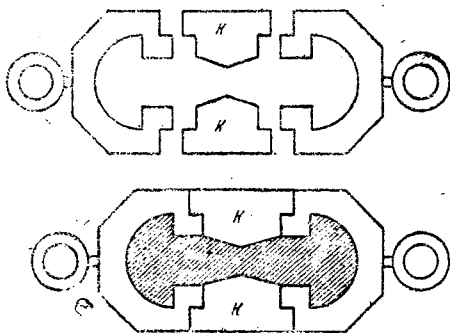


Рис. 9. Форма для прибора Дау и Смита.

вижным штифтом  $D$  и неподвижным  $D_1$  дало возможность надеть на штифты форму с смолой. Форму вешают за ушки на специально предназначенные для этого штифты  $D$  и  $D_1$ . Как только все приготовлено, маховичок  $A$  поворачивают одной рукой, а другой, поддерживая форму, отделяют боковые части ее. Шкала в этот момент устанавливается так, чтобы указатель показывал нулевое деление. Затем равномерным движением маховичка (со скоростью 1 оборот в 1 секунду) производят растяжение опытного брикета.

Смолу продолжают растягивать до тех пор, пока не произойдет разрыв. В момент разрыва смолы отсчитывают деления шкалы при помощи показателя. Расстояние между обеими щеками латунных схваток и дает в сантиметрах искомую тягучесть.

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ СМОЛ АППАРАТОМ КЛЕМЕНА

Способ определения твердости заключается в том, что по пластине смолы толщиной в 5—10 мм при определенной нагрузке медленно проводят стальным лезвием и наблюдают вид и глубину прорезанной борозды.

Аппаратура. 1. Аппарат Клемена состоит из коромысла с неравными плечами. На нижней стороне более длинного плеча находится прикрепляемое при помощи винтового зажима стальное лезвие с острым концом, а на верхней прикреплена цапфа для груза (рис. 10).

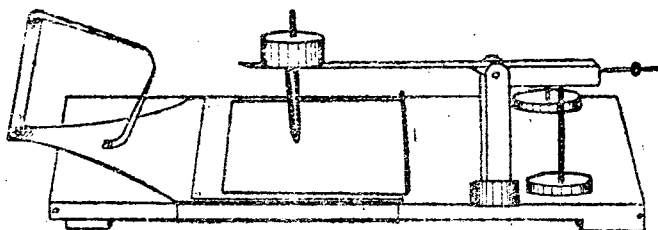


Рис. 10. Прибор для определения твердости смол.

2. Фарфоровая чашка диаметром 5 см.

Четырехугольная жестяная крышка длиной в 5 см, шириной в 3 см и высотой в 1 см.

Ход определения В фарфоровую чашку диаметром 5 см отвешивают 20—25 г испытуемой смолы и чашку со смолой ставят в термостат. Температуру в термостате поддерживают в таком состоянии, чтобы она была выше точки плавления смолы на 2—3° С. Как только смола расплавится, ее наливают в жестяную четырехугольную крышку равномерным слоем толщиной в 5—10 мм и охлаждают. Затем пластинку помещают под лезвие, кладут на цапфу груз, сначала в 5 г, а затем в 10 г, 20 г и т. д., в зависимости от твердости смолы, а пластинку каждый раз проводят в направлении, противоположном точке опоры. Наблюдают, какая нагрузка нужна, чтобы лезвие оставило сплошную черту на пластинке смолы. По весу нагрузки судят о твердости смолы.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СМОЛ

#### 1. КИСЛОТНЫЕ ЧИСЛА И ЧИСЛА ОМЫЛЕНИЯ СМОЛ

Кислотностью, или кислотным числом, называют число миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г смолы.

Число омылений показывает количество миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации всех кислот, свободных и связанных, содержащихся в 1 г смолы.

Определение кислотных чисел и чисел омылений в смолах составляет большие трудности. Это объясняется главным образом трудностью растворения многих смол и сложностью их состава. При определении кислотного числа и числа омылений большую роль играет растворитель. Поэтому необходимо для каждой смолы подбирать наилучший растворитель, имея при этом в виду, что он не должен содержать кислот и омыляться.

Кроме того в смолах приходится иметь дело не только с одноосновными кислотами, но очень часто в них содержатся двуосновные кислоты, их ангидриды и свободные гидроксильные группы, как например глипталевые смолы и т. д., которые могут связать то или другое количество щелочи. Это указывает на то, что разница между кислотным числом и числом омыления не означает еще присутствия в смолах соответствующего количества эфиров, как это имеет место в жирах. Для определения кислотных чисел и чисел омыления смол предложено много способов, при которых применяются самые разнообразные растворители, а также и соотношения смесей применяемых растворителей значительно варьируют в различных способах. В качестве таких растворителей лучше всего употреблять спирт, спирто-бензольную смесь или смесь эфира и хлороформа и т. д. На точность полученных результатов также влияет наличие в растворе избыточного количества воды. Вода в большинстве случаев не смешивается с органическими растворителями, а образует эмульсию, которая при титровании затрудняет распознавание конечной точки. Кроме того, как показали работы Дитриха, в присутствии воды смоляные мыла обладают чрезвычайно большой склонностью гидролитически расщепляться на исходные вещества, смоляные кислоты и едкую щелочь, вследствие чего результаты определений страдают неточностями. Для устранения этих недостатков необходимо все титрования проводить спиртовым раствором едкого калия.

##### а) Определение кислотного числа по Гарднеру

Аппаратура и химические реактивы 1. Колба Эрленмейера на 300 см<sup>3</sup>.

2. Чистый этиловый спирт.

3. Бензол.

4. Раствор фенолфталеина (1:100).

5. n/0,2 титрованный раствор едкого кали.

Ход определения. Отвешивают 3 г тонко измельченной испытуемой смолы и кладут в эрленмейеровскую колбу емкостью

в 500 см<sup>3</sup>, смешивая с 200 см<sup>3</sup> предварительно нейтрализованной смеси из равных объемов этилового спирта и бензола. Эту смесь оставляют стоять в течение ночи в хорошо закрытой колбе. Потом прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина (при темнокрашенном смолах предпочитают брать тимолфталеин или алкалиблэу), в качестве индикатора и титруют  $n/0,2$  спиртовым раствором едкого кали до слабозеленого окрашивания. Одновременно проводят также контрольный опыт со смесью спирта и бензола без смолы.

**Вычисление.** Если обозначить навеску смолы в граммах через  $a$ , количество кубических сантиметров едкого кали, пошедшего на титрование через  $n$ , количество кубических сантиметров едкого калия, пошедшего на титрование контрольного опыта через  $D$ , титрованного спиртового раствора едкого калия — через  $P$ , то кислотное число —  $K$  определится из следующей формулы:

$$K = \frac{(n - d) P \cdot 1000}{a}$$

## б) Определение кислотного числа по Дитриху и Варьштели

**Аппаратура и химические реактивы.** 1. Эрленмейерская колба с притертой пробкой на 200 см<sup>3</sup>.

2. Этиловый спирт.

3. Бензол.

4.  $n/0,2$  титрованный спиртовой раствор едкого кали.

5.  $n/0,2$  титрованный раствор соляной кислоты.

6. Раствор фенолфталеина (1:100).

**Ход определения.** Отвешивают 1 г точно измельченной испытуемой смолы в склянку с притертой пробкой емкостью в 200 см<sup>3</sup>. Приливают к смоле предварительно нейтрализованную смесь из 15 см<sup>3</sup> этилового спирта и 5 см<sup>3</sup> бензола. Дают смоле раствориться и прибавляют 15 см<sup>3</sup>  $n/0,2$  спиртового раствора едкого кали. Смесь оставляют стоять герметически закрытой на 18 часов. Затем добавляют 25 см<sup>3</sup> чистого спирта и несколько капель фенолфталеина в качестве индикатора и титруют  $n/0,2$  раствором соляной кислоты до обесцвечивания раствора.

При каждом определении проводится контрольный опыт так же, как и по способу Гарднера с применением чистого растворителя и щелочи, но без смолы.

**Вычисление.** Если обозначить навеску смолы в граммах через  $a$ , количество кубических сантиметров соляной кислоты, пошедшей на титрование контрольного опыта, через  $n$ , титр едкого калия — через  $p$ , количество соляной кислоты, пошедшей на титрование опыта со смолой, — через  $g$ , тогда кислотное число  $k$  определится из формулы

$$K = \frac{(n - g) \cdot P \cdot 1000}{a}$$

## в) Определение числа омыления на холоду

**Аппаратура и химические реактивы.** 1. Колба Эрленмейера емкостью на 300 см<sup>3</sup>.

2. Этиловый спирт.
3. Бензол.
4.  $n/0,2$  спиртовой титрованный раствор едкого кали.
5.  $n/0,2$  титрованный раствор соляной кислоты.
6. Раствор фенолфталеина (1:100).

Ход определения. Отвешивают 3 г тонко измельченной испытуемой смолы и помещают в эрленмейеровскую колбу с притертой пробкой емкостью в 350—400  $см^3$  и смешивают с 200  $см^3$  предварительно нейтрализованной смеси из равных объемов спирта и бензола. Дают смоле раствориться и к смеси прибавляют 50  $см^3$   $n/0,2$  спиртового раствора едкого кали. Содержимое колбы, герметически закрытой, оставляют стоять при комнатной температуре на 18 часов. Затем прибавляют несколько капель фенолфталеина в качестве индикатора и оттитровывают смесь  $n/0,2$  раствором соляной кислоты до обесцвечивания. При каждом определении проводят контрольный опыт со смесью спирто-бензола и спиртового раствора едкого кали. Вычисление то же, как и при определении кислотных чисел.

#### г) Определение числа смывания (при нагревании)

Аппаратура и химические реактивы. 1. Колба Эрленмейера.

2. Шариковый холодильник.
3. Водяная баня.
4. Этиловый спирт.
5. Бензол.
6.  $n/0,2$  спиртовой раствор едкого кали.
7.  $n/0,2$  раствор соляной кислоты.
8. Раствор фенолфталеина (1:100).

Ход определения. Отвешивают 3 г тонко измельченной испытуемой смолы в Эрленмейеровскую колбу емкостью в 500  $см^3$  и смешивают ее с 200  $см^3$  спирто-бензольной смеси из разных объемов спирта и бензола. В ту же колбу приливают 50  $см^3$  0,2 нормального спиртового раствора едкого кали и смесь из смолы, растворителя и щелочи кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 минут. Затем дают раствору остыть и к холодному раствору прибавляют несколько капель фенолфталеина в качестве индикатора. Содержимое колбы оттитровывают до обесцвечивания 0,2 нормальным раствором соляной кислоты. При каждом определении проводят контрольный опыт со смесью спирта, бензола и спиртового раствора едкого кали. Вычисление такое же, как и при холодном способе.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА ПО СПОСОБУ KOPPESCHNAARA

Аппаратура. 1. Колба Эрленмейера на 500  $см^3$ .

2. Длительная воронка на 800—1 000  $см^3$ .

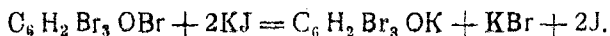
3. Мерная колба на 1 л.

4. Слянка с хорошо притертой пробкой.

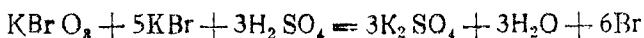
Ход определения. 50 г испытуемой смолы растворяют в 200  $см^3$  бензола в колбе Эрленмейера. Раствор переносят в делительную воронку, прибавляют туда же 350  $см^3$  дистиллированной воды и все энер-

гично встряхивают. При этом фенол переходит в водный раствор. Затем смеси дают отстояться и сливают водный раствор в литровую колбу. Промывают еще два раза, употребляя каждый раз по 200 см<sup>3</sup> воды, которая сливается в ту же колбу. Затем доводят объем прибавлением дистиллированной воды до 1 л и фильтруют.

Берут в склянку с хорошо притертой пробкой 10 см<sup>3</sup> фильтрата, 50 см<sup>3</sup> раствора бромидбромата калия (7 г бромистого калия и 1,667 г бромата калия на 1 л), 15 см<sup>3</sup> 50-процентной серной кислоты и сильно встряхивают смесь. Во время встряхивания выделяется трибромфенол и трибромфенолбром. Через 15 минут в склянку прибавляют 15 см<sup>3</sup> раствора иодистого калия и снова все энергично встряхивают. Дают стоять 10—15 минут, а затем оттитровывают выделившийся иод децинормальным раствором гипосульфита в присутствии индикатора раствора рисового крахмала. Трибромфенолбром при действии иодистого калия разлагается по уравнению:



Взятое количество брома по приводимому уравнению:



отвечает 30 см<sup>3</sup> децинормального раствора гипосульфита. 1 см<sup>3</sup> децинормального раствора гипосульфита соответствует 0,001934 г фенолята натрия или 0,001567 г фенола.

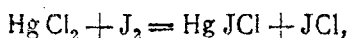
Слепым опытом устанавливают точное отношение раствора гипосульфита к раствору бромидбромата.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОДНОГО ЧИСЛА СМОЛ ПО ГЮБЛЮ-ВААЛЕРУ

Иодное число выражает собой количество иода в граммах, присоединенное к 100 г смолы.

Иодное число является константой, которая характеризует смолы по содержанию в них ненасыщенных составных частей. По месту каждой двойной связи присоединяется по два атома иода; двойная связь разрывается и из ненасыщенных соединений образуются насыщенные. Иодное число дает возможность судить о способности смол (благодаря наличию в них свободных двойных связей) к полимеризации и окислению. Принцип метода состоит в том, что смолу обрабатывают смесью спиртовых растворов сулемы и иода, а затем при помощи титрования определяют количество иода, не вошедшего в реакцию.

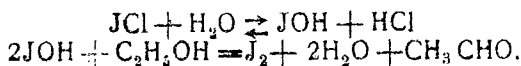
Теория. Ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту двойной связи одну молекулу галоида. При этом иод реагирует наиболее медленно и уже не замещает водород, как это имеет место при действии хлора. Для количественного присоединения иода лучше всего употреблять соединения галоидов между собой — хлор-иод, бром-иод и галоидные кислоты типа иодноватистой кислоты. Гюбль и Эфраим нашли, что активной составной частью раствора Гюбля является монохлорид, который образуется по уравнению



или



Но растворы однохлористого иода или двуххлористой ртути и иода в не совсем безводном спирте нестойки: однохлористый иод разлагается по уравнению



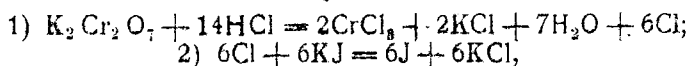
Следовательно спиртовой раствор однохлористого иода или двуххлористой ртути и иода будет более устойчив, когда он содержит небольшое количество воды и большое количество хлористого водорода. Поэтому Валлер предложил прибавлять к раствору Гюбля крепкую соляную кислоту. Но метод Гюбля—Валлера дает пониженные иодные числа, вследствие того, что при высокой концентрации соляной кислоты может присоединяться хлор.

Аппаратура. 1. Колбы Эрленмейера с притертой пробкой на 250 см<sup>3</sup>.

2. Бюретки.

Химические реактивы. 1. Раствор иода; 25 г иода и 30 г двуххлористой ртути растворяют отдельно в 500 см<sup>3</sup> 95-процентного этилового спирта. Профильтрованные растворы соединяют вместе и прибавляют к смеси 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (уд. вес 1,19) и дают раствору стоять 24 часа, а потом употребляют для определения иодных чисел.

2. Раствор двуххромовокислого кали готовят растворением в 1 л прокипяченной дистиллированной воды 3,8666 г химически чистого двуххромовокислого калия. Раствор двуххромовокислого калия служит для проверки раствора гипосульфита. Двуххромовокислый калий реагирует по следующему уравнению:



при этом 20 см<sup>3</sup> раствора двуххромовокислого калия выделяют 0,2 г иода. Титр устанавливают следующим образом. В колбу Эрленмейера помещают смесь из 20 см<sup>3</sup> раствора двуххромовокислой соли, 10 см<sup>3</sup> раствора иодистого калия и 5 см<sup>3</sup> крепкой серной кислоты и прибавляют из бюретки раствор гипосульфита до появления слабо-желтого окрашивания. После этого прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и приливают еще некоторое количество гипосульфита до исчезновения голубой окраски. Отсюда титр гипосульфита по иоду определяется так: 20 г двуххромовокислокалиевой соли соответствуют 0,2 г иода, поэтому 1 см<sup>3</sup> гипосульфита будет соответствовать такому количеству грамм иода, которое получится от деления 0,2 г иода на число кубических сантиметров израсходованного на титрование гипосульфита.

3. Гипосульфитный раствор готовят растворением в 1 л воды 24,8 г серноватистонаатриевой соли.

4. Раствор иодистого калия готовят, растворяя в 9 см<sup>3</sup> дистиллированной воды 1 г иодистого калия.

5. Индикатор—крахмал, готовят, растворяя 1 г крахмала в 100 см<sup>3</sup> горячей воды.

Ход определения. В колбу с притертой пробкой вместимостью 250 см<sup>3</sup> кладут 0,3—0,5 г испытуемой смолы, растворяют в 10 см<sup>3</sup> хлороформа или спирта, туда же приливают 30 см<sup>3</sup> приготовленного (указанным выше способом) иодистого раствора. В другую колбу вводят 10 см<sup>3</sup> хлороформа или спирта и 30 см<sup>3</sup> иодистого раствора (контрольный опыт). Обе колбы хорошо взбалтывают и оставляют стоять на 24 часа в темное место. Если в колбе, в которой находится раствор смолы, произойдет обесцвечивание, то необходимо еще добавить 10—20 см<sup>3</sup> раствора иода в каждую колбу и все оставить в покое. Через 24 часа в каждую колбу прибавляют по 20 см<sup>3</sup> раствора иодистого калия и по 100 см<sup>3</sup> воды. Все это тщательно взбалтывают и при помощи бюретки приливают раствор гипосульфита до тех пор, пока растворы в колбах не будут иметь окраску светложелтого цвета. Затем прибавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и медленно продолжают приливать гипосульфит до исчезновения голубовато-фиолетового окрашивания. Отмечают, сколько кубических сантиметров пошло гипосульфита на титрование смеси каждой пробы. Разница определенного таким образом количества иода и соответствует иоду, поглощенному отвешенным количеством смолы.

Пример. Навеска смолы 0,3 г смешана с 30 см<sup>3</sup> раствора иода. 1 см<sup>3</sup> гипосульфита, установленный по двуххромовокислому калию, соответствует 0,011 г иода.

На контрольный опыт было взято 30 см<sup>3</sup> раствора иода, а гипосульфита пошло 62,0 см<sup>3</sup>. На 30 см<sup>3</sup> раствора иода со смолой пошло 33,0 см<sup>3</sup> того же раствора гипосульфита. Следовательно к 0,3 г смолы присоединяют следующее количество иода:  $62,0 - 33,0 = 29,0$  см<sup>3</sup> гипосульфита,  $29,0 \cdot 0,011 = 0,319$  г иода.

Иодное число будет:

$$\frac{0,319 \cdot 100}{0,3} = 106,3.$$

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМНОГО ЧИСЛА СМОЛ ПО СПОСОБУ ИНОПА

Бромное число выражает собой количество брома в граммах, присоединенное к 100 г смолы. Бромное число является константой, которая характеризует смолы по содержанию в них ненасыщенных составных частей. Так же, как и при определении иодных чисел, бром присоединяется в количестве двух атомов по месту каждой двойной связи. Двойная связь разрывается и ненасыщенное соединение превращается в насыщенное. На основании величины бромных чисел можно судить о способности смолы к полимеризации и действию слабых окислителей. Принцип способа состоит в том, что из раствора бромистого калия и бромата калия выделяют действием соляной кислоты свободный бром, который и присоединяется к ненасыщенным веществам; оставшийся после окончания свободный бром обрабатывают иодистым калием и выделившийся иод титруют обычным способом.

Аппаратура. 1. Колбы Эрленмейера с притертой пробкой на 250 см<sup>3</sup>.

2. Бюретки,

Химические реактивы. 1. Четыреххлористый углерод.

2. Раствор бромноватокислого калия, который содержит 5,568 г  $\text{KBrO}_3$  и 40 г  $\text{KBr}$  в 1 л.

3. 10-процентный раствор соляной кислоты.

4. 10-процентный раствор иодистого калия.

Способ определения. Отвешивают от 0,1 до 0,5 г (в зависимости от предполагаемого бромного числа) испытуемой смолы, прибавляют к навеске 10  $\text{см}^3$  четыреххлористого углерода и раствор смолы смешивают с 25  $\text{см}^3$  п/5 раствора бромноватокислого калия. Затем к смеси прибавляют 10  $\text{см}^3$  10-процентного раствора соляной кислоты, осторожно взбалтывают и оставляют на 4 часа в темноте. После этого прибавляют 15  $\text{см}^3$  10-процентного раствора иодистого калия, 150  $\text{см}^3$  воды и титруют выделившийся иод раствором гипосульфита.

Вычисляют количество присоединившегося брома к смоле в процентах. Эта константа и называется бромным числом.

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНОВОГО ЧИСЛА СМОЛ

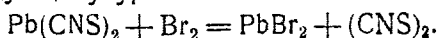
Родан  $\text{CNS}^1$ , подобно галоидам, присоединяется по месту двойной связи к непредельным соединениям, но в отличие от иода и брома он присоединяется только по месту одной из двух двойных связей по месту двух двойных связей из трех. Следовательно в присутствии одной двойной связи иодное, бромное и родановое числа будут совпадать, и наоборот, при двух двойных связях родановое число будет в два раза меньше иодного или бромного числа. Этот способ совместно с определениями иодного или бромного числа дает возможность установить количество двойных связей в исследуемой смоле. Родановым числом называют количество граммов родана ( $\text{CNS}^1$ ), присоединяемое к 100 г определяемого вещества. При определении роданового числа необходимо работать с совершенно сухими реактивами. Несоблюдение этих условий влечет за собой искажение результатов, вследствие того, что родан легко разлагается в присутствии влаги.

Аппаратура. 1. Масляная баня.

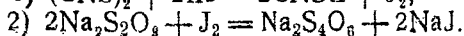
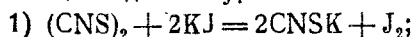
2. Стаканчики с притертыми пробками вместимостью в 50  $\text{см}^3$ .

3. 2 колбы Эрленмейера на 100—200  $\text{см}^3$ .

Химические реактивы 1. п/0,1 раствора родана приготавливают следующим образом: в колбе вместимостью 100  $\text{см}^3$  растворяют 3,5 г сухого роданистого свинца, в 80 г совершенно сухой уксусной кислоты и туда же при сильном взбалтывании приливают совершенно сухой раствор 1,5484 г брома в 20 г четыреххлористого углерода. Раствору дают стоять при комнатной температуре 2—3 часа, т. е. до исчезновения окраски. При этом бром количественно прореагирует по следующему уравнению:



Затем отфильтровывают раствор родана от осадка бромистого свинца и определяют концентрацию родана титрованием при помощи гипосульфита в присутствии иодистого калия. В качестве индикатора берут крахмал. Реакция идет по уравнению:



2. Раствор гипосульфита. Титр его устанавливается в граммах иода. Если титр гипосульфита 0,0250, то в граммах иода будет:

$$248,3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - 127 \text{ г. I.}$$

$$0,0250 - X$$

$$X = 0,01236 \text{ г. I.}$$

3. 80 : 100-процентной уксусной кислоты обезвоживается путем перегонки на масляной бане в присутствии пятиокси фосфора.

4. Четыреххлористого углерода 50 г, высушенного в присутствии хлористого калия и перегнанного над пятиокисью фосфора.

5. Раствор крахмала в воде (индикатор).

Ход определения. В сухой стаканчик с притертой пробкой отвешивают 0,1—0,2 г испытуемой смолы и растворяют в небольшом количестве сухого четыреххлористого углерода. Затем прибавляют туда же точно отмеренное количество 20—25 см<sup>3</sup> раствора родана. В другой стаканчик вливается то же количество раствора четыреххлористого углерода и роданистого раствора, но без навески (контрольный опыт). Обе пробы ставят в темное место на 24 часа. После этого содержимое стаканчика осторожно сливают в Эрленмейеровские колбы вместимостью 100—200 см<sup>3</sup>, в которые предварительно налито по 20 см<sup>3</sup> 5-процентного раствора иодистого калия. Стаканчики ополаскивают сначала раствором иодистого калия, а затем дистиллированной водой и выливают в те же колбы. В каждую колбу прибавляют по 1 см<sup>3</sup> раствора крахмала и титруют гипосульфитом.

Пример. Навеска испытуемой смолы 0,1 г. На титрование контрольного стаканчика пошло 20 см<sup>3</sup> гипосульфита с титром 0,01236 г иода, на содержимое стаканчика пошло 12 см<sup>3</sup>. Количество гипосульфита, соответствующее поглощенному родану, будет равно (20—12) 8 см<sup>3</sup>, что соответствует  $(8 \times 0,01236) \cdot 0,09888$  г иода. Тогда родановое число определяется по следующей формуле:

$$\frac{0,01238 \cdot 8 \cdot 100}{0,1} = 9,9.$$

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТИЛЬНОГО ЧИСЛА СМОЛ

Ацетильным числом называется количество миллиграммов едкого калия, которое необходимо для нейтрализации уксусной кислоты, образующейся при омылении ацетилированной смолы. Способ определения ацетильного числа основан на свойстве свободных гидроксильных групп смол реагировать с уксусным ангидридом с образованием ацетилированных продуктов, которые после гидролиза выделяют уксусную кислоту в количествах, эквивалентных числу гидроксильных групп. Таким образом ацетильное число представляет собой характеристику числа свободных гидроксильных групп в смоле.

Аппаратура. 1. Круглодонная колба емкостью 100 см<sup>3</sup>,

2. Масляная баня.

3. Шариковый холодильник.

#### 4. Стакан стеклянный емкостью в 1 л.

Ход определения. В колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 г испытуемой смолы, 30 г уксусного ангидрида и все нагревают с обратным холодильником в течение 2 часов. После нагревания содержимое колбы выливают в стакан емкостью в 1 л, туда же прибавляют 500—600 см<sup>3</sup> горячей воды и все нагревают на водяной бане в течение полчаса. Затем водный слой сливают возможно полно при помощи сифона, а к смоле вновь прибавляют 500—600 см<sup>3</sup> горячей воды и кипятят снова на водяной бане полчаса. Затем опять сливают воду и смолу, снова нагревают с водой (описанным способом), и так несколько раз, пока не наступит полное разложение избытка уксусного ангидрида и не будет удалена свободная уксусная кислота. После каждого кипячения испытывают реакцию на лакмус. Полученную таким образом ацетилованную смолу отделяют от воды, фильтруют через складчатый фильтр и сушат в эксикаторе 20—24 часа. Высушенная ацетилованная смола исследуется на кислотное число и число омыления. Для этого берут 1 г ацетилованного продукта, растворяют в 25 см<sup>3</sup> спиртобензольной смеси (1 : 1) и титруют на холоду в колбе Эрленмейера в присутствии фенолфталеина с полунормальным спиртовым раствором едкого калия. После этого добавляют к этой смеси еще 20 см<sup>3</sup> спиртового раствора едкого калия и омыляют ацетилованную смолу кипячением в течение полчаса на водяной бане с обратным холодильником. Оставшийся после омыления избыток щелочи снова титруют полунормальной соляной кислотой. Таким образом узнают количество едкого калия, пошедшее на нейтрализацию связанной уксусной кислоты, освободившейся при омылении. Разделив количество миллиграммов щелочи на величину навески в граммах, получают ацетильное число смолы.

Пример. Навеска ацетилованной смолы 1 г. На определение кислотного числа пошел 1 см<sup>3</sup> едкого калия. После этого прибавлено 20 см<sup>3</sup> едкого калия. Затем после омыления на обратное титрование пошло 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1 см<sup>3</sup> соляной кислоты равен 1 см<sup>3</sup> едкого калия), следовательно на нейтрализацию уксусной кислоты пошло (20—15) 5 см<sup>3</sup> едкого калия. Титр раствора едкого калия равен 0,0320. Ацетильное число будет

$$\frac{5 \cdot 0,03200 \cdot 1000}{1,0} = 160.$$

Это вычисление применимо только при анализах смол, эфирное число которых равно нулю. Если смола в своем составе имеет одновременно и гидроксильные и эфирные группы, то необходимо принять в расчет первоначальное эфирное число исходной смолы. При этом нужно не просто вычесть эфирное число исходной смолы из числа омыления ацетилованной смолы, но учесть и увеличение веса, которое имеет место при ацетилировании. Гук рекомендует пользоваться следующей формулой для вычисления ацетильных чисел смол, которые одновременно содержат в своем составе и омыляемые эфиры и свободные гидроксильные группы.

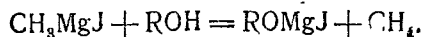
$$A = \frac{V_1 - V_2}{1 - (2 V_{10} - 3)}$$

В этой формуле  $A$  обозначает ацетильное число смолы,  $V$ —число омыления ацетилированного продукта.  $V_1$ —эфирное число смолы и  $\lambda$ -отношение веса присоединяющегося при ацетилировании остатка  $C_2H_5O$

к весу едкого калия и равно  $\left(\frac{42,016}{56,108}\right) 0,7488$ .

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В СМОЛЕ ПО ЦЕРЕВИТИНОВУ И ЧУГАЕВУ

Принцип метода состоит в том, что иодмагнийметил реагирует с соединениями, содержащими свободные гидроксильные группы с образованием метана, по следующему уравнению:



Каждый гидроксил образует молекулярное количество свободного метана, которое может быть количественно измерено. Реактивы и аппарат должны быть сухими.

Химические реактивы.  
1. Амиловый эфир, или пиридин ( $C_5H_5N$ ).

2. Раствор иодмагнийметила, который готовится следующим образом: 100 г амилового эфира, перегнанного над металлическим натрием, смешивают в колбе с обратным холодильником с 9,6 г ленты магния, 35,5 г иодистого метила и несколькими кристаллами иода. При этом происходит реакция, которая быстро заканчивается. После окончания реакции нагревают смесь еще 1—2 часа на кипящей водяной бане, а потом для удаления не вошедшего в реакцию иодистого метила нагревают некоторое время с нисходящим холодильником.

Раствор переливают в бутылочку с притертой пробкой, и он может сохраниться 3—4 недели.

3. Пиридин сушится окисью бария. Для этого вносят в пиридин окись бария и оставляют для сушки, потом сливают пиридин в кругло-

донную колбу, прибавляют туда же новый порошок окиси бария и перегоняют с холодильником Либиха. Перегнанный пиридин сохраняют в закрытых цилиндрах над окисью бария.

Аппаратура. 1. Прибор Церевитинова.

Ход определения. При помощи воронки  $a$  в сосуд  $A$  вводится от 0,03 до 0,22 г испытуемой смолы, затем добавляется 15 см<sup>3</sup> пи-

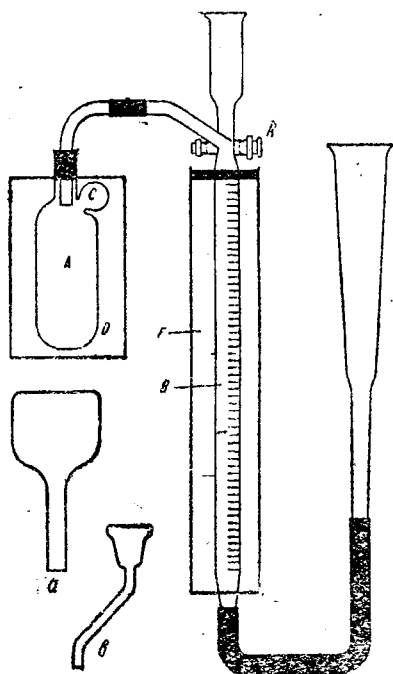


Рис. 11. Прибор для определения гидроксильных групп по Церевитинову и Чугаеву.

ридина (или амилового эфира) и быстро при помощи встряхивания, смола, переводится в раствор. В шарик *e* при помощи воронки *b* вливается около 5 см<sup>3</sup> магнийиодметила, аппарат соединяется с измерительной бюреткой, а вся система—с водяной баней *D* и наполненной водяной гильзой *F*, где поддерживается постоянная температура. Для уравнивания падающего давления из сосуда *A* вынимают двухходовой кран *K* и тотчас же вставляют назад. Трубка *B* наполнена ртутью. Испытуемое вещество смешивается с CH<sub>3</sub>MgJ, одновременно соединяется сосуд *A* с трубкой *B* (кран вынимают). Сосуд с реактивами встряхивают до тех пор, пока ртуть в измерительной бюретке падает еще быстро. Как только ртуть начнет падать медленно, сосуд охлаждают путем погружения в воду. Вследствие охлаждения сначала наступает уменьшение объема, за которым при применении пиридина (но не амилового эфира) наступает медленное увеличение объема. Записывают минимальный объем газа и приводит к 0° и давлению в 760 мм. Этот объем и принимают для вычислений. Из полученного барометрического показания давления отнимают 16 мм (упругость паров пиридина при 18° С). Расчет процентного содержания гидроксильных групп производится следующим образом:

$$X = (\% \text{ OH}) = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0,0764 \frac{V}{S};$$

0,000719—вес 1 см<sup>3</sup> метана при 0° и 760 мм давления; 16—молекулярный вес метана; 17—молекулярный вес гидроксильной группы; *V*—приведенный к 0° и 760 мм давления объем метана в кубических сантиметрах; *S*—вес испытуемой смолы. При этом методе возможно искажение результатов опыта, если присутствуют активные водородные атомы, как например сульфогидрильные группы, имидогруппы и амидогруппы.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СМОЛ ПО СПОСОБУ РАСТА

Камфара является хорошим растворителем для большинства синтетических смол и других органических веществ. При этом она обладает высоким молекулярным понижением температуры плавления раствора (молекулярной депрессией). При растворении одной граммолекулы вещества в 1000 г камфары понижение температуры плавления раствора равно 40° С. Такое высокое понижение дает возможность пользоваться при определении молекулярного веса смол термометром с делениями с точностью до 0,1° С. Кроме того этот способ по производству самих определений не требует много времени и дает достаточно точные результаты.

**Аппаратура.** Прибор, который употребляют для определения, состоит из колбы Эрленмейера *A*, наполненной до половины обезвоженным глицерином, стеклянной пробирки *B* и вставленным в нее через отверстие в корковой пробке термометром *C* (рис. 12). Термометр берут со шкалой в 125—250° С и делениями до 0,1°. Кроме того для сплавления смолы с камфарой употребляют стеклянные пробирки диаметром в 1 см и высотой в 6 см. Маленький никелевый шпатель, масляная баня и капилляры.

Ход определения. В пробирку, хорошо промытую раствором хромовой смеси, отвешивают на аналитических весах от 0,1 до 0,2 г приготовленной для анализа смолы. Туда же вносят 2—4 г чистой камфары (температура плавления которой должна быть предварительно определена). Пробирку герметически закрывают корковой пробиркой, погружают в масляную баню, нагретую до 200° С, и держат от 2 до 5 минут, т. е. до тех пор, пока смесь не сплавится. Затем пробирке дают охладиться и сплав (раствор) растирают никелевым шпателем в тонкий порошок (растирать в порошок необходимо для лучшего взятия средней пробы при определении температуры плавления). Небольшое количество порошка сплава вносят в капилляр

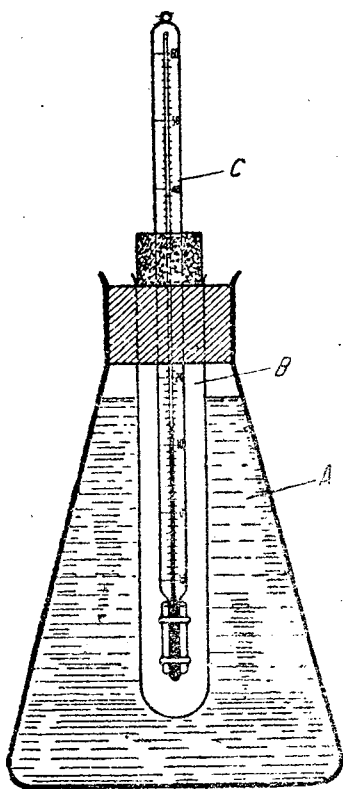


Рис. 12. Прибор для определения молекулярного веса смол по способу Раста.

деления. Вычисление молекулярного веса производится по следующей формуле:

$$M = \frac{1000 \cdot P \cdot K}{d \cdot g}$$

$K$ —константа для камфары, равная 40,

$P$ —навеска смолы,

$M$ —молекулярный вес смолы, который желают определить в граммах,

$d$ —понижение температуры плавления смеси камфары и смолы,  
 $g$ —навеска камфары в граммах.

Пример. Навеска смолы 0,2 г; навеска камфары 4 г. Температура плавления смеси определена в 171,2° С. Температура плавления чистой камфары в 175° С.

Следовательно молекулярный вес смолы будет:

$$d = 175 - 171,2 = ; M = \frac{1\,000 \cdot 0,2 \cdot 40}{3,8 \cdot 4} = 526.$$
$$= 3,8;$$

Этот способ применим для таких искусственных смол, которые могут быть хорошо растворимы в камфаре. Если смола плохо или совсем нерастворима в камфаре, то данный способ неприемлем для определения молекулярного веса. Таким же способом можно определять молекулярные веса смол при помощи других растворителей, как-то: фенола, нитрофенола и т. д.

## 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СМОЛ КРИОСКОПИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Способ основан на определении понижения температуры замерзания раствора смолы в бензоле или других растворителях.

Аппаратура. Прибор, который употребляется для определения молекулярных весов, предложен Бекманом. Этот прибор (рис. 13) состоит из толстостенной пробирки *A*, которая снабжена боковой трубкой и вставлена в большую широкую пробирку *B* так, что первая окружена слоем воздуха. Все укрепляется в крышке толстостенного стеклянного цилиндра, наполненного льдом и водой. Внутренняя трубка закрыта пробкой, через которую проходит мешалка и термометр Бекмана. Этот термометр имеет шкалу в шесть градусов с сотыми долями. Причем количество ртути в шарике термометра может меняться с помощью ртути находящейся в резервуаре в верхней части шкалы.

Ход определения. Отвешивают 15—20 г криоскопического бензола в качестве растворителя и помещают в толстостенную пробирку *A*. В наружный цилиндр *C* помещают охлаждающую (смесь лед и вода). Температуру в трубке *A* понижают, для чего вынимают ее из воздушной муфты *B* и погружают непосредственно в охлаждающую смесь. Трубку *A* держать в охлаждающей смеси до тех пор, пока не появится в ней немного льда. Тогда ее вновь ставят в воздушную муфту *B* и жидкость в ней сильно поме-

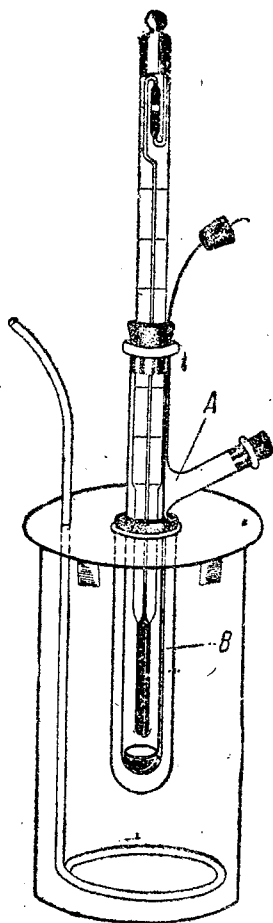


Рис. 13. Прибор Бекмана.

шивают. Так как всегда имеет место переохлаждение, пока лед и бензол не смешаются, то во время помешивания температура повышается, это продолжается до тех пор, пока не будет достигнута точка замерзания, после чего температура остается постоянной. Постоянную температуру отмечают. Затем трубку *A* вынимают из охлажденной смеси, вносят в нее 1 г смолы и растворяют при помешивании. При этом дают расплавиться всему льду за исключением небольшого остатка. После чего вставляют трубку вновь в воздушную муфту и дают жидкости охладиться. Затем жидкость опять энергично помешивают, при этом температура начинает повышаться, доходит до высшей точки и снова медленно понижается. Отмечают максимальную температуру и считают ее за температуру замерзания раствора. Последующее понижение температуры раствора происходит вследствие того, что раствор смолы, находящийся в охлаждающей смеси, делается более концентрированным, чем первоначальный, так что температура его с отвердевшим растворителем понижается. Следовательно наивысшая точка ближе всего соответствует точке замерзания раствора, концентрация которого выражается взятым количеством смолы и растворителя. Вычисление молекулярного веса производится следующим образом. Для каждого растворителя существует константа (молекулярное понижение), которая представляет собой понижение температуры замерзания раствора, отвечающее растворенной граммолекуле любого вещества в 100 г растворителя. Так называемое молекулярное понижение для бензола —  $K = 4,900$ , для фенола —  $K = 7,500$ , для воды —  $K = 1,870$ .

Вычисления производятся по следующей формуле:

$$M = \frac{5 \cdot 4900}{100 \cdot 0,4} = 612.$$

$M$  — молекулярный вес смолы.

$K$  — константа для бензола 4,9,

$P$  — количество смолы, молекулярный вес которой желают определить,

$g$  — вес растворителя в граммах.

$d$  — понижение температуры замерзания смеси.

Пример. Раствор 5 г смолы в 100 г бензола дал понижение на  $0,4^\circ$ , откуда молекулярный вес будет:

$$M = \frac{5 \cdot 4900}{100 \cdot 0,4} = 612.$$

Необходимое условие этого способа заключается в том, чтобы растворитель выделялся в чистом виде, без примеси растворенной смолы. Если этого нет, то данный способ неприменим для определения молекулярного веса смолы.

**Примечание.** Криоскопическим бензолом называется такой бензол, который освобожден от примесей тио и других сернистых соединений. Это обычно достигается следующим образом: химически чистый бензол обрабатывают несколько раз серной кислотой крепостью 60—66° Вé и промывают щелочью и водой. Все сернистые соединения при этом осмолются, переходя в растворимые и легко вымываемые щелочью вещества. Очищенный бензол перегоняют при  $80^\circ \text{C}$ .

## IV. СПОСОБЫ ОТКРЫТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ СМОЛ

### 1. ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ИСКУССТВЕННЫХ СМОЛ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

#### Глицеральные смолы

Ингредиенты, входящие в состав смолы

Фталевый ангидрид, глицерин. Этилен или диэтилен, гликоль, пентаэритрит и другие многоатомные спирты.

Одноатомные спирты

Бензойная кислота  $C_6H_7O_2$

Себациновая кислота  $C_{10}H_{18}O_4$

Янтарная кислота  $C_4H_4O_4$

Малеиновая кислота  $C_4H_2O_4$

Малоновая кислота  $C_3H_4O_4$

Лимонная кислота  $C_6H_8O_7$

Винная кислота  $C_4H_6O_6$  Конго или другие натуральные кислые смолы.

Жирные кислоты или их высшие гомологи

Парафиновые кислоты:

Азелаиновая кислота  $C_9H_{16}O_4$

Адипиновая кислота  $C_6H_{10}O_4$

Канифоль

Общая характеристика смолы

Легко омыляется, давая первоначальные ингредиенты или их соли. Число омыления обыкновенно определяется от 200—до 600. Встречается в различных видах, начиная от жидкого состояния и до твердого тела. Хорошо растворяется многими органическими растворителями, в зависимости от входящих в состав смолы исходных продуктов. Обыкновенно эти смолы хорошо растворимы в ацетоне, бензоле, спирто-бензольной смеси и т. д. и трудно растворимы в нефтяных углеводородах и спирте.

Удельный вес смол колеблется между 1,10 и 1,42. Коэффициент рефракции—от 1,54 до 1,59. При сильном плавлении способны выделять фталевый ангидрид в виде белых кристаллов, который можно определять при помощи цветных реакций.

#### Фенольноальдегидные продукты конденсации

Фенол, крезолы, ксиленолы, формальдегид, глицерин, высшие жирные кислоты, конго и др. кислые натуральные смолы. Смоляные кислоты с высокой точкой кипения, многоатомные фенолы (резорцин, пирогаллол).

Фурфурол, ацетальдегид, орто и парагидрооксифенил.

Это смолы имеют низкие числа омыления, если не содержат большие количества канифоли или жирных кислот. Встречаются в различных видах от жидкого состояния до твердого хрупкого материала. Растворимость зависит от состава и степени конденсации. Некоторые разновидности этих смол растворимы в этиловом спирте и хорошо растворимы в ароматических углеводородах, кетонах и эфирах. Удельный вес этих смол колеблется от 1,20 до 1,28, если не модифицированы значительным количеством канифоли, масел или жирных кислот.

Коэффициент рефракции обыкновенно от 1,62 до 1,69. При нагревании выделяют фенол, крезолы или формальдегид, которые легко узнать по запаху. Группа этих смол может быть открыта при помощи цветных реакций на фенолы.

## Кумароновые смолы

Кумароновые полимеры.  
Инденовые полимеры.  
Канифоль.  
Эфиры канифоли.  
Высшие жирные кислоты.

Эти смолы не омыляются. Встречаются в мягком или твердом, но хрупком состоянии. Нерастворимы в этиловом спирте. Хорошо растворимы в эцетоне, в эфирах и в углеводородах. Удельный вес колеблется от 1,05 до 1,15. Коэффициент рефракции обыкновенно от 1,60 до 1,66. При сухой перегонке выделяют кумарон и инден.

Указанные смолы могут быть определены при помощи цветных реакций.

## Мочевинноформальдегидные смолы

Мочевина.  
Тимочевина.  
Формальдегид.

Тип светлых смол. Эти смолы бывают различного вида, от жидких вязких гелей до твердых продуктов. Твердые продукты обыкновенно нерастворимы в воде и обычных органических растворителях. Удельный вес мочевинноформальдегидных смол 1,48. Коэффициент рефракции 1,66.

## Виниловые полимеры

Полимеры хлористого винила.  
Полимеры ацетата.  
Полистирол.  
Формальдегид.  
Циклогексанон.

Способность к омылению очень низкая. Обычно белого или бледно-желтого цвета. Могут встречаться в тягуче-жидком виде, эластично твердом до совершенно твердого и вязко-твердого вида. Эти смолы обыкновенно растворимы в ацетоне, этилацетате, бензоле, толуоле и нерастворимы в нефтяных углеводородах и изопропиловом эфире. При нагревании распространяют характерный запах и легко обугливаются. Удельный вес выше 1,15. Винилоацетатные продукты характеризуются очень низким коэффициентом рефракции — от 1,47 до 1,48.

Группа этих смол может быть определена цветной реакцией.

## Циклогексанонформальдегидные смолы

Исходные, входящие в состав смолы:  
Циклогексанон метилциклогексанон.  
Формальдегид.  
Ацетальдегид.

Смолы этой группы бледно-желтого цвета. Обыкновенно твердые и хрупкие. Растворимы во многих органических растворителях, включая сюда этиловый спирт, углеводороды и масла. Удельный вес их 1,207. Коэффициент рефракции 1,544. При сильном плавлении имеют резкий запах циклогексанона или формальдегида.

Группа этих смол может быть открыта при помощи цветной реакции с уксусным ангидридом и серной кислотой.

Толуолсульфонамид.  
Формальдегид.

Эти смолы от водянистого до бледно-соломенного цвета, обыкновенно встречаются в виде вязких жидкостей твердых, хрупких тел или полукристаллических масс. Удельный вес их равняется 1,35. Коэффициент рефракции 1,596. При нагревании пахнут формальдегидом. Присутствие серы и азота можно определить при помощи сплавления с едким натром. Смолы этой группы обычно растворимы в эфире, ацетоне, бензоле, толуоле и т. д. и нерастворимы в петролейном эфире.

## 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СМОЛЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ

Смолы, подлежащие испытанию, обычно содержат примеси, которые могут показывать влияние на результаты испытания. Следовательно первоначальная задача заключается в отделении смолы от механических примесей, которое производится следующим способом. 50 г испытуемой смолы растворяют в 200 см<sup>3</sup> ацетона и раствор выливают в воронку Бюхнера, которая предварительно снабжается фильтровальной бумагой среднего качества. Фильтрование производят под давлением, чтобы получить хорошо фильтрующуюся струю раствора. Если фильтрат после первого фильтрования получается мутным, то необходимо для окончательной очистки раствор профильтровать вторично через более плотный фильтр. В случаях, когда наблюдается неполное растворение смолы в ацетоне, его можно заменить смесью того же объема из ацетона и бензола или других растворителей с низкой точкой кипения. Затем ацетон и другие растворители удаляются при помощи нагревания на водяной бане. Для этого фильтрат помещают в круглодонную колбу, соединенную с наклонным холодильником, и растворитель отгоняют. Как только большая часть растворителя будет отогнана, жидкую смолу переносят в фарфоровую чашку, где для окончательного удаления растворителя ее нагревают еще 3—4 часа. В случаях, когда смола растворяется только в высококипящих растворителях, отгонку последних лучше всего производить при помощи водяного пара и сушить при возможно низкой температуре во избежание полимеризации или конденсации смолы. Очищенная таким образом смола подвергается физическим и химическим испытаниям.

## 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Все испытания проводят описанными выше способами. Относительную степень твердости смолы определяют способом Клемена, точку размягчения — по Кремер-Сарнову, точку плавления — в капилляре, относительную растворимость — в различных растворителях при 20—22°C, как-то: в 95-процентном этиловом спирте, бензоле, толуоле, этилацетате, бутилацетате, терпентине, петролейном эфире и т. д. В некоторых случаях желательно определить вязкость смолы по Оствальду.

Основными физическими испытаниями для определения принадлежности смолы к той или другой группе смол является определение удельного веса и коэффициента рефракции. Удельный вес смол определяют при помощи пикнометра или погружением смолы в растворы хлористого натрия описанными выше способами. Коэффициент рефракции — томальрефлектометром Кальрауша.

В таблице 1 приводится удельный вес и коэффициенты рефракции некоторых синтетических смол.

Т а б л и ц а 1

| № по пор. | Наименование смолы                                                 | Удельный вес | Коэффициент рефракции |
|-----------|--------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|
| 1         | Глипталевая смола из глицерина и фталевого ангидрида . . . . .     | 1,33—1,42    | 1,56—1,58             |
| 2         | Глипталевая смола из гликоля и фталевого ангидрида . . . . .       | 1,352        | 1,570                 |
| 3         | Глипталевая смола из пентаэритрита и фталевого ангидрида . . . . . | 1,390        | 1,584                 |
| 4         | Фенолформальдегидная смола . . . . .                               | 1,25—1,27    | 1,650—1,662           |
| 5         | Модифицированная фенолформальдегидная смола (рыночная) . . . . .   | 1,21         | 1,67—1,70             |
| 6         | Крезолформальдегидная смола . . . . .                              | 1,20         | 1,645                 |
| 7         | Кумарноинденевые смолы . . . . .                                   | 1,14—1,142   | 1,517—1,645           |
| 8         | Мочевинформальдегидные смолы . . . . .                             | 1,44—1,472   | 1,54—1,90             |
| 9         | Винилоацетатные полимеры . . . . .                                 | 1,15—1,19    | 1,472                 |
| 10        | Виниловая смола рыночного сорта . . . . .                          | 1,18         | 1,480                 |
| 11        | Толуолсульфонамидовая смола (рыночный сорт) . . . . .              | 1,35         | 1,596                 |
| 12        | Хлорфениловые смолы . . . . .                                      | 1,567—180    | 1,6125—1,6493         |
| 13        | Циклогексанонформальдегидная смола . . . . .                       | 1,207        | 1,544                 |

#### 4. ХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Определение степени омыляемости (числа омыления) и кислотности (кислотного числа) производят вышеописанными способами.

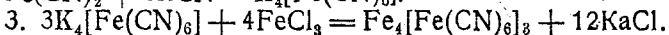
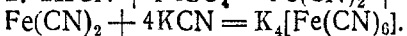
##### а) Качественная реакция на искусственные смолы

Испытание на присутствие азота. Испытание на присутствие в смолах азота производят при помощи сплавления металлического калия с испытуемой смолой, при этом образуется цианистый калий.

В совершенно сухую пробирку помещают 0,1 г испытуемой смолы и примерно такое же количество металлического калия и наливают смесь на голый огонь до сплавления калия со смолой. Еще совсем горячую пробирку осторожно опускают в стакан с водой (вода на 1 см). Эта операция производится в стороне от работающих, с большими предосторожностями, так как при соединении металлического калия с водой может быть взрыв. Пробирка от быстрого охлаждения водой в стакане обычно лопается и сплав растворяется в воде. К раствору прибавляют несколько капель железного купороса, сернокислой соли, закиси железа  $\text{FeSO}_4$ , а потом хлорного железа

$\text{FeCl}_3$ , все сильно взбалтывают и прибавляют 10-процентной соляной кислоты до кислой реакции (проба производится при помощи синей лакмусовой бумажки). Если в смоле имеется азот, то получается синее окрашивание жидкости, а затем при стоянии выпадает осадок берлинской лазури.

Химическая схема реакции 1. Металлический калий при сплавлении со смолой отнимает от последней азот и углерод, давая цианистый калий.



4. Берлинская лазурь.

Положительное испытание на азот даст указание на смолу из мочевины или аминов, а положительное испытание на азот и серу указывает на смолу из тиамочевины или сульфониамидную.

Испытание на присутствие серы. Для обнаруживания серы смолу сплавляют с металлическим калием, который отнимает серу и образует сернистый калий ( $\text{K}_2\text{S}$ ). Для этого 0,1—0,2 г испытуемой смолы нагревают в сухой пробирке вместе с металлическим калием до тех пор, пока последний не сплавится со смолой. Затем горячую пробирку вместе со сплавом, как и при открытии азота, опускают в стакан с водой (делается в стороне от работающего, так как возможен взрыв), при этом пробирка ломается и содержание ее растворяется в воде.

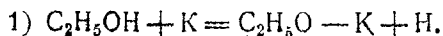
Раствор сплава делят на две части, к одной части раствора прибавляют уксуснокислого свинца  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , отчего получается черный осадок сернистого свинца, к другой прибавляют по каплям свежеприготовленный раствор нитропруссидного калия  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}$ , отчего получается красно-фиолетовое окрашивание. Открытие серы в отсутствии азота даст указание на присутствие сернофенольных смол.

Испытание на присутствие галоидов (хлора) при помощи накаливания смолы с окисью меди. В ушко платиновой проволоки вплавляется кусочек окиси меди. Во время прокаливания убеждаются, что окись меди не окрашивает цветного пламени горелки. Смолу растворяют в спирте или другом каком-либо растворителе. Смачивают окись меди каплей раствора испытуемой смолы и вносят в пламя горелки, которое в случае присутствия хлора при прокаливании окиси меди, окрашивается в зеленый цвет. Смола сгорает за счет окиси меди. Хлор соединяется с медью в летучую хлористую медь, которая и окрашивает пламя.

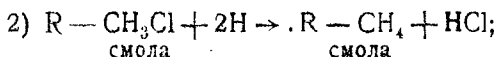
Испытание на присутствие галоидов (хлора) переводением в хлористый натрий. В пробирку наливают 3—5 см<sup>3</sup> этилового спирта, прибавляют 0,1—0,2 г испытуемой смолы и к этому раствору прибавляют приблизительно 0,1—0,2 г металлического калия. При внесении калия происходит выделение водорода, который можно узнать, если поднести огонь к верхнему отверстию пробирки. После того как калий полностью растворится, осторожно разбавляют дистиллированной водой, подкисляют раствор, разбавленный азотной кислотой (10%  $\text{HNO}_3$ ) и добавляют раствора азотнокислого серебра.

При наличии в смоле хлора с прибавлением азотнокислого серебра появляется белая муть—осадок хлористого серебра. Реакция образо-

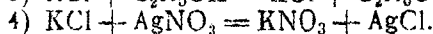
вания хлористого серебра происходит следующим образом: вначале металлический калий реагирует со спиртом, при этом образуется водород и алкоголят.



Водород отнимает хлор от смолы, образуя с ним хлористый водород, и замещает отнятый хлор по следующей схеме:



дальнейшая реакция протекает следующим образом:

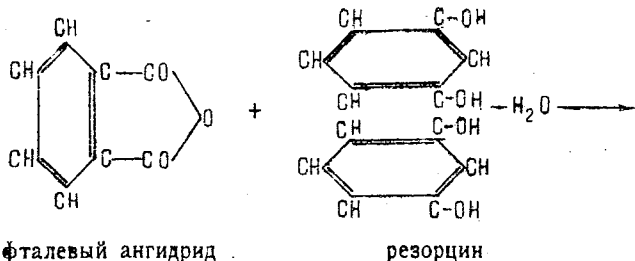


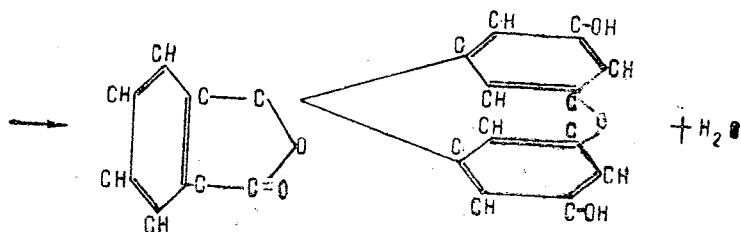
Положительное испытание на присутствие хлора дает указание, что испытуемая смола может быть типа хлорфенила или полимеров хлористого винила. В том случае, если смола хорошо растворима в спирту, то она вероятнее всего хлорфенилового типа.

## 6) Открытие глипталевых смол

Небольшой кусочек смолы, от 2 до 5 г, расплавляется в пробирке Перикс над открытым пламенем. На верхней части пробирки образуются возгоняющие белые кристаллы фталевого ангидрида. Во время плавления, выделяется характерный запах акролеина, который указывает на присутствие в смоле глицерина и глицеридов. При сплавлении глипталевой смолы в присутствии кислого, сернокислого натрия количество выделяющегося акролеина увеличивается. Выделение из смолы белых кристаллов указывает, что она глипталевого типа, но для большей убедительности рекомендуется произвести следующие испытания.

Испытание с резорцином. От 0,25 до 1 г испытуемой смолы смешивают в обыкновенной пробирке с 2 или 3 г химически чистого резорцина и смесь нагревают в течение нескольких минут до кипения резорцина (205—210° С). Затем смесь охлаждают и растворяют в кипящей дистиллированной воде, производя энергичное помешивание. После этого доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> и прибавляют водный раствор едкого натра до щелочной реакции. В случаях, когда испытуемое вещество содержит в себе фталевый ангидрид, получается красивая желто-зеленая флуоресценция благодаря тому, что при взаимодействии фталевого ангидрида с резорцином образуется флуоресцеин.



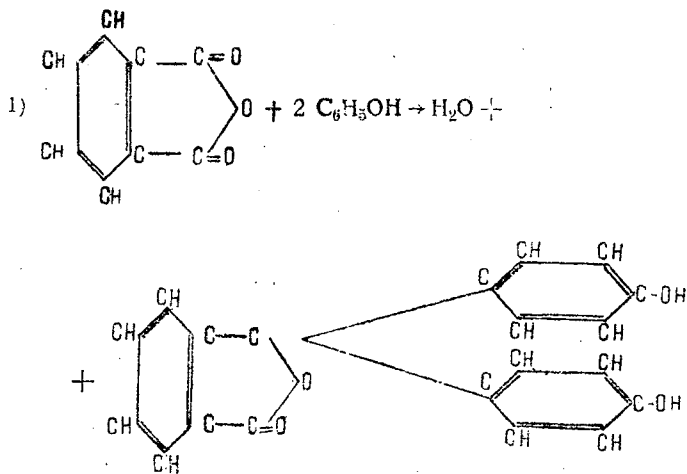


флуоресцеин.

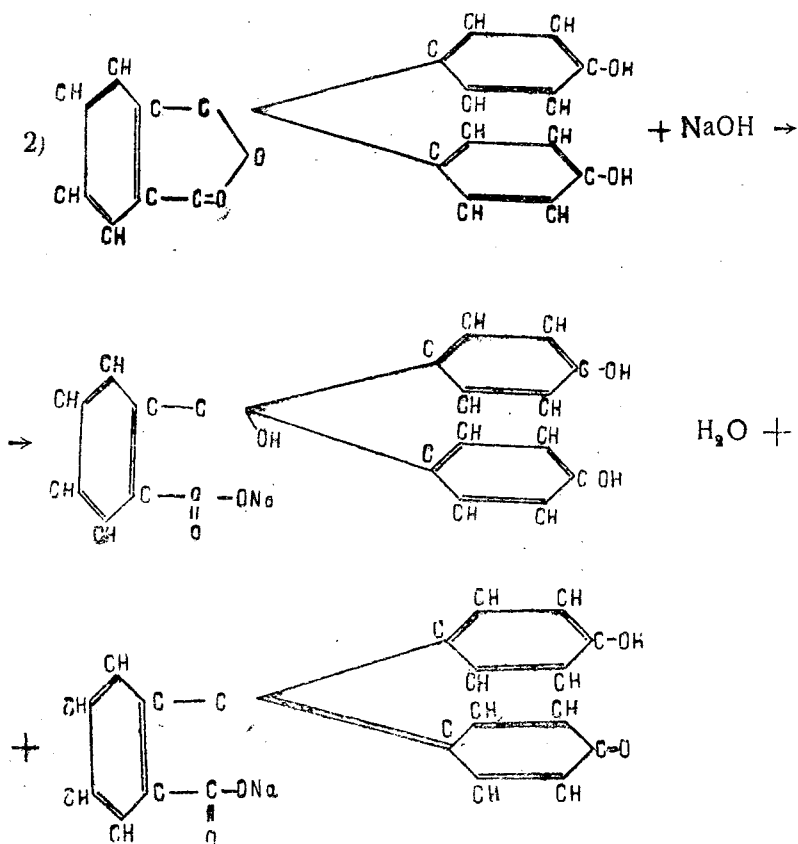
Испытание по способу Левинсона. 3—5 г испытуемой смолы сплавляют продолжительное время в пробирке на голом огне с 1 г сухой борной кислоты. Затем сплав охлаждают и растворяют в 50 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды. Не отделяя нерастворимый остаток сплава, доводят его до щелочной реакции прибавлением 10-процентного водного раствора едкого натра. В случае присутствия глипталевой смолы получается сильная флуоресценция.

Испытание с фенолом. В пробирку помещают 1 г испытуемой смолы, 2 или 3 г химически чистого фенола и 10 капель концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на голом пламени до тех пор, пока сплав не будет окрашен в оранжевый или коричневый цвет. При этом нужно избегать чрезмерного обугливания смолы, что достигается уменьшением количества серной кислоты, температуры или сокращением времени прогрева. После охлаждения сплав растворяют в кипящей воде при энергичном помешивании. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> и прибавляют водный раствор едкого натрия до слабо щелочной реакции.

В случае присутствия глипталевой смолы происходит розовое окрашивание. При взаимодействии фталевого ангидрида с фенолом образуется фенолфталейн, который в щелочной среде дает розовое окрашивание. Образование фенолфталейна и его реакцию со щелочью можно представить следующим образом:



фенолфталейн



При действии щелочи один из бензольных циклов принимает хинондное строение, обуславливающее окраску (хромофор).

### в) Отирание фенолаальдегидных смол

Выделение фенола сухой перегонкой. Небольшое количество испытуемой смолы (5—10 г) помещают в круглодонную колбу Пирикс и подвергают сухой перегонке нагреванием на голом огне. Продукты разложения при помощи изогнутой трубки пропускаются в другую колбу-приемник, где налита дистиллированная вода. Полученный таким образом раствор подвергается испытанию на присутствие фенолов и альдегида.

Извлечение фенолов из смолы кипячением в воде. Обычно фенольно-или крезольноальдегидные смолы содержат некоторые количества свободного фенола, которые можно извлечь из смолы путем отгонки или кипячением смолы с водой. Для этого 5—10 г испытуемой смолы растирают в порошок и помещают в круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником. Туда же приливают 30—50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и смесь нагревают

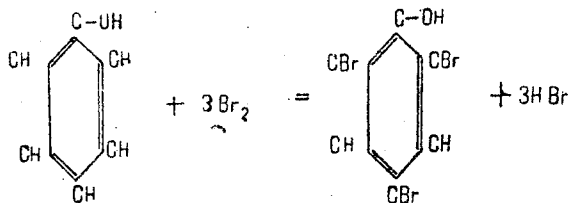
1—2 часа. Затем раствор фильтруют, а фильтрат употребляют для испытания на фенол.

Выделение фенолов обработкой смолы щелочью. Некоторые фенольно-альдегидные смолы, которые содержат в большом количестве канифоль, жирные масла и т. д., чрезвычайно трудно поддаются извлечению фенолов при помощи кипячения с водой. В этих случаях рекомендуется производить сплавление смолы со щелочами по способу Штейнитцнера. Для этого берут 2—3 г растертой в мельчайший порошок испытуемой смолы, смешивают с равным количеством истертого в порошок сухого едкого натра и смесь сплавляют в тугоплавкой колбочке на голом огне. Потом сплав охлаждают и растворяют в 10—20 см<sup>3</sup> кипящей воды. Затем разбавляют раствор до 50 см<sup>3</sup> дистиллированной водой, подкисляют до слабокислой реакции серной кислотой и фильтруют. Фильтрат испытывают на присутствие фенола. Полученные растворы испытываются на фенол следующим образом.

Испытание на образование индофенола по Джиббсу. Реагентом для испытания на фенол применяется раствор 2,6 дибромхинон хлорамида. Этот раствор готовится при помощи размешивания 2 г указанного вещества с 10—15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды до тех пор, пока 2,6 дибромхинонхлорамида не будет находиться во взвешенном состоянии. Как только раствор готов, берут 50 см<sup>3</sup> приготовленного указанными выше способами экстракта смолы, прибавляют 3 капли реагента, затем доводят раствор прибавлением  $n/10$  раствора едкого натра до щелочной реакции. В случае присутствия фенола получается густая синяя окраска.

Открытие фенола по способу Graefe. К щелочному раствору получаемому от обработки смолы, прибавляется на холоду по каплям солянокислый диазобензол (последний готовится прибавлением раствора одной молекулы азотистокислого калия к охлажденному во льду солянокислому раствору, одной молекулы солянокислого анилина). Если раствор содержит фенолы или крезолы получается оранжево-красный осадок оксиазобензола.

Открытие фенола при помощи замещения водорода бромом. К раствору, полученному от обработки смолы, прибавляют бромной воды — появляется белый осадок трибромфенола.



Реакция с хлорным железом. К раствору, полученному от обработки смолы, прибавляют раствор хлорного железа, — появляется фиолетовое окрашивание.

Указанные выше реакции характерны и на смолу акролит, так как последняя также содержит фенол. Но акролит может быть

определен и по запаху акролеина при сплавлении смолы с кислым серноокислым натрием.

#### г) Открытие кумароноинденевых смол

Для быстрого определения присутствия в смолах кумарона служит цветная реакция с бромом. Кумароновые смолы при действии брома в присутствии ледяной уксусной кислоты дают устойчивый красный цвет. Испытание проводят следующим образом: в пробирке растворяют 1 г испытуемой смолы в 9 см<sup>3</sup> хлороформа, после чего берут 1 см<sup>3</sup> этого раствора, разбавляют 6 см<sup>3</sup> хлороформа и прибавляют к нему 1 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты. Затем раствор энергично встряхивают и прибавляют 1 см<sup>3</sup> 10-процентного раствора брома в хлороформе, снова встряхивают и оставляют стоять.

Если смола относится к группе кумароноинденевых смол, то раствор через некоторое время принимает устойчивый красный цвет.

Открытие при помощи диазобензолсульфокислоты. В пробирку помещают 1 г испытуемой смолы, 3—5 г натронной извести и нагревают смесь на масляной бане в течение 2 часов при 260° С. Затем смеси дают охладиться до 70—80° С и извлекают горячей водой. Щелочной раствор фильтруют и доводят объем до 30—40 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и прибавляют 3—5 капель диазобензолсульфокислоты или свежее приготовленного диазобензолхлорида (приготовление смотри в испытании фенольноальдегидных смол). Если испытуемая смола относится к типу кумароноинденевых смол, то образуется слабозеленая окраска в отличие от фенольноальдегидных смол в присутствии которых выпадает осадок красной краски. При подкислении щелочной вытяжки серной кислотой в присутствии кумароновых смол выпадает незначительный осадок смоляных кислот, а в присутствии фенолальдегидных смол — обильный осадок фенолов.

#### д) Открытие циклогексанонформальдегидных смол реакцией Либерман-Шторха

Реакция Либерман-Шторха не является специальной на циклогексанонформальдегидные смолы, так как в присутствии канифоли или кумароновых смол она может давать смесь цветов, затрудняющих определение окраски раствора. Канифоль дает фиолетовое окрашивание, которое после непродолжительного состояния переходит в коричневое. Кумароноинденевые смолы дают постоянное розовое окрашивание, которое может быть определено даже после продолжительного стояния. Циклогексанонформальдегидные смолы дают густой красноватозеленый цвет, который по сравнению с цветом, полученным в присутствии кумароноинденевых смол, также непостоянен: в течение нескольких минут цвет изменяется из розового в грязно-оранжевый. Так как кумароноинденевые смолы могут быть открыты другими способами, то предварительно необходимо убедиться в отсутствии этих смол, после чего производить испытание на циклогексанонформальдегидные смолы.

Определение производится следующим образом: 1 г испытуемой смолы растворяют на холоду приблизительно в 2 см<sup>3</sup> уксусного ангидрида с прибавлением 1—2 капель серной кислоты удельного

веса 1,53. В присутствии циклогексанонформальдегидной смолы получается красноваторозовый цвет, который при стоянии переходит в грязнооранжевый. В присутствии канифоли фиолетовый цвет переходит в коричневый. При этом необходимо иметь ввиду, что отличие цветов не всегда ясно выражено и быстро изменяется.

#### е) Открытие альдегидных смол

В пробирку помещают 5 г испытуемой смолы (которую соединяют при помощи отводной трубки с водой) и нагревают на голом огне до полного разложения смолы (сухая перегонка). Продукты разложения адсорбируются в воде. Полученный раствор испытывается на присутствие уксусного альдегида следующим образом: к смеси из 10 см<sup>3</sup> раствора нитропруссиды натрия и 3 капель пиперидина прибавляют 10 см<sup>3</sup> получаемого указанным выше способом раствора. Если в растворе присутствует уксусный альдегид, то смесь окрашивается в голубой цвет. В случае положительной реакции необходимо провести испытание на присутствие фенола. Отрицательная реакция на фенол указывает на присутствие альдегидных смол. Если имеется положительная реакция на фенол, то это указывает на присутствие фенольноацетальдегидных смол.

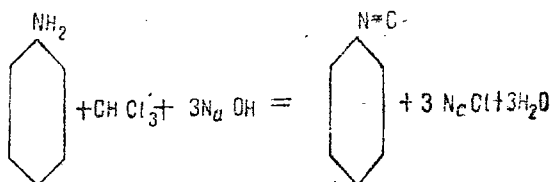
#### ж) Открытие аминсальдегидных смол

В пробирку из тугоплавкого стекла помещают 10 г испытуемой смолы. Пробирку соединяют при помощи отводной трубки колбочкой-приемником, в котором находится вода. Как только прибор будет готов, пробирку со смолой нагревают на голом огне до полного разложения смолы (сухая перегонка). Продукты разложения адсорбируются водой в приемной колбочке. Полученный раствор испытывается на присутствие анилина.

Цветная реакция на анилин с двуххромовокислым калием и серной кислотой. К 1 см<sup>3</sup> испытуемого водного раствора прибавляют 2 см<sup>3</sup> смеси двуххромовокислого калия и разведенной серной кислоты. В случае присутствия анилина раствор окрашивается сначала в синий, а затем в черный цвет.

Реакция на анилин с хлорной известью. К 2 см<sup>3</sup> испытуемого водного раствора прибавляют несколько кубиков прозрачного раствора хлорной извести. В присутствии анилина раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Реакция образования изонитрила. К 1 см<sup>3</sup> испытуемого водного раствора прибавляют 2—3 см<sup>3</sup> хлороформа, а затем избыток спиртового раствора едкого натрия. Смесь подогревают, причем образуется изонитрил по следующему уравнению:



Изонитрил узнается по характерному запаху. Если к раствору прибавить серной кислоты и нагреть кислую смесь, то запах изонитрила исчезает.

## V. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ СМОЛ

Возможности получения искусственных смол необычайно широки. Существуют многочисленные реакции, при помощи которых получают аморфные смолообразные конденсационные продукты, но технически ценные искусственные смолы получают только путем некоторых определенных приемов.

Всем известные в настоящее время методы получения искусственных смол принципиально можно разделить на два основных процесса: а) полимеризации; в) конденсации. Резкое разграничение этих процессов на практике обычно невозможно, они идут почти всегда вместе или один за другим.

При полимеризации и конденсации имеется чрезвычайно много возможностей в направлениях реакций, вследствие чего почти всегда получаются сложные смеси из очень близких между собою продуктов.

**Полимеризация.** Для наступления полимеризации вещества необходимо наличие в нем такого химического строения, которое способствует соединению между собой молекул одного рода в молекулу, имеющую тот же состав, но более высокий молекулярный вес. По Герцегу и Крейделю это зависит от наличия в молекулах особых химических групп, названных ими „резиноформными“ (смолообразующими). К таким группам принадлежат следующие:  $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}$ ;  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}$ ;  $-\text{N}=\text{C}$ ;  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$  и т. д. Однако следует указать, что большую роль при полимеризации играет кислород. Понятно, что при устранении действия кислорода воздуха можно получить продукты полимеризации, но несмотря на все принятые меры нельзя быть уверенным, что действие воздуха действительно устранено и полимеризация шла без участия кислорода, тем более, что легко полимеризующиеся вещества, как например циклопентадиен, инден и т. д., наиболее чувствительны к действию кислорода.

**Конденсация.** Процессы конденсации, ведущие к образованию смол, чрезвычайно разнообразны. В результате течения реакции в различных направлениях из меньших молекул образуются большие обычно с образованием связей между углеродными атомами различных молекул. При этом вещества, вступающие в реакцию конденсации, могут входить целиком в состав новых молекул, или же при этом происходит отщепление части атомов с образованием молекул воды, а также других простых молекул хлористого водорода, сероводорода и т. д.

Особое разнообразие в смысле течения реакции конденсации наблюдается у альдегидов, альдегидов и фенолов. Это разнообразие увеличивается выбором различных катализаторов щелочного или кислотного характера, количественными соотношениями реагирующих компонентов и т. д.

# 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ СМОЛЫ

## а) Кумароновые смолы, смола из сольвентнафты и хлористого алюминия

1. Сольвентнафта с температурой кипения  $150-210^{\circ}\text{C}$  — 200 г.
2. Безводного хлористого алюминия — 4 г.
3. 20-процентного раствора едкого натра — 30 г.
4. Серной кислоты  $60^{\circ}\text{Bé}$  — 30 г.

Процесс приготовления смолы распадается на две части: а) очистки сольвентнафты от кислых и основных примесей и б) полимеризация сольвентнафты в смолу.

Очистка сольвентнафты от кислых и основных примесей производится следующим образом: в делительную воронку емкостью в  $500\text{ см}^3$  помещают 200 г сольвентнафты и туда же прибавляют 30 г раствора едкого натра. Воронку закрывают, смесь несколько раз тщательно взбалтывают, а щелочной раствор сливают. К промытой щелочью сольвентнафта прибавляют 30 г серной кислоты и снова, как и в присутствии щелочи, тщательно взбалтывают и сливают серную кислоту. После этого промывают сольвентнафту несколько раз водой, а затем переносят в колбу Вюрца и перегоняют при  $150-210^{\circ}\text{C}$ , — выход 150 г.

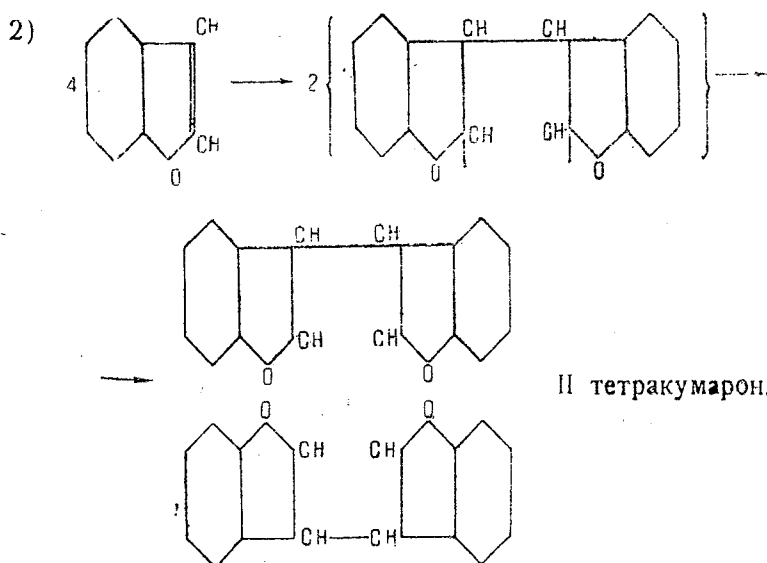
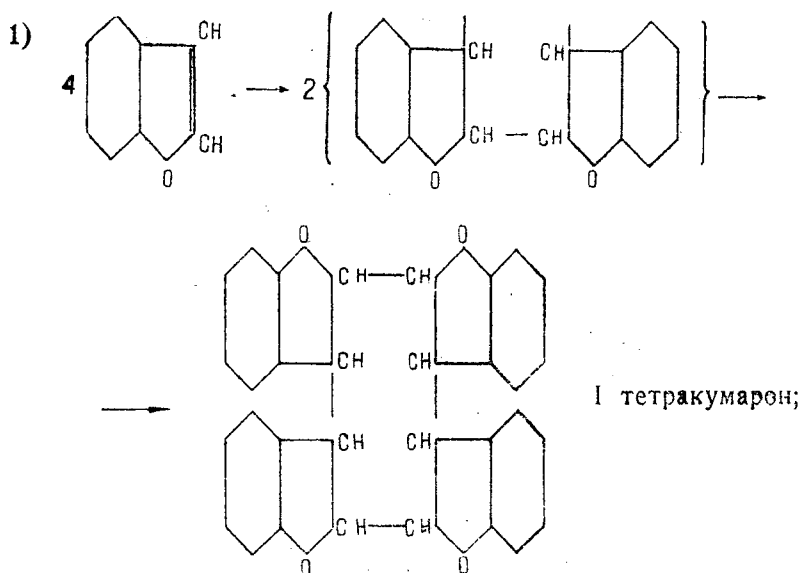
Полимеризация сольвентнафты в смолу производится так: в колбу вместимостью в  $500\text{ см}^3$  помещают 100 г очищенной сольвентнафты и ставят колбу в холодную водяную баню. Затем прибавляют небольшими порциями 4 г хлористого алюминия.

Происходит бурная реакция полимеризации с выделением тепла, которая оканчивается через 45—60 минут. Конец реакции полимеризации узнается по отсутствию повышения температуры смеси (термометр в реакционной смеси) при прибавлении новых порций хлористого алюминия. После этого продукт полимеризации промывается сначала слабым раствором щелочи, а затем водой до тех пор, пока масса не будет давать нейтральную реакцию (проба лакмусовой бумажкой). Нейтральную смолу переносят в колбу Вюрца и постепенно нагревают на асбестовой сетке или песчаной бане до  $240^{\circ}\text{C}$ . При этой температуре отгоняются все летучие составные части смолы: кумарон, инден и т. д. После отгона летучих частей смолу выливают на лист железа и дают охладиться. Получается твердая смола темно-коричневого цвета с температурой каллепадения по Уббеллоде около  $80^{\circ}\text{C}$ . Эта смола хорошо растворима в ацетоне, бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях. Выход около 60 г.

Пояснение. Одного какого-либо мнения относительно механизма полимеризации кумароновых смол не существует. Целый ряд исследователей: Кремер, Шпилькер<sup>1</sup>, Штермер<sup>2</sup> и другие склонны считать, что при действии кислых веществ на кумарон и инден (сольвентнафту) реакция идет следующим образом: вначале две молекулы кумарона соединяются вместе, остающиеся две свободные связи насыщаются другой такой же двойной молекулой и образуют таким

<sup>1</sup> См. список литературы в конце книги.

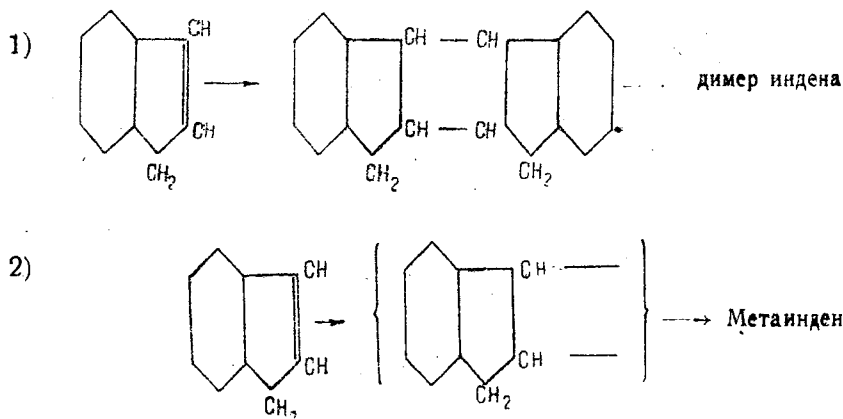
образом тетракумарон (паракумарон). Но вследствие строения кумарона реакция может идти в двух направлениях с образованием двух изомерных тетракумаронов I и II. Схематически это можно выразить следующим образом:



Склонность полимеризации у индена больше, чем у кумарона. При действии кислых веществ он образует более крупные молекулы с молекулярным весом 1850—2500<sup>3</sup>. Это отвечает метиндену, уплотненному от 19 до 22 раз. Если исключить действие кислорода инден,

как и кумарон, вероятно в начале реакции образует димеры индена, которые уплотняются в метаинден, а также не исключена возможность образования метаиндена непосредственно из индена.

Схематически процесс полимеризации индена в смолу можно представить следующим образом:



Согласно указанным соображениям кумароновая смола представляет собой главным образом смесь тетракумарона и метаинденов в различной степени полимеризации.

## б) Прочие полимеризационные смолы. Смола из акролеина и едкого натра

1. Акролеина свежеперегнанного—250 г. 2. 10-процентного водного раствора едкого натра—50 г.

(Все операции производятся под тягой).

250 г акролеина помещают в круглодонную колбу вместимостью в 100 см<sup>3</sup>. Туда же приливают 100 г дистиллированной воды и 50 г раствора едкого натра. Содержимое колбы энергично взбалтывают, затем колбу ставят на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и через него пускают холодную воду. Как только прибор готов, начинают нагревать водяную баню, постепенно повышая температуру ее до кипения в ней воды. После 2—3 часов нагревания происходит помутнение жидкости и начинает выпадать от белого до слабокоричневого цвета аморфный порошок. Нагревание прекращают, когда запах акролеина совершенно исчезает или будет чрезвычайно слабым. Для отделения аморфного смолистого вещества смесь переносят в воронку Бюхнера с приготовленным заранее фильтром из фильтрованной бумаги и фильтруют под давлением. После этого смесь промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (проба на лакмусовую бумажку) и сушат в вакууме при 25—30° С. Получается почти бесцветная прозрачная смола, плавкая, растворимая в спирте, эфире и других органических растворителях. Выход достигает 180 г.

Акролеин готовится следующим образом: 100 г обезвоженного порошкообразного кислого сернокислого калия, 20 г обезвоженного порошкообразного среднего сернокислого натра и 60 г глице-

рина 28° Вё тщательно смешивают в стеклянной круглодонной колбе емкостью в 1 л. В корковой пробке колбы имеется три отверстия: одно для ввода глицерина через капельную воронку, другое для термометра и третье для наклонного холодильника. Другой конец холодильника находится в соединении с большой двугорлой банкой. Банка в свою очередь соединяется с другим наклонным холодильником, второй конец которого соединен с другой двугорлой склянкой — приемником акролеина. Через второе горло последней проходит обратный холодильник, закрытый сверху хлоркальцевой трубкой. В первом холодильнике циркулирует вода, нагретая до 40—50° С, а во втором — более холодная, примерно в 17—20° С.

Смесь в круглодонной колбе нагревается на воздушной или масляной бане при температуре 195° С, которая поддерживается в течение всего опыта. Температура в обоих холодильниках и в средней двугорлой банке регулируется с таким расчетом, чтобы в нее входила смесь из сконденсированной воды и газообразного акролеина, а выходил из банки преимущественно один газообразный акролеин, т. е. банку держат при 60—80° С. Во второй двугорлой склянке — приемнике — собирается жидкость, в которой заметны два слоя: нижний, представляющий собой воду, насыщенную акролеином, и верхний подвижной желто-зеленого цвета — акролеин, насыщенный водой. Когда в круглодонной колбе остается мало глицерина, туда вводят глицерин небольшими порциями, чтобы не ослаблять отгонки акролеина. Приведенного выше количества катализатора обычно хватает на превращение 500 г глицерина в акролеин. Акролеин из приемника вторично перегоняется с высоким дефлегматором и сразу же после этого употребляется для приготовления смолы. Выход — 65%.

## 2. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ СМОЛЫ

### а) Глипталевые смолы

#### 1. Смолы из фталевого ангидрида и глицерина

1. Фталевого ангидрида 111 г.

2. Глицерина химически чистого 28° Вё 46 г.

Способ приготовления смолы распадается на две части: 1) получение плавкой и растворимой смолы и 2) перевод смолы в неплавкое и нерастворимое состояние.

Получение плавкой и растворимой смолы. В стеклянный стаканчик вместимостью в 250 см<sup>3</sup> помещают 111 г фталевого ангидрида и 46 г глицерина. Стаканчик ставят на асбестовую сетку и смесь нагревают до 150° С, при энергичном размешивании стеклянной палочкой (термометр погружен в смесь). В начале нагревания — неоднородная смесь, постепенно начинает превращаться в однородную массу, а через 1½—2 часа от начала прогревания масса имеет вид густого некристаллизующего сиропа, вязкого в холодном состоянии. По мере дальнейшего нагревания через 4—5 часов сиропобразная масса превращается в твердую смолу. Нагревание прекращают, когда смола достигает границы желатинизации (перехода в нерастворимое состояние, стадию В).

Момент окончания реакции определяют следующим образом: после 5-часового нагревания смеси берут из стаканчика через каждые 10—15 минут стеклянной палочкой небольшие пробы смолы и растворяют их в пробирках—в холодном ацетоне. Как только проба смолы начнет плохо растворяться в холодном ацетоне (это обычно наступает через 6—7 часов от начала реакции), сразу же прекращают нагревание, смолу в горячем состоянии выливают на жестяной лист и дают охладиться. Получается твердая, бесцветная, прозрачная, стеклообразная смола, растворимая в ацетоне, спиртобензольной смеси и других органических растворителях. Смола имеет температуру каплепадения по Уббеллоде 70—80° С. Выход—112 г.

Перевод смолы в неплавкое и нерастворимое состояние. Смолу, приготовленную указанным выше способом, помещают в фарфоровую чашку диаметром в 5—6 см и ставят в термостат при 150° С, где держат до тех пор, пока она не потеряет свойство растворимости и плавкости. После 4—5-часового нагревания в термостате наступает стадия желатинизации, т. е. переход смолы в стадию В. Смола при этом сильно пенится и делается при температуре 150° С чрезвычайно вязкой. В этой стадии смола не растворяется и не плавится, но уже размягчается при нагревании. Если смолу прогревать еще в течение 5—6 часов, то она теряет свойство размягчаться и превращается в стадию С. В стадии С смола чрезвычайно твердая и не размягчается при нагревании. Выход получается около 104 г.

## 2. Смола из фталевого ангидрида и глицерина в присутствии кислого сернокислого калия

1. Фталевого ангидрида—98,6 г.
2. Глицерина химического чистого 28° Вё—61,3 г.
3. Кислого сернокислого калия—2,4 г.

В стаканчик вместимостью в 300 см<sup>3</sup> помещают 98,6 г фталевого ангидрида, 61,3 г глицерина (1 эквивалент фталевого ангидрида на 1 эквивалент глицерина) и смесь, энергично помешивая, нагревают на песчаной бане, постепенно доводя температуру до 150° С (термометр погружен в смесь). Как только температура смеси достигнет 150° С, при энергичном помешивании вводят 2,4 г кислого сернокислого калия в качестве катализатора. Затем температуру смеси медленно повышают до 180° С и поддерживают в таком положении до конца опыта. Через 15—20 минут от начала нагревания смесь превращается в гомогенную массу, которая в горячем состоянии имеет вид густого сиропа, а в холодном состоянии представляет собой клейкую массу. По мере дальнейшего нагревания сироп постепенно загустевает и превращается в смолу, затвердевающую при охлаждении.

После 1½ — 2-часового нагревания смола в стаканчике сильно пенится, делается чрезвычайно вязкой и быстро загустевает, теряя при этом способность растворимости и плавкости. Для того чтобы предупредить переход смолы в неплавкое и нерастворимое состояние, немедленно, как только смола начнет сильно пениться, прекращают нагревание и смолу в горячем состоянии быстро выливают из стаканчика на лист жести и дают охладиться. Получается почти бесцветная прозрачная

смола, трудно растворимая в ацетоне, спиртобензольной смеси и т. д. Выход—около 102 г.

Смолу переводят в неплавкое и нерастворимое состояние прогреванием при  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 3—4 часов (см. получение смолы из фталевого ангидрида и глицерина).

### 3. Смола из фталевого ангидрида, глицерина и парафиновых кислот

1. Фталевого ангидрида—47 г.
2. Глицерина химически чистого  $28^{\circ}\text{Bé}$ —25 г.
3. Смесь парафиновых кислот с кислотным числом 141,8—38 г.

В стаканчик вместимостью в  $250\text{ см}^3$  помещают смесь из 47 г фталевого ангидрида, 25 г глицерина и 38 г парафиновых кислот. Стаканчик ставят на песчаную баню и при энергичном помешивании стеклянной палочкой нагревают смесь при  $170$ — $180^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов (термометр погружен в смесь). Потом температуру постепенно повышают до  $200^{\circ}\text{C}$  и прогревают смесь в течение 3 часов. После этого температуру снова повышают до  $230$ — $240^{\circ}\text{C}$  и нагревают содержимое в стаканчике до тех пор, пока смола не достигнет границы желатинизации (т. е. границы перехода смолы в нерастворимое состояние). Конец реакции определяют следующим образом: берут через каждые 5—10 минут небольшие пробы смолы стеклянной палочкой, растворяют их в холодном ацетоне или в спиртобензольной смеси. Как только взятая проба перестанет полностью растворяться, нагревание прекращают, и смолу в горячем состоянии выливают из стаканчика на лист жести и дают охлаждаться. Получается чрезвычайно эластичная коричневого цвета смола, трудно растворимая в спиртобензольной смеси или ацетоне, с температурой каплепадения по Уббелоду в  $60$ — $70^{\circ}\text{C}$ . Выход—70 г. Смолу переводят в неплавкое и нерастворимое состояние так же, как и при получении смолы из фталевого ангидрида и глицерина, но температуру термостата поддерживают при  $230$ — $240^{\circ}\text{C}$ .

### 4. Смола из фталевого ангидрида, глицерина и касторового масла

1. Фталевого ангидрида—45 г.
2. Глицерина химически чистого—30 г.
3. Касторового масла—25 г.

Смесь из 45 г фталевого ангидрида, 30 г глицерина и 25 г касторового масла помещают в стаканчик вместимостью в  $250\text{ см}^3$ . Стаканчик ставят на асбестовую сетку, и смесь нагревают 1 час при  $150^{\circ}\text{C}$ , энергично размешивая стеклянной палочкой (термометр погружен в массу). При этом содержимое стаканчика имеет два слоя: верхний слой—касторовое масло и нижний слой—смесь глицерина и фталевого ангидрида. Для получения однородной массы повышают температуру до  $180$ — $190^{\circ}\text{C}$ , и нагревают смесь, все время помешивая, до тех пор, пока не будет происходить разделение слоев в стаканчике. Это обычно наступает через 3—4 часа от начала реакции. Затем снова повышают температуру до  $210$ — $220^{\circ}\text{C}$  и поддерживают ее до конца опыта. Конец реакции определяют следующим образом: из стаканчика берут стеклянной палочкой небольшие пробы смолы, погружают их в пробирку и наблюдают растворимость пробы

смолы в холодном ацетоне. Как только проба смолы начнет плохо растворяться в ацетоне, сразу же прекращают нагревание, а смолу в горячем состоянии выливают из стаканчика на лист жести и дают охладиться. Получается светлокорицевого цвета плавкая прозрачная и эластичная смола, растворимая в ацетоне, спиртобензольной смеси и т. д. Выход—102 г.

Перевод в неплавкое и нерастворимое состояние смолы производится нагреванием в термостате при 220° С, так же, как и при получении смолы из фталевого ангидрида и глицерина.

#### Б. Смола из фталевого ангидрида, пептаэритрита и льняных кислот

1. Фталевого ангидрида химически чистого—53,6 г.

2. Пептаэритрита химически чистого—37 г.

3. Льняных кислот—50 г.

Смесь в 53,6 г фталевого ангидрида, 37 г пептаэритрита и 50 г льняных кислот нагревают в открытом стакане на асбестовой сетке в течение двух часов при 180° С. В это время смесь превращается в однородную массу—некристаллизующийся сироп. Как только получится однородная масса, температуру постепенно повышают до 220° С и нагревают содержимое колбы при этой температуре в течение 3 часов. Затем снова повышают температуру до 265° и поддерживают ее до конца опыта. Некристаллизующаяся сиропообразная масса при нагревании постепенно превращается в твердую смолу.

Конец реакции определяют следующим образом: берут небольшие пробы смолы и испытывают их на растворимость в ацетоне. Когда проба смолы, погруженная в пробирку с холодным ацетоном, будет плохо растворяться (это обычно наступает через 7 часов от начала реакции), нагревание прекращают, смолу в горячем состоянии выливают на жестяной лист и дают охладиться. Получается плавкая светлокорицевого цвета твердая смола, растворимая в ацетоне, спиртобензольной смеси и других органических растворителях. Выход достигает 104 г.

Для перевода смолы в нерастворимое и неплавкое состояние необходимо дополнительное прогревание в течение 1—2 часов при 265° С—до получения стадии В, а до получения конечной стадии С—в течение 4—5 часов (см. переводение в неплавкое и нерастворимое состояние смолы из фталевого ангидрида и глицерина).

Пояснения. При конденсации двух основных кислот или их ангидридов с многовалентными спиртами, содержащими больше двух гидроксильных групп, получаются смолы, которые при нагревании переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Несмотря на целый ряд исследований химический процесс образования смол еще недостаточно выяснен. По новейшим исследованиям глифталевая смола образуется благодаря этерификации гидроксильных групп спиртов карбоксильными группами кислот с выделением воды. В начале реакции при взаимодействии фталевого ангидрида с глицерином образуются моноэфиры глицерина, притом сначала этерифицируются  $\alpha$ -ОН группы, а затем  $\beta$ -ОН группы. Noel<sup>3</sup> нагревал при 140—160° С эквимолекулярные количества фталевого ангидрида и глицерина (3 молекулы фталевого ангидрида на 2 моле-

кулы глицерина), при этом после часового прогревания получал сиропообразную массу с кислотным числом 267, которая представляла собой смесь моноэфиров однокислотных с двухкислотными диглицери-

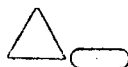
нами. Если обозначить двусосновные кислоты



трехвалентный спирт (глицерин) —



$\alpha$  — моноэфирглицерина —

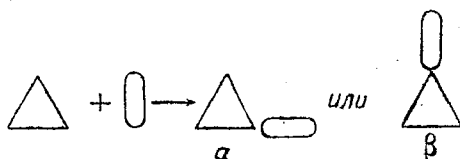


$\beta$  — моноэфирглицерина

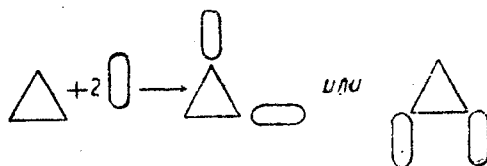


то первоначальная схема химического процесса образования сиропообразной массы из фталевого ангидрида и глицерина может быть выражена следующим образом:

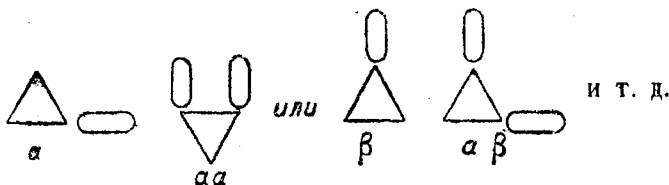
1)



2)

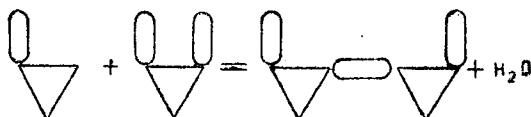


Таким образом первоначальный продукт конденсации представляет собой смесь начальных эфиров конденсации.



При дальнейшей реакции кислотное число смеси сильно уменьшается вследствие того, что реакция идет в направлении дальнейшей этерификации с образованием более сложных эфиров за счет уменьшения числа гидроксильных и карбоксильных групп. По Нбuel состоянию образования аморфного вещества или начального смолообраз-

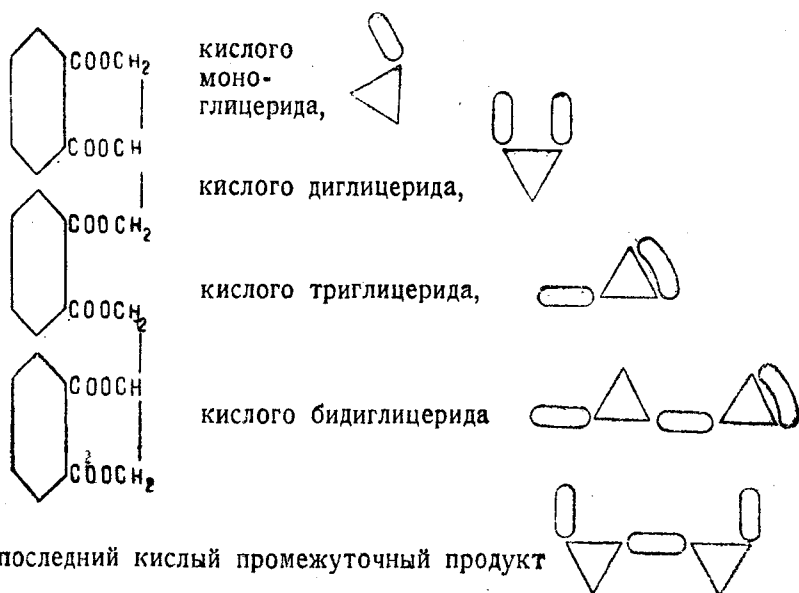
ного продукта соответствует образование смеси относительно низкомолекулярных, более сложных эфиров по следующей схеме:



Аморфный характер вещества, несмотря на низкомолекулярные продукты, обуславливается наличием в смеси большого количества стереоизомеров, из которых возможны следующие:

*αα, αα; αβ, αα; βα, αα; αβ, αβ; βα, αβ; αβ, βα.*

При дальнейшем нагревании кислоты числа смолы сильно уменьшаются, и при достижении кислотного числа, равного 39, смола имеет пограничное состояние, т. е. находится на границе желатинизации. По исследованиям Нёуе в этой стадии смола состоит из 52 процентов нейтральных эфиров (простейший из них битриглицерин) и 35—40% различных кислых промежуточных продуктов, как-то:



и нейтральный промежуточный продукт.

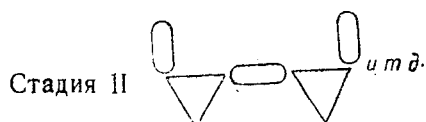
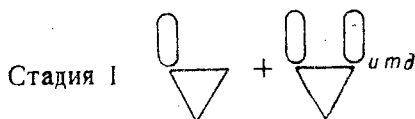
Кроме того смола содержит свободного фталевого ангидрида и воды от 1 до 2%.

Необходимо заметить, что кислые промежуточные продукты являются сальватирующими веществами для дитриглицерина, который, несмотря на свой небольшой молекулярный вес, имеет высокие коллоидальные свойства. По мере того, как начинают уменьшаться в сфере реакции кислые промежуточные продукты и при образовании 50—

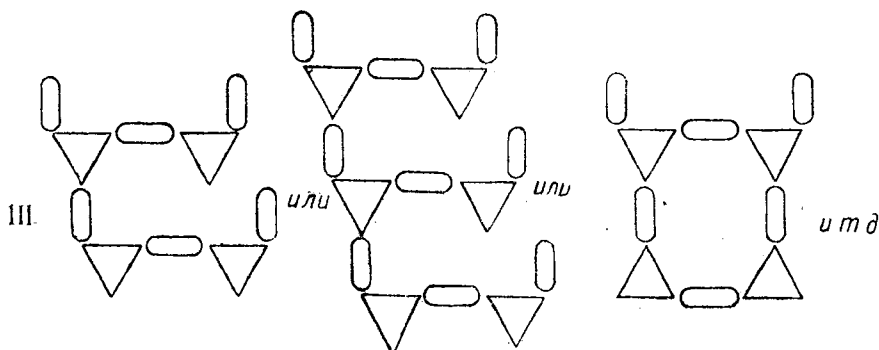
60-процентных нейтральных эфиров наступает коагуляция. Смола желатинизируется, переходя в неплавкое и нерастворимое состояние.

Весь процесс образования глипталевой смолы из фталевого ангидрида и глицерина по Hбuel схематически можно представить следующим образом:

стадия 0;—3 молекулы фталиевого ангидрида с 2 молекулами глицерина



Из этих стадий можно вывести другие более сложные, так как этерификация может идти и дальше, в результате чего получается продукт циклического характера следующим образом:



Во всех случаях переход смолы в неплавкое и нерастворимое состояние тесно связан с процессом этерификации. Даже при достижении неплавкой формы этерификация при дальнейшем нагревании продолжается. Это видно из того, что полимеризованная продолжительное время смола набухает в ацетоне и фракция, извлеченная ацетоном, имеет свободные карбоксильные группы, но если еще дополнительно прогреть смолу, то набухаемость в ацетоне уменьшается и количество извлекаемой ацетоном смолы уменьшается. Смола для полной полимеризации требует чрезвычайно продолжительного нагревания. Теория Hбuel не объясняет все возможные отклонения, которые имеют место при получении глипталевых смол, но она больше других теорий согласуется с результатами опыта.

## 6. Смола из фталевого ангидрида и гликоля

1. Фталевого ангидрида химически чистого—148 г.

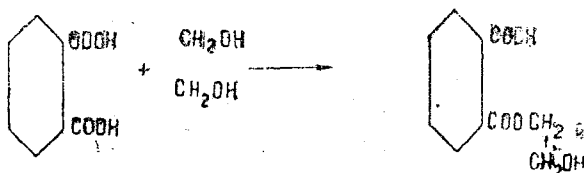
2. Гликоля химически чистого—62 г.

В стеклянный стакан вместимостью в 250 см<sup>3</sup> помещают 148 г фталевого ангидрида и 62 г гликоля. Стакан ставят на асбестовую сетку и нагревают смесь до 130° С, помешивая стеклянной палочкой (термометр погружен в смесь). Повышения температуры в начале реакции выше 130° С необходимо избегать, так как увеличиваются потери фталевого ангидрида. Фталевый ангидрид во время реакции возгоняется в виде белых кристаллов, которые конденсируются на холодных частях стакана. Через 1—1½ часа от начала нагревания смесь делается совершенно однородной и превращается в клейкий некристаллизирующийся сироп. Как только образуется некристаллизирующийся сироп, температуру смеси повышают до 150° С и поддерживают ее до конца опыта. Сиропообразная масса по мере дальнейшего нагревания начинает постепенно превращаться в смолу, которая при охлаждении твердеет. Нагревание прекращается через 6 часов от начала реакции.

Конец реакции определяется следующим образом: примерно за час до конца реакции через небольшие промежутки времени берут стеклянной палочкой пробы смолы на лист жести, охлаждают и смотрят, когда взятая проба будет твердая в холодном состоянии. Этот момент и принимают за конец реакции. Тогда нагревание прекращают, смолу в горячем состоянии выливают на жестяной лист и дают ей охладиться. Получается твердая светлая стеклообразная смола, хорошо растворимая в ацетоне, спирте, спиртобензольной смеси и в других органических растворителях. Смола плавится по Уббеллоде между 60—80° С. Выход получается в 145 г.

Пояснения. Глифталевые смолы, не переходящие в неплавкое и нерастворимое состояние, образуются при конденсации алифатических спиртов, содержащих не более двух гидроксильных групп с двухосновными кислотами и их ангидридами.

При получении смолы из эквивалентных количеств гликоля и фталевой кислоты в начале реакции образуется моноэфир гликоля по следующему уравнению:



При дальнейшем нагревании моноэфиров образуется смолообразный продукт с кислотным числом 11,2 и температурой плавления 55—60° С.

Следует обратить внимание на следующее обстоятельство, что дальнейшая реакция образования смолы из гликоля и фталевой кислоты идет не только в направлении образования нейтрального эфира,

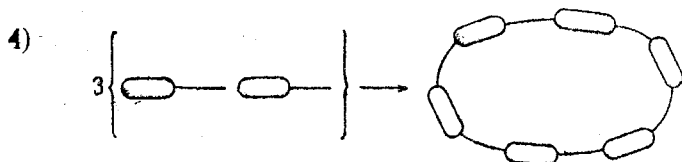
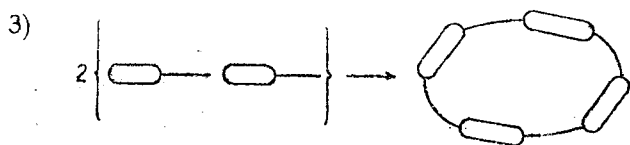
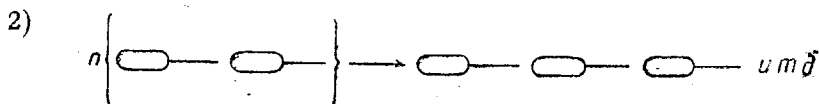
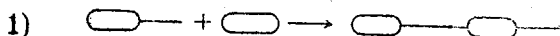
имеется отклонение от этого направления, которое согласно исследованиям Нёбел<sup>4</sup> увеличивается, когда половина свободных гидроксильных групп уже этерифицирована. Таким образом реакция образования смолы идет в направлении образования смеси кислых и нейтральных эфиров гликоля различной степени сложности. Если обозначить

двуосновную фталевую кислоту ,

двухвалентный спирт (гликоль) ,

моноэфир гликоля ,

тогда схематически процесс образования смолы из фталевой кислоты и гликоля по Нёбел можно представить следующим образом:



Таким образом смола из гликоля и фталевого ангидрида представляет собой смесь кислых нейтральных эфиров с открытой и замкнутой цепью строения.

## 6) Аминоформальдегидные смолы

### Смола из анилина и формальдегида

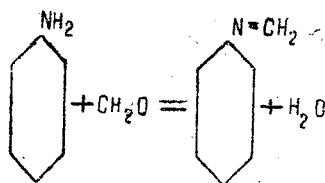
1. Свежеперегнанного анилина 93 г.
2. Формалина 35-процентного 91 г.
3. Уксусной кислоты 80-процентной 15 г.

В широкогорлую банку с притертой пробкой вместимостью в 500 см помещают 93 г анилина 91 г 35-процентного водяного раствора формальдегида (молекула анилина на 1 молекул формальдегида). Смесь взбалтывают при помощи интенсивного стряхивания руками или на болтушке при комнатной температуре в течение 2—3 часов.

Так как реакция концентрации формальдегида с анилином идет с сильным разогреванием, взбалтывание от времени до времени прекращают, опускают термометр в содержимое банки и измеряют температуру. Если температура в банке поднимается выше  $50^{\circ}\text{C}$ , смесь охлаждают, для чего банку опускают в холодную воду и держат до тех пор, пока температура не понизится до  $40^{\circ}\text{C}$ . После этого содержимое банки снова взбалтывают. В процессе реакции жидкая смесь начинает менять свою консистенцию, и вся масса превращается в белый аморфный порошок. Как только образуется порошок, взбалтывание прекращают и порошок из банки переносят в фарфоровую чашку, промывают при помощи диконтации несколько раз водой и метиловым спиртом или спиртом и эфиром. Затем порошок отжимают на пористой глиняной тарелке и сушат при комнатной температуре в течение 2—3 часов.

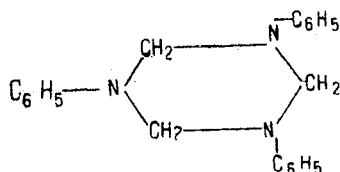
Для превращения полученного ангидроформальдегиданилина в смолу его переносят в стаканчик емкостью в  $250\text{ см}^3$  и к еще влажному порошку прибавляют  $15\text{ см}^3$  уксусной кислоты. Для начала реакции, на асбестовой сетке слегка подогревают содержимое стаканчика, постепенно повышая температуру смеси до  $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ . Реакция превращения ангидроформальдегиданилина в смолу экзотермична, следовательно в начале реакции нужно нагревать медленно, чтобы избежать сильного вспенивания массы. Через 10—20 минут от начала нагревания смесь начинает сплавляться в смолу, принимая желтый или оранжевый цвет. После сплавления смолы делается совершенно прозрачной, но недостаточно твердой. Для увеличения твердости и повышения температуры плавления смолы ее дополнительно прогревают при той же температуре в течение 2—3 часов. Затем анилинформальдегидную смолу выливают в горячем состоянии на лист жести и охлаждают. Получается твердая, желтовато-оранжевого цвета смола, которая плавится при  $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$  и хорошо растворяется в спиртобензольной смеси. Выход бывает 90 г.

**Пояснение.** При взаимодействии ароматических аминов с формальдегидом в процессе образования смолы были выделены в качестве промежуточных продуктов различные вещества. (Из работ Miller, Ploche, Hafer<sup>5</sup>, Tolens<sup>6</sup>, Protezzi<sup>7</sup>). Известно, что если конденсацию эвимолекулярных количеств анилина и 41% формальдегида вести при охлаждении, то получается в качестве главного продукта реакции ангидроформальдегиданилин по уравнению:



Это вещество имеет вид мелкого белого кристаллического порошка, легко растворимого в бензоле и хлороформе с температурой плавления

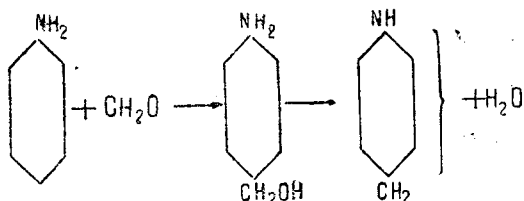
ния в 143° С. По Толенсу и Велингтону<sup>8</sup> ангидроформальдегиданилин имеет утроенный молекулярный вес и следующее строение:



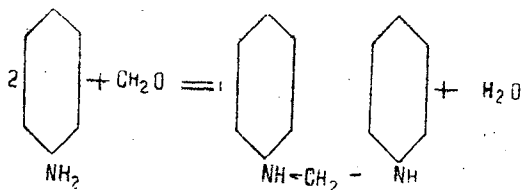
В качестве побочного продукта при этой реакции образуется так же небольшое количество метиленаанилина ( $\text{CH}_2=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) с неопределенно большим молекулярным весом и с температурой плавления в 200° С.

Если увеличить количественное соотношение в сторону анилина, направление реакции изменяется Eibner<sup>9</sup> при конденсации двух молекул анилина с 1 молекулой формальдегида удалось в качестве главного промежуточного продукта выделить метилен анилин и только в небольших количествах при этом образуется ангидроформанилин.

При конденсации эквимолекулярных количеств анилина и формальдегида в присутствии кислых катализаторов, как например минеральных кислот и их кислых солей, то в качестве промежуточного продукта реакции образуется ангидро-4-аминобензиловый спирт, который не был выделен в чистом виде, но были выделены его полимеры в стадиях ангидризации (см. формулу).



При избытке формальдегида, как показали работы Райкова, реакция идет в направлении образования аморфного вещества с формулой  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , строение которого не изучено. В присутствии щелочных катализаторов реакция конденсации анилина с формальдегидом идет в направлении образования метилендианилина<sup>6</sup> с температурой плавления 65—67°С по уравнению.



Из приведенных примеров видно, что реакция конденсации между анилином и формальдегидом может протекать в различных направлениях. Это зависит от количественного соотношения реагирующих

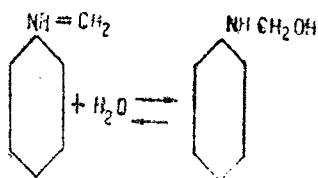
компонентов, характера применяемого катализатора, кислого или щелочного, и температуры реакции.

Смолы аминокформальдегидной группы получают обычно в присутствии кислых веществ. Даже в том случае, когда не вводят кислоты в качестве катализатора, реакция протекает все же в слабокислой среде, так как муравьиная кислота всегда присутствует в торговом формалине.

Следовательно применительно к условиям реакции в кислой среде, принимая во внимание гипотезу Штаудингера<sup>11</sup> о строении высокомолекулярных аморфных веществ, как-то: полиоксиметилена, полистирола, каучука, полиэтиленгликоля, целлюлозы и т. д., можно полагать, что аминокформальдегидные смолы так же, как и другие продукты конденсации, например фенольноформальдегидные конденсаты, имеют строение цепеобразных структур.

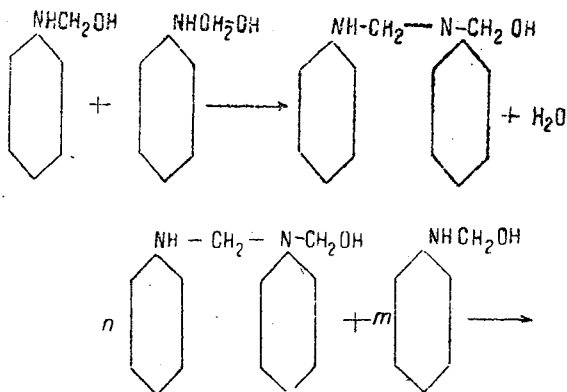
Процесс сцепления промежуточных продуктов в более сложные молекулы можно объяснить на основании гипотезы Корозерса. „О полиинтروмолекулярной конденсации“.

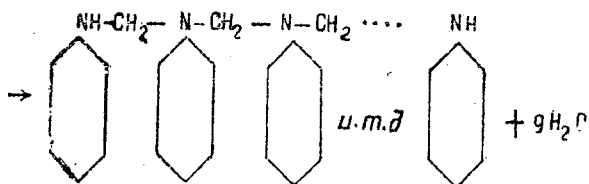
Промежуточные продукты конденсации, как например ангидроформальдегиданилин при действии на него кислоты и воды склонен образовывать аминспирты по следующему уравнению:



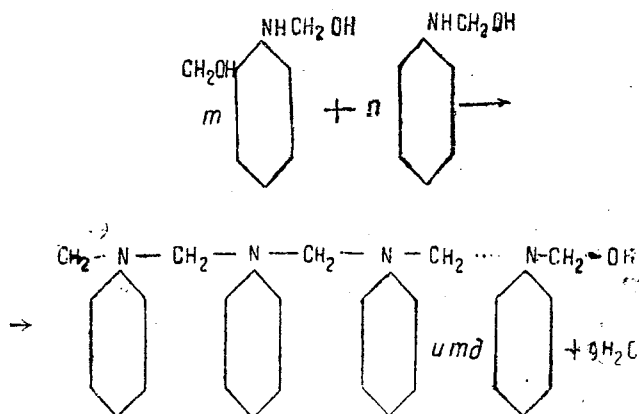
Затем молекулы аминок-N-карбинала могут соединяться между собою с выделением воды. Последние присоединяются к другим молекулам образовавшихся аминок-N-карбинолей или образовавшиеся соединения присоединяются к сцепившимся ранее молекулам, образуя таким образом более сложные цепи с различным числом членов в цепи.

При избытке анилина реакцию образования аминокформальдегидной смолы можно схематически изобразить следующим образом:





При избытке формальдегида:



Наряду с этим основным направлением образования аминформальдегидной смолы не исключена возможность и других направлений в реакции между анилином и формальдегином, как видно из промежуточных продуктов, выделенных в процессе получения смол.

Следовательно к этим типам в собственном смысле смол могут быть применены и другие соединения, получающиеся во время конденсации, как например промежуточные продукты, среди которых возможны следующие: ангидроформальдегиданалин, аминспирты и т. д. <sup>12</sup>.

Смесь этих продуктов и представляет собой те твердые аморфные вещества, которые называются аминформальдегидными смолами.

## в) Аминформальдегидные смолы

### 1. Смолы из мочевины, тиомочевины и формальдегида

1. Мочевины химически чистой 60 г.
2. Формалина 30-процентного 200 г.
3. Тиомочевины химически чистой 12 г.
4. 10-процентного раствора едкого натра 0,2 г.
5. 10-процентной муравьиной кислоты 0,6 г.

В круглодонной колбе вместимостью в 500 см<sup>3</sup> растворяют 60 г мочевины в 200 г нейтрального формалина (формалин нейтрализует 0,2 г 10-процентного раствора едкого натра). Колбу ставят на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и нагревают 30 минут. Затем к смеси прибавляют 0,6 г муравьиной кислоты и 12 г тиомочевины

для связывания свободного формальдегида и снова нагревают в течение 1— $\frac{1}{2}$  часов. После этого колбу снимают и содержимое ее в горячем состоянии разливают в плоские чашки или на лист жести с загнутыми краями (наливать лучше тонким слоем). Затем разлитую массу ставят в вакуум-сушилку и при температуре не выше 40° С обезвоживают смолу до тех пор, пока она не будет содержать влаги. Если смола имеет запах формальдегида, его необходимо удалить. Для этого сухую смолу растирают в порошок и промывают на фильтре, сначала 0,1-процентным раствором аммиака, а затем дистиллированной водой до тех пор, пока порошок не перестанет иметь запаха формальдегида. Порошок промывают осторожно, отжимают фильтровальной бумагой или на глиняной тарелке и снова сушат при тех же условиях. Получается белая твердая смола, имеющая при сплавлении вид прозрачного стекла. Если порошок смолы нагревать при 70—80° С в течение продолжительного времени, то смола переходит в нерастворимое состояние. Выход доходит до 78 г.

## 2. Смола из мочевины и формальдегида

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 1. Мочевины                 | 100 г. |
| 2. Формалина 40-процентного | 225 г. |
| 3. Аммиака 25-процентного   | 8 г.   |
| 4. Уксуснокислого натра     | 10 г.  |
| 5. Хлористого натрия        | 5 г.   |

В круглодонную колбу вместимостью в 1 000 см<sup>3</sup> помещают 90 г мочевины, 225 г формалина и 8 г аммиака. Колбу ставят на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и кипятят смесь до тех пор, пока не получится прозрачная однородная жидкость. Это наступает через 4—5 часов. После этого во избежание преждевременного сгущения жидкости в колбу прибавляют 10 г уксуснокислого натра. Сиропообразную жидкость переносят в колбу Кляйзена и отгоняют почти всю воду под вакуумом при температуре 50—60° С. Затем в оставшийся сироп вводят еще 10 г мочевины (для связывания формалина и усреднения реакции) и вновь отгоняют остатки воды, до получения густой массы. После чего к горячей массе прибавляют 5 г хлористого натра и все выливают в жестяную форму со смолой которую помещают в термостат с температурой в 90—100°С и нагревают до получения прозрачной твердой массы.

Получается бесцветная прозрачная смола, неплавкая, но размягчающая при нагревании. Выход получается в 103 г.

## 3. Смола из мочевины и формальдегида (другой вариант)

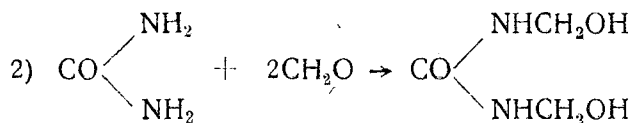
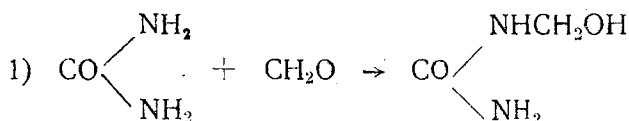
|                                         |        |
|-----------------------------------------|--------|
| 1. Мочевины                             | 175 г. |
| 2. Формалина 37,5-процентного           | 400 г. |
| 3. Муравьиной кислоты концентрированной | 0,2 г. |
| 4. 10-процентного раствора едкого натра | 2 г.   |

В круглодонную колбу вместимостью в 1 л помещают 150 г мочевины и 400 г нейтрального формальдегида.

Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей бане в течение 12—20 минут. Потом в колбу вводят небольшими порциями смесь 0,2 г муравьиной кислоты и 25 г мочевины для связывания не вошедшего в реакцию свободного формальдегида и снова нагревают на водяной бане в течение двух часов. Затем колбу снимают и прибавляют 2 г 10-процентного раствора едкого натра и смесь охлаждают при комнатной температуре.

Вязкий раствор смолы разливают тонким слоем на лист жести который помещают в термостат при 40—50 °C, и дают воде испариться. Когда вода из смолы будет полностью удалена, что наступает через 3—4 часа, смолу снимают с жестяного листа, получается твердая полупрозрачная, похожая на молочное стекло масса не растворимая в обычных органических растворителях, но размягчающаяся при нагревании. Выход доходит до 285 г.

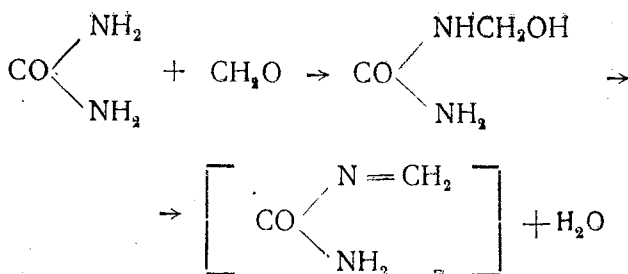
Пояснения. При действии формальдегида на мочевины реакция конденсации зависит от количественных соотношений реагирующих компонентов и присутствия кислого или щелочного катализатора. Если на одну молекулу мочевины действовать одной молекулой формальдегида в присутствии гидроокиси бария в качестве катализатора, то реакция идет в направлении образования метилолмочевины. Диксону удалось среди промежуточных продуктов выделить два вещества, производных мочевины: метилолмочевину и диметилмочевину. Оба продукта детально были изучены Ейнгорном и Гамбургером<sup>13</sup>, которые определили для метилолмочевины точку плавления 111° C и для диметилмочевины 126° C.



Другие производные мочевины, три-и-тетраметилмочевина, не были выделены в чистом виде при всяких попытках индивидуализации обычными путями, которыми располагает лабораторная практика (выпаривание, сушение и т. д.). Они разлагаются, отщепляют воду или формальдегид и дают обратно моно-и диметилмочевину, или конденсируются в сложные молекулы, образуя смолы.

Если вести реакцию в кислом растворе, то основным промежуточным продуктом образуется полимер метилмочевина, который представляет собой трудно растворимый в воде порошок, легко разлагающийся при нагревании<sup>14</sup>.

Химическую схему образования полимера метилмочевины можно представить следующим образом:



При дальнейшей конденсации, в зависимости от условий реакции температуры, характера катализатора и т. д., получают аморфные тела с различными молекулярными весами. Так например диметилोल мочевины при нагревании отщепляет воду и формальдегид превращается в аморфное тело состава  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_8$ , которое разлагается при  $260^\circ\text{C}$ .

В этих же условиях моно- и диметилोल мочевины образует аморфное тело состава  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ .

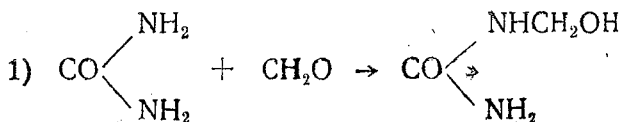
Из продуктов, образующихся при кипячении водных растворов одной молекулы мочевины и одной молекулы формальдегида выделено аморфное тело состава  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_{10}\text{O}_5$ , которое, судя по составу, получается из 5 молекул мочевины и 7 молекул формальдегида<sup>15</sup>.

Если при тех же условиях реакции количественные соотношения исходных веществ взяты из расчета одной молекулы мочевины на две молекулы формальдегида, то получается аморфное тело состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_5$ , что отвечает реакции между 7 молекулами формальдегида и тремя молекулами мочевины.

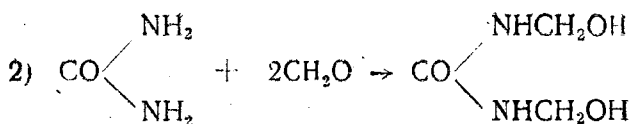
При соотношении исходных веществ одной молекулы мочевины на 4 молекулы формальдегида образуется аморфное вещество состава  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7$ <sup>16</sup>. Это отвечает реакции между двумя молекулами формальдегида и тремя молекулами мочевины.

Относительно того, каким образом в этих смолах связываются между собой молекулы формальдегида и мочевины нет одного мнения. Герцог и Крейдль<sup>17</sup> принимают существование в карбоамидо-формальдегидных смолах особой резинофорной группы  $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{N} = \text{CH}_2$ , согласно указаниям Шейбера и Зендига<sup>18</sup>—группа  $\text{CH}_2 = \text{N} - \text{C}(\text{OH})_2 - \text{NR}$ . По Герцог и Крейдлю, Шейберу и Зендигу причиной образования смолы является метиленмочевина, а мочевиноформальдегидные смолы представляют собой продукты, происшедшие из метиленмочевины путем полимеризации.

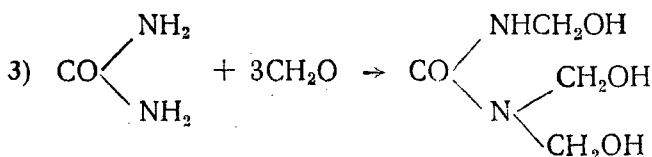
Согласно новейшим работам Максорова Б. В. и Андрианова К. А.<sup>19</sup> и английских исследователей<sup>20</sup> причиной смолообразования является возникновение легко выделяющих воду или формальдегид соединений, как-то: моно-, ди-, три- и тетраметилолмочевины, которые и являются исходными начальными продуктами образования мочевиноформальдегидных смол.



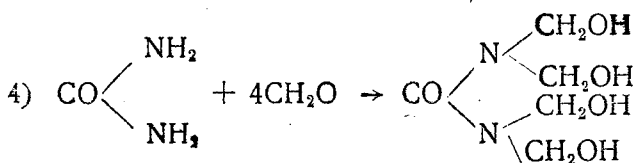
монометилолмочевина,



диметилолмочевина,



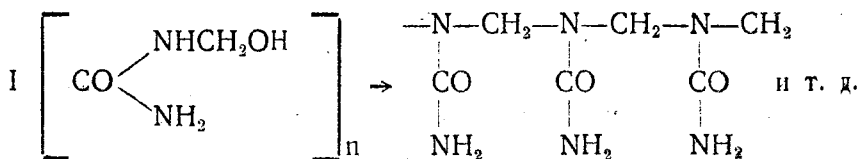
триметилолмочевина,



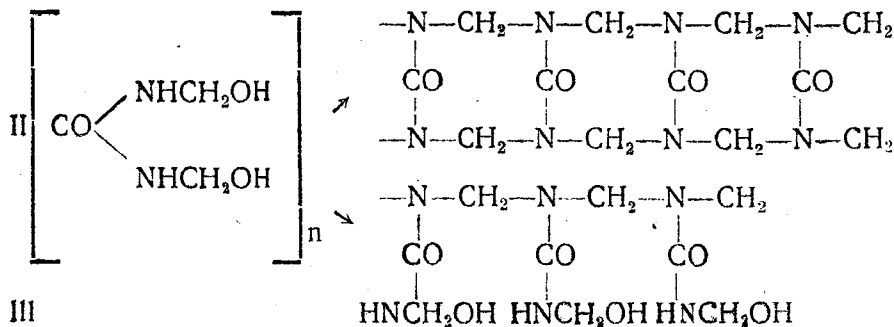
тетраметилолмочевина,

Следовательно возможно образование шести рядов следующих цепеобразных соединений.

#### Монометилолмочевина

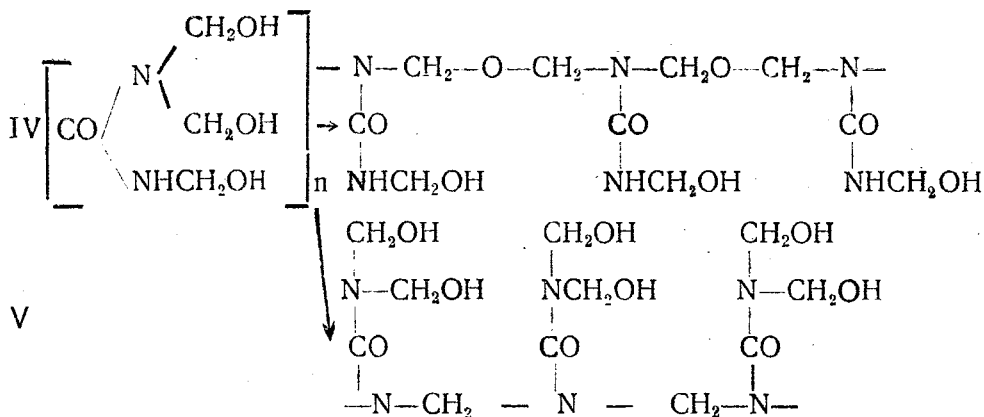


#### Диметилолмочевина

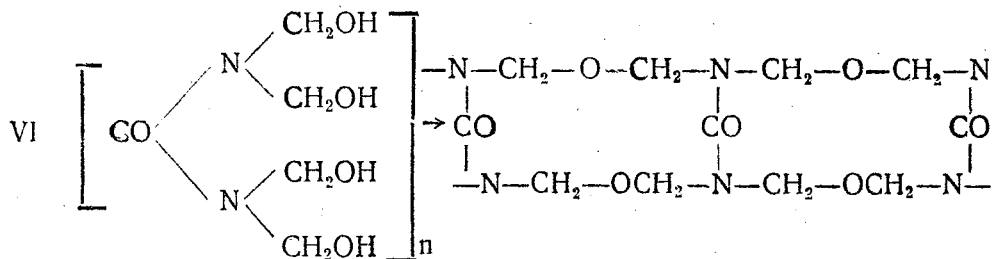


III

# Триметилолмочевина

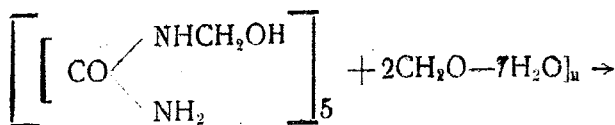
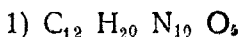


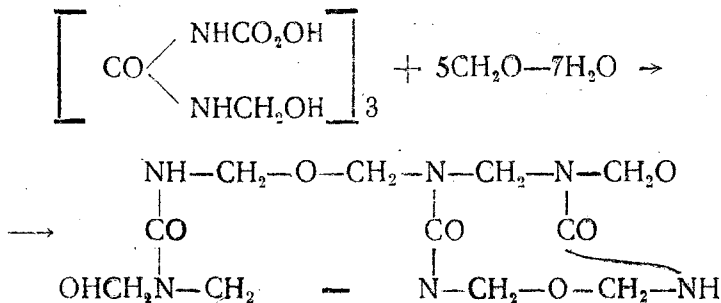
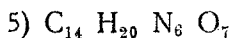
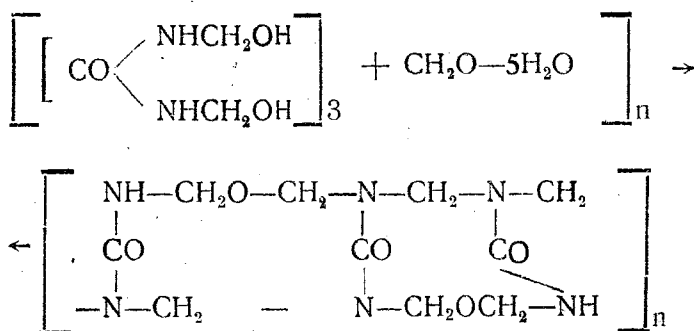
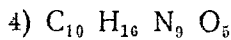
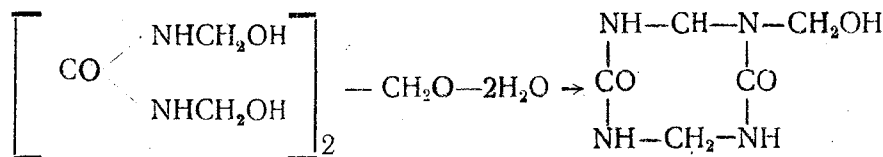
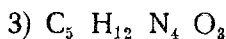
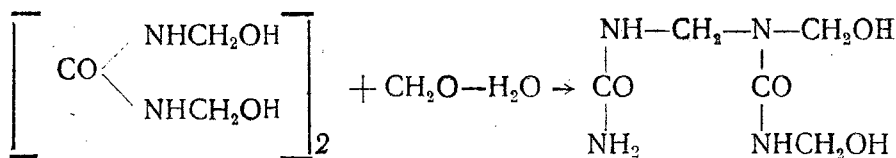
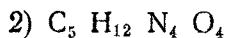
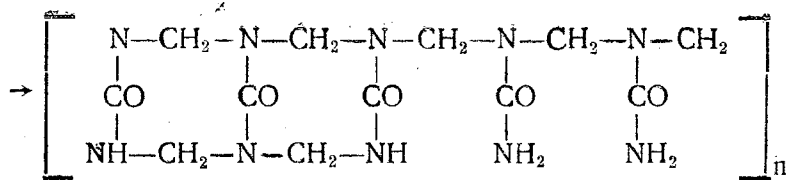
# Тетраметиололмочевина



Так как оксиметиленовые связи в противоположность метиленовым весьма непрочны, легко разрываются уже при действии нагревания или слабых кислот и щелочей (гидролиз), то понятно, что индивидуализация весьма затруднительна для соединений типов IV, V и VI, и все существующие способы индивидуализации приводят или обратно к моно- и диметилолмочевинам или в лучшем случае к трудно разделимым смесям перманентно выделяющим воду и формальдегид.

Все метиленовые соединения показывают большую склонность к интрамолекулярной конденсации, соединяясь в целесообразные молекулы открытого или замкнутого строения. Причем связь между отдельными звеньями молекул осуществляется образованием с выделением воды метиленовых и оксиметиленовых групп. Таким образом строение выделенных выше аморфных веществ можно представить следующим образом.





Взяв в основу все сказанное и теорию Штаудингера<sup>21</sup> о строении высокополимеризационных веществ, образование мочевиноформальдегидных смол можно представить таким образом. Сначала из формальдегида и мочевины образуется моно-, ди-, три- и тетраметилол-мочевины, в зависимости от количественного соотношения исходных веществ — формальдегида и мочевины.

Затем путем выделения воды молекулы этих веществ соединяются между собой в длинные цепеобразные молекулы как открытые, так и замкнутые с переменным, но большим количеством звеньев.

Как промежуточные формы в последнем процессе возникают и цепи с небольшим числом звеньев от 2 до 5, которые удастся выделить в индивидуальном состоянии:  $C_{10}H_{16}N_6O_5$ ,  $C_{12}H_{20}N_{10}O_5$  и т. д.

Цепи из молекул, связанных метиленовой связью, прочны и составляют, собственно говоря, мицеллий тех коллоидальных твердых растворов, которые и называются мочевино-формальдегидными смолами.

#### г) Фенольноформальдегидные смолы

##### 1. Смола из фенола и формальдегида в присутствии аммиака (бакелит)

1. Фенола кристаллического 100 г.
2. Формалина 40-процентного 105 г.
3. Аммиака 25-процентного 5 г.

Получение бакелита распадается на две части: 1) получение начального плавкого и растворимого продукта конденсации; 2) перевод его в неплавкое и нерастворимое состояние.

Получение начального плавкого растворимого продукта конденсации. В круглодонную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают смесь из указанных выше количеств фенола, формалина и аммиака. Колбу ставят на водяную баню, закрепляют холодильник и нагревают баню. Одновременно через холодильник пускают воду, для чего открывают кран. Когда температура водяной бани поднимается до 90—95° С, смесь в колбе начинает бурно кипеть. После 1—1½-часового нагревания жидкость в колбе мутнеет и разделяется на два слоя: верхний, водный слой, и нижний, смолистый продукт конденсации. Выделяющийся коричневого цвета маслянистый слой по мере дальнейшего нагревания быстро увеличивается в объеме. Как только будет ясно видно разделение двух слоев, нагревание прекращают, колбу снимают и содержимое выливают в фарфоровую чашку. Смеси дают охладиться и верхний водный слой сливают. Нижний слой — продукт конденсации, промывают несколько раз водой, до нейтральной реакции. Получается смола светложелтого цвета. Этим заканчивается первая стадия конденсации. Полученная смола при нагревании делается жидкой, что удобно для смешивания с различными веществами, хорошо растворима в обычных органических растворителях, как-то: спирте, ацетоне, спиртобензоле и т. д. Выход 130 г.

Перевод начального продукта конденсации в неплавкое и нерастворимое состояние. Первоначальный продукт конденсации после удаления водянистого верхнего слоя помещают в термостат, температура в котором должна быть 100—110° С. Температура выше 110° С нежелательна, так как возможно вспучивание смолы благодаря присутствию воды. Как только остатки воды

будут удалены (прекращение вспучивания), температуру в термостате повышают до 150° С и поддерживают до конца опыта. Если смола не будет размягчаться при этой температуре, нагревание прекращают. Получается неплавкий и нерастворимый светложелтый твердый продукт конденсации. Выход 110 г.

**2. Смола из трикрезола и формальдегида  
в присутствии сульфокислот (карболит) по способу Г. С. Петрова**

1. Трикрезола (смесь о—п—м—крезолов) 100 г.
2. Формалина 34-процентного 30 г.
3. Формалина 40-процентного 25 г.
4. Нефтяных сульфокислот, содержащих 50% сульфокислот (контакт), 35 г.

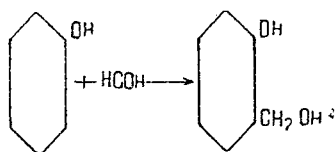
Получение плавкой и растворимой смолы. В круглодонную колбу вместимостью в 500 см<sup>3</sup> помещают смесь из 100 г трикрезола, 30 г формалина и 35 г нефтяных сульфокислот. Колбу ставят на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и нагревают содержимое колбы до тех пор, пока не произойдет разделения смеси на два слоя: верхний—водный слой, состоящий из воды, спирта, формалина и сульфокислот и нижний, представляющий собой слабокоричневого цвета вязкий слой начального продукта конденсации. После этого нагревание прекращают, дают смеси охладиться и отделяют путем декантации верхний водный слой, а нижний—переносят в открытую фарфоровую чашку. Для освобождения начального продукта конденсации от находящейся в нем воды, легко летучих продуктов, его нагревают, энергично помешивая в открытой фарфоровой чашке при температуре 95–100° С в течение 2–3 часов. Получается темнокоричневого цвета плавкая карболитовая смола. Смола хорошо растворяется в обычных органических растворителях: спирте, ацетоне и т. д. Выход 108 г.

Перевод карболитовой смолы в неплавкое и нерастворимое состояние. К 108 г смолы прибавляют еще 25 г 40-процентного водяного раствора формалина и медленно нагревают, повышая температуру до 130° С. Смола постепенно твердеет и переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

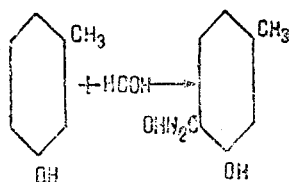
Пояснения. Течение реакции и качества получаемых продуктов при конденсации фенола и формальдегида зависит от количественных соотношений взятых в реакцию компонентов, от природы взятого катализатора (кислого или щелочного), от температурных условий реакции и т. д. На ряду с этим очень часто наблюдаются случаи, что, несмотря на совершенно одинаковые условия конденсации и одинаковые взятые в реакцию исходные вещества, получаются продукты с различными свойствами. Все эти обстоятельства, а также отсутствие достаточно точных методов исследования смол, затрудняют возможность выяснения строения и механизм реакции получения фенольноформальдегидных смол. Имеющиеся в настоящее время данные о конденсации фенола и формальдегида показывают, что в зависимости от взятых в реакцию количественных соотношений фенола и формальдегида и природы катализатора получают плавкие и неплавкие смолы.

Получение термопластиков имеет место в том случае, если отношение взятых в реакцию компонентов не меньше чем на одну молекулу формальдегида одной молекулы фенола. Растворимые продукты нетермопластики (новалаки) обычно получаются в присутствии кислых катализаторов и при избытке фенола, т. е. две молекулы фенола на одну молекулу формальдегида.

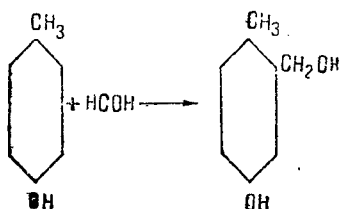
Термопластики. Механизм течения реакции конденсации эквивалентных количеств фенола и формальдегида в присутствии щелочных катализаторов стал более ясным после того, как было установлено, что щелочный катализатор благоприятствует образованию групп ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}$ ) в молекулах фенола или гомологов фенола орто-, пара- и мето-крезолах и ксиленолах <sup>22</sup>. Так например при действии одной молекулы фенола на одну молекулу формальдегида в присутствии одной молекулы едкого натра Бакеланд получал в качестве промежуточного продукта при образовании смолы, оксибинозольный спирт, названный им салигенином по уравнению:



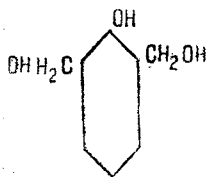
Аналогичные продукты получают и при конденсации изомеров крезолы: Megsonet A. Drummond получали смолы при помощи кипячения в ацетоне в течение 3 часов смеси из одной молекулы м-крезола и одной молекулы формальдегида в присутствии 1 % извести. Они выделяли в качестве промежуточного продукта кристаллическое тело, которое после глубокого изучения оказалось 2-окси-4-метилбензиловым спиртом <sup>24</sup>.



При действии эквимолекулярных количеств формальдегида на паракрезол в присутствии 1% извести в качестве катализатора, образуется алкоголь следующего строения по уравнению <sup>25</sup>.

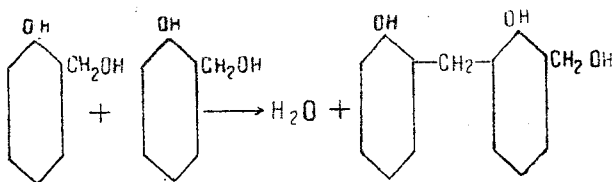


При избытке формальдегида реакция идет в направлении накопления  $\text{CH}_2\text{OH}$  групп, при этом был выделен спирт, который при нагревании отщепляет воду и формальдегид, Ауверес, изучая реакцию конденсации фенола с формальдегидом в присутствии углекислых солей в качестве катализаторов, выделял среди промежуточных продуктов образования смол дифениловые алкополи.

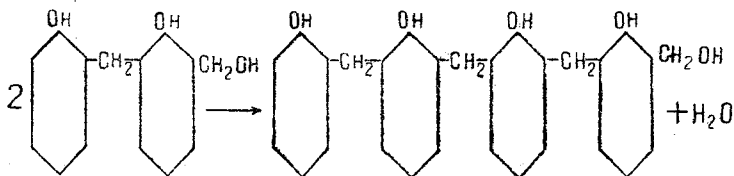


Известно, что гидроароматические соединения, содержащие в молекулах группы  $\text{—CH}_2\text{OH}$ , легко осмоляются при нагревании или в присутствии следов кислоты (салигенин переходит в солиретиин), причем легкость перехода этих соединений зависит от количества спиртовых групп в молекулах, и она увеличивается с увеличением последних <sup>26</sup>.

Дальнейший процесс образования фенольноформальдегидных смол типа термопластиков состоит в том, что фенинилалкоголи под действием нагревания или каталитических веществ вступают в конденсацию между собою с образованием через метиленовую связь цепеобразных молекул, смесь которых и представляет собой смолу.

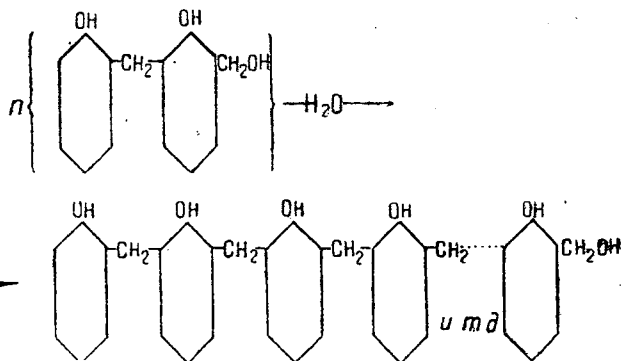
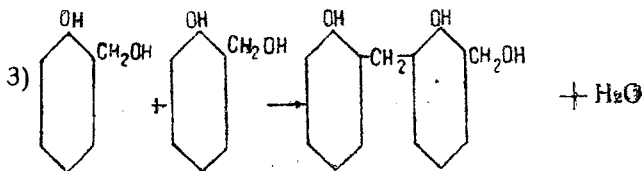
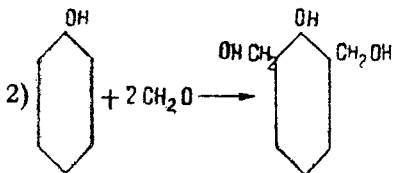
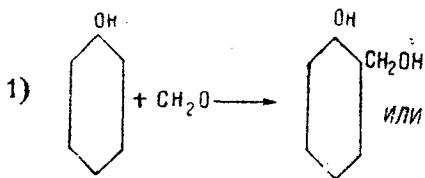


А так как одна молекула оксиспирта может присоединиться к другой этого же спирта, или последние соединяются между собой, образуя более сложные цепи: такой спирт вновь может присоединяться



к фенолу или же к фенольному спирту и т. д. Следовательно могут получаться продукты с различными длинами цепи. При этом нужно принять во внимание, что присоединение оксиспирта к фенолу возможно в различных местах. Так как орто- и парабензиловые спирты могут присоединяться к молекуле фенола в *O* и *II* местах, а также к гидроксилу, следовательно получается три различных изомера. По мере увеличения цепи молекулы, число изомеров может сильно увеличиться. На основании вышеизложенного Рашиг <sup>27</sup> считает, что при энергичном течении реакции, которое имеет место при конденсации фенола с избытком формальдегида в присутствии щелочного катализатора возможно образование разнообразных продуктов, которые

вить следующим образом:



### 3. Смола из фенола и уксусного альдегида

1. Фенола кристаллического 100 г.
2. Уксусного альдегида 92-процентной концентрации 80 г.
3. Соляной кислоты уд. веса 1,19, 2 г.

Смесь из 100 г фенола, 80 г уксусного альдегида и 2 г соляной кислоты помещают в круглодонную колбу вместимостью в 2 л. Колбу соединяют с обратным холодильником, погружают в водяную баню и нагревают ее содержимое на кипящей бане до тех пор, пока не произойдет разделение смеси на два слоя: нижнего — представляющего собой светлокорицевого цвета маслянистый продукт конденсации, и верхнего — водный раствор фенола и альдегида. Это обычно наступает через 3—4 часа от начала реакции. Затем водный слой сливают, а нижний — продукт конденсации — переносят в фарфоровую чашку и промывают горячей водой (при помощи декантации) до нейтральной реакции промывных вод. Нейтральную смолу упаривают в термостате в течение 4—5 часов при 110°C и затем дополнительно прогревают еще при 130° С в течение 12 часов.

Получается прозрачная смола желтого цвета с температурой размягчения около 80° С. Смола хорошо растворяется в ацетоне, спирте в спиртобензольной смеси и в других органических растворителях. Выход по отношению к фенолу 90%.

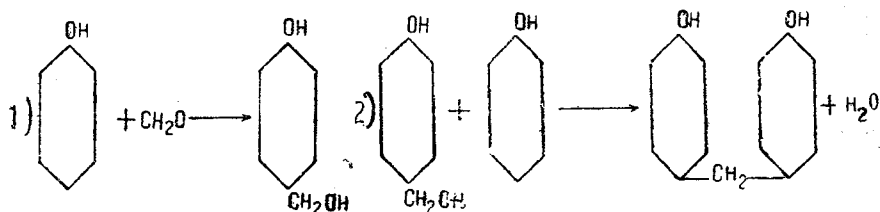
#### 4. Смола из фенола и формальдегида в присутствии соляной кислоты

1. Кристаллического фенола 100 г.
2. 30-процентного формалина 75 г.
3. Концентрированной соляной кислоты 1 г.

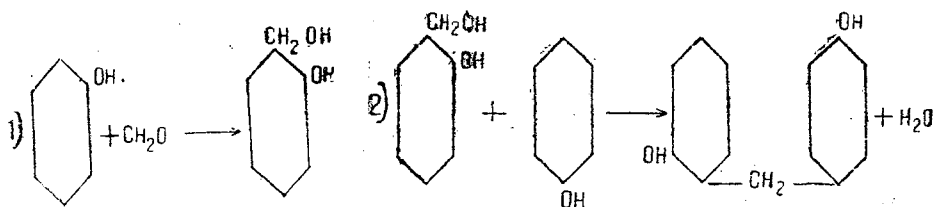
В колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> смешивают 100 г фенола, 75 г формалина и 1 г соляной кислоты. Колбу ставят под тягой на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и медленно нагревают смесь. После 20—40-минутного нагревания наступает бурная реакция, жидкость начинает сильно пениться, в этот момент нагревание, прекращают колбу снимают, с бани и дают реакции продолжаться без дальнейшего нагревания. Как только реакция стихнет, колбу снова ставят на горячую водяную баню и продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не разделится на два слоя. Вначале происходит сильное помутнение смеси, а затем появляются ярко выраженные два слоя: верхний — водный слой и нижний — густой светлокорицевый. Все содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку, после остывания верхний водный слой сливают, а нижний нагревают на масляной бане, постепенно доводя температуру до 200° С. При нагревании смолы сначала пенится благодаря присутствию воды. Как только вода выпарится, пена исчезает и смола приобретает гладкую поверхность. После того как температура достигнет 200° С, чашку со смолой снимают с масляной бани, выливают на лист жести и дают охладиться. Получается светложелтая твердая и плавкая смола, хорошо растворимая в спирте, в спиртобензольной смеси и т. д. Выход в 95 г.

Пояснения. При действии формальдегида на избыток фенолов в присутствии кислых катализаторов реакция получения смолы идет через образование дифенилметанов. Эти кристаллические тела, были выделены в качестве промежуточных продуктов целым рядом исследователей, как-то: Backeland, Bender Bèty, Megson и Drummond и т. д. Так, изучая реакцию образования фенольно-формальдегидной смолы Megson и Drummond<sup>29</sup>, установили, что при кипячении молекулярных количеств в спиртовом растворе фенола и параформальде-

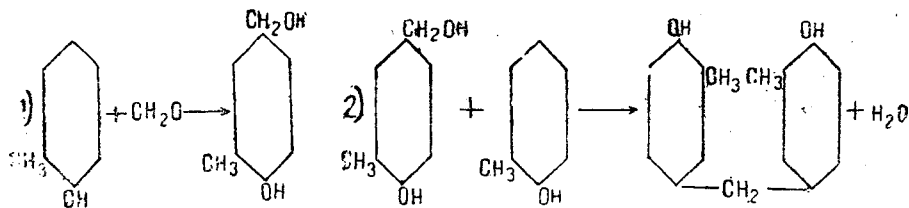
гида в присутствии 1,2% концентрированной соляной кислоты образуется в качестве промежуточных продуктов два кристаллические тела с температурой плавления 158 и 115°C. Изучение этих продуктов показали, что первый из них, 4:4—дигидроксибензилметан, вероятно получается следующим образом.



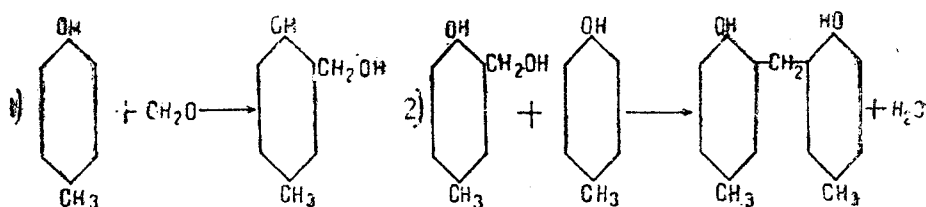
и второй его, изумер 2:4—диоксибензилметан, получается благодаря присоединению  $\text{—CH}_2\text{OH}$  группа в ортоположение.



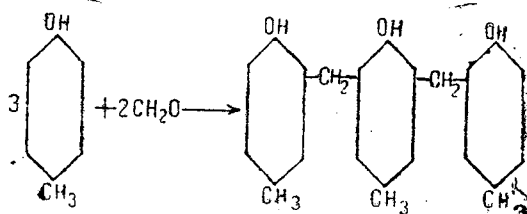
Аналогичные продукты получают при конденсации гомологов фенола с формальдегидом. Так например при реакции образования смолы из формальдегида и *O*—крезола в качестве промежуточного продукта было выделено кристаллическое тело с температурой плавления 126° С, которое после тщательного исследования определено как 3:3—демитил 4:4 дегидрооксибензилметан:



При конденсации паракрезола с формальдегидом Raschig<sup>30</sup> в 1912 г. и Kebner<sup>31</sup> в 1930 г. получили среди промежуточных продуктов два кристаллических тела: первое с температурой плавления 124°, растворимое в воде и бензоле, очень похожий на продукт конденсации, полученный при конденсации ортокрезола с формальдегидом, но не идентичен ему. При изучении его строения оказалось, что он представляет собой 3:3 диметил 5:5 дигидрооксибензилметан:



и второе вещество, нерастворимое в воде и бензоле, с температурой плавления  $205^{\circ}\text{C}$ , которое вероятно получается следующим образом:



Дальнейшая реакция образования смолы типа новолака состоит в том, что промежуточные продукты реакции вновь вступают в конденсацию между собою или с начальными исходными веществами, фенолом или формальдегидом, с образованием цепеобразных соединений.

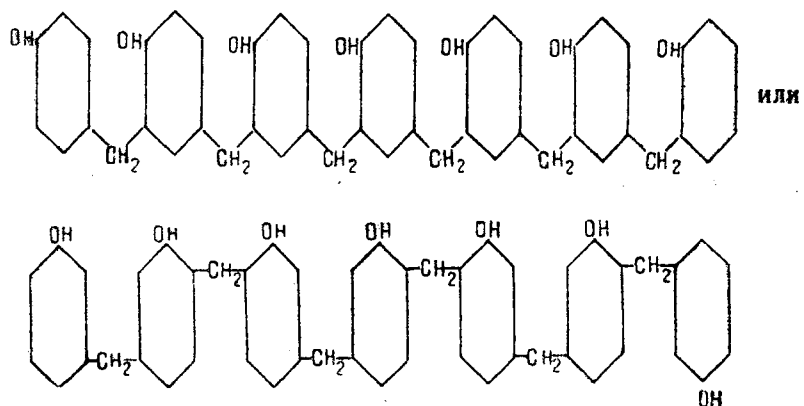
Согласно новейшим воззрениям основные принципы строения фенольноформальдегидных смол подобны тем, которые Штаудингер применил в последнее время для других высокомолекулярных веществ (высокомолекулярные вещества представляют собой смесь молекул различной степени полимеризации). Это предположение подтверждается последними работами Кебнера, который доказал, что смола теряет растворимость в разных растворах щелочей по мере укрупнения молекулы.

Если в фенольноформальдегидных смолах число звеньев цепи превышает 7, то смола уже не растворяется в водном растворе щелочи, несмотря на то, что имеется наличие фенольных гидроксильных групп. Нерастворимость их объясняется тем, что образуются нерастворимые натриевые соли.

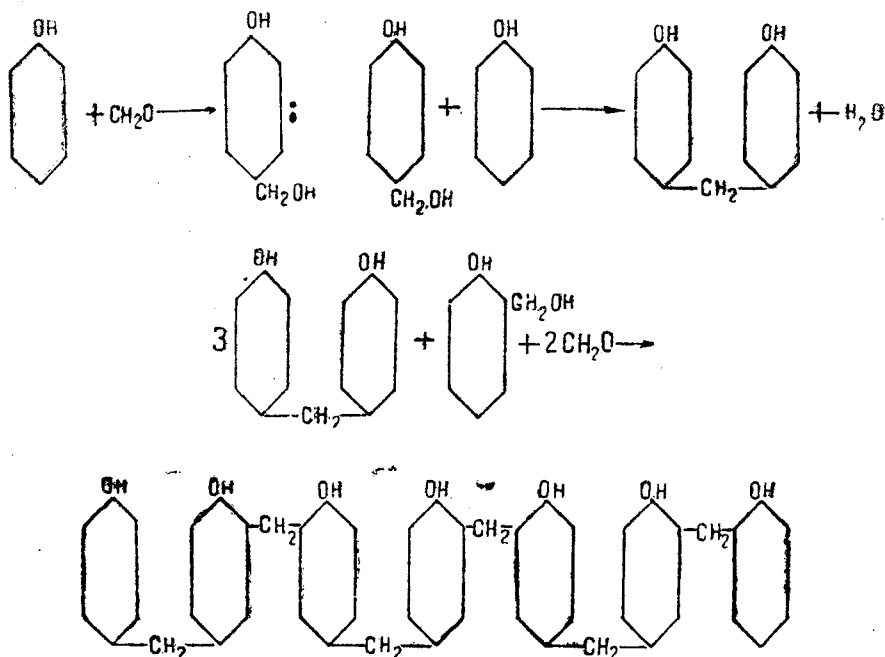
Также Блюмфельд, а в самое последнее время Fr. Pollak и Riesenfeld<sup>32</sup> на основании экспериментальных данных приходят к выводу, что новолак представляет собой смесь продуктов конденсации пара и ортопроизводных оксифенилметанов. Они показали, что при конденсации 7 молекул фенола с 6 молекулами формальдегида выделяются 6 молекул воды. В образовавшихся продуктах конденсации на концах цепей молекул стоят также финильные группы. Причем два оксифинила на концах цепи отличаются от других звеньев цепи тем, что они не замещены, благодаря чему они могут быть легко отщеплены действием воды или щелочи при нагревании.

Таким образом на основании работ Кебнера, Блюмфельда<sup>33</sup>, Поллака, Розенфельда, фенольноальдегидная смола типа новолака построена

из цепей, которые связываются при помощи метильных групп —CH<sub>2</sub>— и представляют собой открытие цепи следующего строения:



где взаимное расположение групп авторами не доказано. Весь процесс образования фенольноформальдегидной смолы можно представить схематически следующим образом:



Авторы считают, что смолообразный характер обуславливается не вследствие особой величины молекулы, а наличием большого числа изомерных продуктов, которые благодаря близким химическим и физическим свойствам, создают условия, устраняющие возможность кристаллизации.

## д) Альдегидные смолы

### 1. Смола из уксусного альдегида и едкого натра

1. Уксусного альдегида 80 г.

2. 10-процентного раствора едкого натра 18,5 г.

3. Концентрированной соляной кислоты 10 см<sup>3</sup>.

В колбу вместимостью 0,5 л, снабженную пробкой с тремя отверстиями (одно для обратного холодильника, другое для капельной воронки и третье—для термометра), помещают 80 г уксусного альдегида. Колбу погружают в охлаждающую смесь (лед и вода), соединяют с обратным холодильником и охлаждают альдегид до тех пор, пока температура уксусного альдегида не будет  $-5-8^{\circ}\text{C}$ . Затем в холодный уксусный альдегид при помощи капельной воронки вводят небольшими порциями 15,8 г 10-процентного раствора едкого натра. Реакция идет с сильным разогреванием, поэтому введение щелочи производят при энергичном охлаждении колбы и регулируют приток ее таким образом, чтобы температура смеси не поднималась во время введения выше  $25-30^{\circ}$ . Как только весь раствор едкого натра будет введен, на что требуется от 1 до  $1\frac{1}{2}$  часов, смоле дают стоять 2—3 часа при температуре  $30-35^{\circ}\text{C}$ , а затем переносят колбу, соединенную с обратным холодильником, на водяную баню и нагревают на кипящей бане в течение 4 часов. Нагревание прекращают через 3—4 часа, т. е. тогда, когда реакционная смесь будет иметь хорошо заметные два слоя: верхний—светло-коричневая жидкость, представляющая собой раствор щелочи и смолы, и нижний—темно-коричневого цвета—полутвердая альдегидная смола.

После этого верхний слой сливают в одну, а нижний в другую фарфоровую чашку. Дальнейшая обработка продуктов реакции ведется отдельно.

Обработка верхнего слоя. Жидкость верхнего слоя нейтрализуют 5 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты до слабокислой реакции. Выпавшую из раствора желто-коричневого цвета смолу отделяют от раствора и промывают водой при помощи декантации до тех пор, пока промывные воды начнут давать отрицательную реакцию на хлор. После этого нейтральную смолу нагревают в термостате или на водяной бане в открытой фарфоровой чашке до удаления воды. Получается светлокоричневая смола, хорошо растворимая в щелочи, ацетоне, спирте, бензоле и т. д. Выход 6 г.

Обработка нижнего слоя. Полутвердое темнокоричневое смолистое вещество нейтрализуют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Смолу промывают горячей водой при энергичном помешивании до тех пор, пока промывная вода не будет давать отрицательную реакцию на хлор. Потом промытую смолу обезвоживают продолжительным нагреванием при  $100^{\circ}\text{C}$  до прекращения вспенивания. Получается коричнево-красного цвета смола, не растворимая в щелочи, но она так же хорошо, как и первая, растворяется в ацетоне, спирте, бензоле и т. д.

Температура каплепадения смолы по Уббелоду  $50-60^{\circ}$ . Выход достигает 40 г.

## 2. Смола из кротонового альдегида и едкого натра

1. Кротонового альдегида 100 г.
2. 10-процентного раствора едкого натра 26 г.
3. Концентрированной соляной кислоты 10 г.

В колбу вместимостью 0,5 л, снабженную корковой пробкой с тремя отверстиями (одно для обратного холодильника, другое для капельной воронки и третье для термометра), помещают 100 г свежеперегнанного при 100—105°C кротонового альдегида и погружают ее в воду при комнатной температуре (все операции проводят под тягой, так как кротоновый альдегид сильно ядовит и вызывает слезотечение). Затем в колбу вводят при помощи капельной воронки 26 г 10-процентного едкого натра, при этом температура смеси поднимается до 60—70°C. Как только весь раствор едкого натра будет введен (на что требуется 15—20 минут), колбу переносят на водяную баню и нагревают на кипящей бане в течение 5 часов.

Смесь разделяется на два слоя: верхний—светлокоричневый водный слой и нижний—темнокоричневая густая масса смолы. Всю смесь нейтрализуют при энергичном размешивании в фарфоровой чашке концентрированной соляной кислотой до нейтральной реакции и промывают горячей водой до тех пор, пока промывание воды будет давать отрицательную реакцию на хлор.

Нейтральную смолу освобождают от воды при помощи нагревания в термостате или на масляной бане в течение 4 часов при 110—120°C.

Получается смола коричневого цвета, хорошо растворимая в ацетоне, этиловом и метиловом спиртах и в других органических растворителях смеси спирта и бензола, уксусной кислоте и т. д.

Температура каплепадения смолы по Уббелоди 70—75°. Выход получается в 55 г.

Приготовление кротонового альдегида. Кротоновый альдегид готовится следующим образом. В колбу вместимостью в 2 л, снабженную пробкой с тремя отверстиями (в одно вставляется капельная воронка, через другое проходит обратный холодильник и через третье термометр), помещают смесь из 250 г свежеперегнанного (при 21—30°C) уксусного альдегида, 250 г дистиллированной воды и охлаждают льдом до 0°C (термометр погружают в смесь). Затем медленно при непрерывном охлаждении при помощи капельной воронки приливают постепенно 50 г 5-процентного раствора едкого натра. Так как реакция идет с сильным выделением тепла, регулируют приток раствора щелочи таким образом, чтобы температура смеси не поднималась выше 5°C, после этого смесь оставляют на 2 часа при комнатной температуре, затем нейтрализуют 10 г фосфорной кислоты 38° Бэ. Для выделения находящихся в смеси кротонового альдегида подкисленную жидкость перегоняют на песчаной бане. Вначале гонится уксусный альдегид в количестве около 70 г, а затем при температуре 84—85°C гонится смесь паров воды и кротонового альдегида. Перегнанная жидкость имеет два слоя: нижний слой представляет собой воду, насыщенную кротоновым альдегидом, а верхний—кротоновый альдегид, насыщенный водой.

Кротоновый альдегид отделяют от водного слоя при помощи делительной воронки, а к водному слою прибавляют 20 г хлористого кальция. При этом водный слой разделяется на два слоя: верхний—кротоновый альдегид, а нижний—раствор хлористого кальция в воде. Вторично отделяют делительной воронкой кротоновый альдегид и соединяют его вместе с первой частью.

Для удаления остатков воды из сырого кротонового альдегида его сушат сплавленной глауберовой солью. Для этого к 130 см<sup>3</sup> сырого кротонового альдегида прибавляют 60 г сплавленной глауберовой соли и все оставляют на 24 часа в герметически закрытой склянке при комнатной температуре. Затем кротоновый альдегид сливают в колбу Вюрца и перегоняют при 100—105° С. Получается прозрачная резко пахнущая бесцветная жидкость. Свежеперегнанный кротоновый альдегид употребляют для получения смол. Выход 100 г.

### 3. Смолы из альдоля и едкого натра

1. Альдоля свежеперегнанного 100 г.
2. 10-процентного раствора едкого натра 30 г.
3. Концентрированной соляной кислоты 10 г.

В колбу вместимостью в 0,5 л (имеющую то же приспособление, как и для получения смолы из кротонового альдегида) помещают 100 г свежеперегнанного альдоля.

Затем колбу ставят на водяную баню при температуре 20—25° С и вводят постепенно 30 г 10-процентного раствора едкого натра. Температура реакции поднимается до 45° С, но после введения всей щелочи постепенно падает до 20° С. Как только весь альдоль будет введен, сразу же нагревают колбу на водяной бане до тех пор, пока не произойдет разделение смеси на два слоя: верхнего водного слоя—раствора щелочи и смолы и нижнего слоя,—представляющего собой красновато-коричневую вязкую смолу.

После этого нагревание прекращают. Верхний слой жидкости сливают, а нижний переносят в фарфоровую чашку и нагревают еще 1½ часа на кипящей водяной бане. Затем нейтрализуют смолу 10 г разбавленной (1:1) соляной кислотой до нейтральной реакции (проба на лакмусовую бумажку) и промывают смолу горячей водой до удаления хлора.

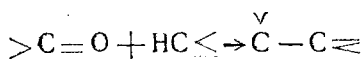
Нейтральную смолу сушат в термостате при 120° С в течение 2—3 часов. Получается коричневого цвета смола с температурой каплепадения по Уббелоду 40—45°. Смола хорошо растворима в ацетоне, спирте, спиртобензольной смеси, уксусной кислоте и т. д. Выход в 63 г.

**Примечание.** Приготовление альдоля. В колбу вместимостью около 1 л, снабженную корковой пробкой с тремя отверстиями (в одно отверстие вставляется капельная воронка, через другое проходит обратный холодильник, а через третье термометр), помещают смесь из 200 см<sup>3</sup> уксусного альдегида и 100 см<sup>3</sup> бензина. Колбу помещают на водяную баню и охлаждают смесь до 0° С. Затем медленно через делительную воронку вводят 100 см<sup>3</sup> 0,5 спиртового раствора едкого калия. При этом смесь сильно разогревается, вследствие чего в раствор приливают едкий калий с такой скоростью, чтобы температура в колбе не повышалась выше 5—10° С. Через 30—40 минут после введения раствора едкого калия содержимое колбы разделяется на два слоя: верхний слой—бензин и ниж-

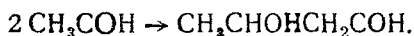
ний—раствор альдоля в воде. Нижний слой отделяют при помощи <sup>дей</sup>тельной воронки, растворяют его в смеси из 100 см<sup>3</sup> эфира и 10 см<sup>3</sup> воды при помощи встряхивания. Затем вновь отделяют воду и при обыкновенном давлении отгоняют эфир и спирт, повышая температуру до 75° С.

После этого оставшуюся в колбе жидкость слабожелтого цвета раз-  
тöняют под вакуумом. Вначале гонятся остатки спирта, а затем при  
давлении в 20 мм и при 83—85°С отгоняется альдоль. Перегонный  
альдоль употребляют для получения смолы. Выход в 82 %.

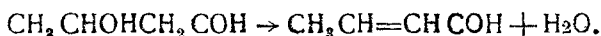
Пояснения. Важнейшим свойством алифатических альдегидов  
является их способность к реакции конденсации. При конденсации  
альдегидов образуется новая связь между углеродами—C—C, по общей  
схеме:



При получении альдегидных смол в присутствии щелочных веществ  
начальный процесс реакции протекает по типу альдольной конденсации.  
Так при действии раствора щелочи на 2 молекулы ацегальдегида  
получается альдоль по следующей реакции:



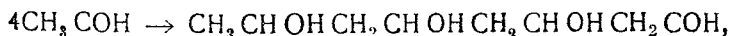
Альдоль обладает чрезвычайно высокой склонностью к полимеризации  
при обыкновенной температуре он переходит в трудно кристаллизуемый  
димер  $[CH_3CHCH_2CHON]_2$ , а при нагревании выше 85° он теряет  
воду с образованием ненасыщенного кротонового альдегида.



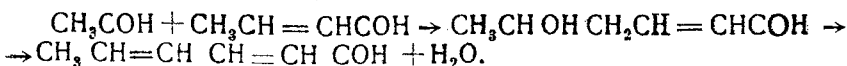
Как видно из этих примеров, промежуточный продукт конденсации  
склонен не только к образованию больших молекул путем альдольной  
конденсации, но можно предполагать, что при соответствующих усло-  
виях опыта реакция может идти с образованием продуктов конденса-  
ции с меньшим количеством воды.

Кроме того в присутствии щелочных веществ процессы окисления  
и конницаровская реакция оказывают влияния на образование смолы<sup>35</sup>.

Все эти обстоятельства затрудняют выяснение направления превра-  
щения промежуточных продуктов реакции в смолы. На основании  
работ целого ряда исследователей, как-то: Дберейнера<sup>36</sup>, Либига<sup>37</sup>  
Вейденбума<sup>38</sup>, Экскранца<sup>39</sup>, Гемерстена<sup>40</sup>, Шейбера<sup>41</sup> и т. д., можно уста-  
новить, что основное направление реакции образования альдегидных  
смол идет через образование высших альдолей и непредельных сое-  
динений, которые затем конденсируются в смолы. Так например в  
качестве промежуточных продуктов были выделены три-окси—3—5—7.  
Октанол,

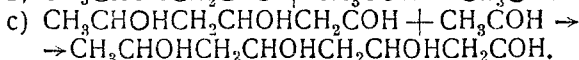
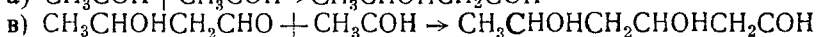
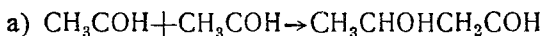


а при конденсации уксусного альдегида с кротоновым альдегидом  
образуются непредельные соединения, чрезвычайно склонные к смо-  
лообразованию.



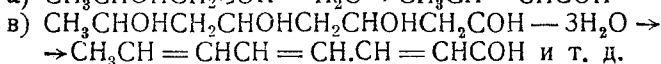
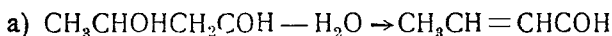
Течение реакции образования смолы на основании гипотезы Штаудингера „об образовании цепьевидных молекул“ и Корозерса „об интрамолекулярной конденсации“ можно представить следующим образом. Молекулы образовавшегося альдоля конденсируются между собой с остатками уксусного альдегида в более длинные цепи. Схематически весь процесс образования смолы можно изображать следующим образом.

1. Конденсация по альдольному типу:



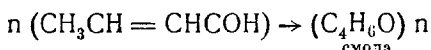
Так как наличие большого количества гидроксильных групп делает эти молекулы весьма нестойкими, и при действии температуры они отщепляют воду, превращаясь в непредельные соединения по следующей схеме.

2. Отнятие воды из альдолей:



Непредельные соединения склонны к полимеризации, которые за счет ненасыщенных связей превращаются в более сложные молекулы с различной длиной цепи. Смесь этих молекул представляет собой альдегидную смолу.

3. Полимеризация полученных ненасыщенных альдегидов и переход их в смолы:



## в) Акрилиты

### 1. Смола из фенола и глицерина (акролит)

1. Фенола свежеперегнанного кристаллического—100 г.

2. Глицерина уд. вес 1,25—70 г.

3. Концентрированной серной кислоты уд. вес 1,84—1 г.

Берут круглодонную колбу, вместимостью 0,5 л, снабженную пробкой, с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит Y-образная трубка, которая соединяет колбу с наклонным холодильником, через второе вставляется термометр, который погружается в реакционную смесь. В колбу помещают 100 г фенола, 70 г глицерина и 1 г серной кислоты и нагревают смесь на масляной бане при температуре 160—190° С.

Как только температура смеси поднимется до 160° С, начинает вместе с парами воды гнаться не вошедший в реакцию фенол, который вместе с водой собирается в приемной колбе. Во время реакции время от времени фенол отделяют от воды, при помощи делительной

воронки и обратно возвращают в реакционную смесь. Смесь в начале реакции светлая постепенно начинает темнеть. После того как будет отогнано 35 см<sup>3</sup> воды, нагревание прекращают, колбу охлаждают до 100—110° С и смолу выливают в фарфоровую чашку. Когда температура смолы будет приблизительно равна 70° С, ее нейтрализуют углекислым барием или кальцием, для чего берут их строго по расчету на полную нейтрализацию свободной кислоты. Масса при этом сильно пенится вследствие обильного выделения углекислоты и окраска из темнокоричневой переходит в пурпуровую. Затем смолу промывают горячей водой до прекращения запаха фенола, и реакция смолы будет нейтральной (проба промывных вод с фенолфталеином). После этого смолу нагревают еще 2—3 часа при 110—120° С до полного удаления воды. Получается смола красновато бурого цвета, твердая, хорошо растворимая в спирте, спирто-бензольной смеси, ацетоне и других органических растворителях. Смола в этом состоянии хорошо плавится при 70—80° С. Выход 105 г.

Акрилит можно перевести в неплавкое и нерастворимое состояние следующим образом: полученную указанным выше путем смолу еще, до нейтрализации нагревают продолжительное время при 160—190° С до тех пор, пока смола не будет растворяться в спирте. Для этого через небольшие промежутки времени берут маленькие порции смолы и испытывают на растворимость. Нагревание прекращают тогда, когда проба смолы не будет растворяться в горячем спирте. Это обычно наступает через 4—5 часов. Кроме того смола может быть переведена в неплавкое и нерастворимое состояние прибавлением формальдегида или уротропина, а потом нагреванием. Тогда время нагревания уменьшается до 2—3 часов.

## 2. Смола из фенола и акролеина в присутствии кислого сернокислого калия

(Все операции производят под тягой)

1. Фенола кристаллического 18,8 г.
2. Акролеина свежеперегнанного 10,2 г.
3. Кислого сернокислого калия 0,1 г.

10,2 г свежеперегнанного акролеина, 18,8 г кристаллического фенола (из расчета одна молекула акролеина на одну молекулу фенола) и 0,1 г кислого сернокислого калия в качестве катализатора тщательно взбалтывается в герметически закрытой притертой пробкой баночке емкостью около 100 см<sup>3</sup>, до тех пор, пока фенол совершенно не растворится в акролеине. После чего баночку ставят в охлаждающую смесь из снега и воды на 12—24 часа. Дальнейшая реакция идет обычно спокойно, без заметного выделения тепла, поэтому баночки оставляют при комнатной температуре до полного завершения реакции, т. е. превращения смеси в твердую смолу со слабым запахом акролеина. Для этого требуется 3—4 суток. Получается слабо-желтоватого цвета прозрачная, твердая смола, хорошо растворимая в спирте, ацетоне, спиртобензольной смеси и т. д. Смола плавится при 60—80° С. Для перевода смолы в неплавкое и нерастворимое состояние необходимо дополнительное прогревание при температуре выше 80° С в течение 4—5 часов. Смола теряет способность раство-

римости и плавкости, делается чрезвычайно твердой и заметно темнеет, принимая светлокоричневый цвет.

### **ж) Фенольнофурфуроловые смолы. Смола из фенола и фурфурола в присутствии углекислого натрия**

1. Кристаллического фенола 100 г.
2. Фурфурола 75 г.
3. Углекислого натрия химически чистого 10 г.

В круглодонную колбу вместимостью в 500 см<sup>3</sup> помещают смесь из 100 г фенола, 75 г фурфурола и 10 г мелкого порошка углекислого натрия. Колбу ставят на масляную баню, соединяют с обратным холодильником и нагревают смесь в течение 3—4 часов при 150° С (термометр погружен в масляную баню). Через 3—4 часа получается густая темнокоричневого цвета смола с сильным запахом фенола. После этого нагревание прекращают, колбу соединяют с аппаратом и смолу промывают с водяным паром до тех пор, пока перегоняющаяся жидкость не перестанет иметь запаха фенола. Смолу, освобожденную от свободного фенола и фурфурола, в горячем состоянии выливают в фарфоровую чашку, которую ставят в термостат при 105—110° С на 1—2 часа.

После прогревания в термостате получается твердая темнокоричневого цвета смола, растворимая в органических растворителях. Выход 98 г.

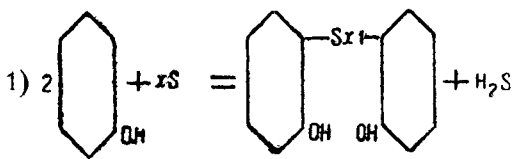
### **з) Прочие синтетические смолы**

#### **1. Смола из фенола и серы**

1. Фенола кристаллического 47 г.
2. Серы (серный цвет) 32 г.
3. Углекислого калия 5 г.

В круглодонную колбу вместимостью в 250 см<sup>3</sup> помещается 47 г кристаллического фенола и туда же вносят 32 г серы. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на масляной бане в течение 1—1½ часов при 125° С. Затем понижают температуру бани до 100° и небольшими порциями вносят 5 г углекислого калия в качестве катализатора. При внесении углекислого калия смесь зеленовато-желтого цвета начинает менять окраску и приблизительно через 30 минут принимает бурый цвет. Во время внесения катализатора начинается обильное выделение сероводорода. Снова повышают температуру колбы до 135—140° С и нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение сероводорода. Это наступает через 5—6 часов. Тогда содержимое колбы в горячем состоянии переливают в фарфоровую чашку, промывают смолу горячей водой до нейтральной реакции проба на лакмус. Сушат при 110—120° С в термостате в открытой чашке, а затем выливают смолу на лист жести. Получается твердая темнокоричневого цвета прозрачная смола, хорошо растворимая в ацетоне, спирте, спиртобензольной смеси и т. д. Выход—45 г. Для перевода в неплавкое и нерастворимое состояние смолу прогревают в течение 10—12 часов при 150—180° С.

Пояснение. Согласно исследованиям Möhlau<sup>42</sup> реакция между фенолом и серой протекает в направлении образования гидрооксифенилсульфида по следующему уравнению:



Это вещество было выделено в качестве промежуточного продукта при получении сернофенольных смол. При более детальном изучении оказалось, что меркаптановая группа всегда становится в ортоположение по отношению к окси-группам. Дальнейшая реакция образования смолы состоит в том, что образовавшиеся молекулы гидрооксифенилсульфида при действии температуры конденсируются между собою в более сложные молекулы. Смеси этих молекул с различными длинами цепей и представляют собой сернофенольные смолы.

## 2. Смола из хлористого бензила и хлорного железа

1. Хлористого бензила 100 г.

2. Хлорного железа 1 г.

В круглодонную колбу вместимостью в 1 л помещают 100 г хлористого бензола и 1 г хлорного железа. Соединяют колбу с обратным холодильником и медленно нагревают на водяной бане, в которую погружен термометр. При нагревании происходит энергичное „вскипание“ жидкости. Масса темнеет, сильно пенится и начинает обильное выделение хлористого водорода. В течение реакции пенящаяся масса занимает объем, приблизительно в 10 раз больший, чем объем хлористого бензила. Колбу нагревают таким образом, чтобы температура бани все время повышалась и к концу реакции достигла 100°. Нагревание прекращают как только перестанет выделяться из реакционной массы хлористый водород. Это обычно наступает через 3 часа от начала нагревания смеси. Получается пористая смола черного цвета с фиолетовым оттенком и металлическим блеском. Смола содержит в себе не прореагированный хлористый бензил и хлорное железо. Для удаления хлористого бензила, колбу со смолой присоединяют к парообразователю и отгоняют хлористый бензил водяным паром. Водяной пар прекращают продувать только после того, когда перегоняющая жидкость не будет совершенно прозрачной. Промытая смола становится светложелтой и твердой при охлаждении. Выливая смолу в горячем состоянии в фарфоровую чашку и охлаждают холодной водой. Чтобы удалить хлорное железо, смолу растирают в мелкий порошок, порошок обрабатывают слабым раствором соляной кислоты и промывают горячей водой до тех пор, пока промывные воды не перестанут давать реакции на хлор (проба на азотнокислое серебро). Затем смолу сушат сначала в термостате при обыкновенном давлении и при 100° С и вакууме при 70—72 мм давления в течение 2—3 часов. Получается темная прозрачная смола с зеленовато-красноватым оттенком. Смола плавится при 70—80° С, хорошо раство-

руется в бензоле, сероуглероде, льняном масле и т. д. Выход отвеса чистого хлористого бензила 65 — 68%.

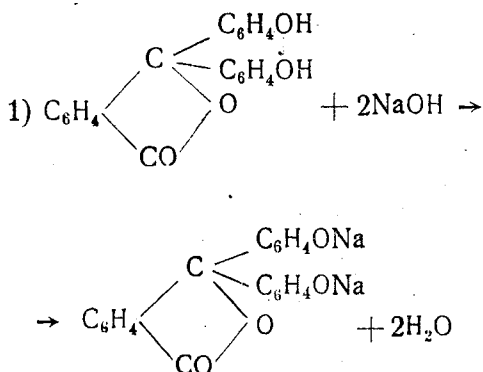
### 3. Смола из фенолфталеина и хлористого толуила щелочи

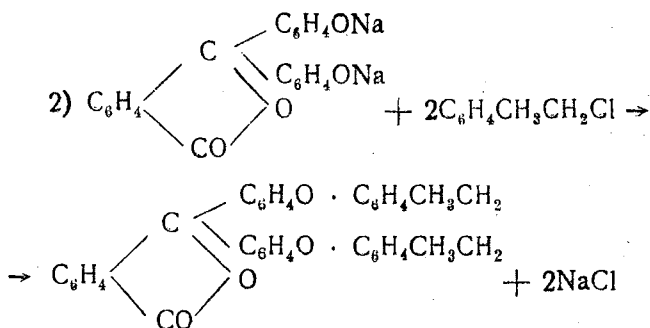
(По способу Б. В. Максорова)

1. Фенолфталеина 63,6 г.
2. Хлористого толуила 120 г.
3. 50%-ого водного раствора 32 г.

В фарфоровой чашке диаметром 10 — 12 см нагревают на водяной бане 32 г раствора едкого натра. К горячему раствору при энергичном размешивании постепенно прибавляют 63,6 г сухого порошка фенолфталеина. Все это тщательно перемешивают и ставят термостат на масляную баню в открытой фарфоровой чашке при 100 — 120° С на 1½ — 2 часа для удаления воды. Затем в фарфоровой ступке растирают сухую натриевую соль фенолфталеина в мелкий порошок, затем порошок переносят в круглодонную колбу вместимостью 0,5 л и приливают туда же 120 г хлористого толуила. Колбу ставят на масляную баню, соединяют с обратным холодильником, опускают термометр в масляную баню и нагревают при 160 — 170° С в течение 6 — 7 часов, т. е. до тех пор, пока содержимое колбы не будет иметь желтую окраску. Затем нагревание прекращают, реакционную смесь переносят в круглодонную колбу вместимостью в 1 л и отгоняют не вошедший в реакцию хлористый толуол при помощи водяного пара. Перегонку прекращают после того, как перегоняющаяся вода будет совершенно прозрачной. Промытая смола содержит воду, для освобождения от воды ее нагревают в открытой фарфоровой чашке в термостате при 100 — 105° С. Получается твердая, прозрачная слабокоричневого цвета смола с температурой плавления 70 — 80° С. Смола хорошо растворяется в спирте, ацетоне, спиртобензольной смеси и т. д. Выход — 60 — 70 г.

Пояснение. Смола алколит представляет собой продукт этерификации гидроксильных групп фенолфталеина. Согласно работам Н. Д. Зелинского и Б. В. Максорова<sup>48</sup>, это — простой двузамещенный эфирфенолфталеина, который получается следующим образом:





#### 4. Смола из циклогексанона и формальдегида

1. Циклогексанона химически чистого 100 г.
2. Формалина 30-процентного 120 г.
3. 40-процентного раствора едкого натра 10 г.

В круглодонную колбу вместимостью в 500 см<sup>3</sup> помещают 100 г циклогексанона и 10 г водного раствора едкого натра. Колбу помещают на водяную баню и закрывают пробкой с двумя отверстиями: в одно отверстие вставляют обратный холодильник, а в другое помещают капельную воронку. Затем отвешивают 120 г формалина и помещают в капельную воронку. После чего открывают кран и медленно приливают формалин. Реакция идет с разогреванием, возможно вскипание смеси. Как только весь формалин введут, нагревают содержимое колбы 2—3 часа. В конце реакции отделяется тяжелый маслянистый продукт конденсации. Нагревание прекращают, смесь охлаждают до 50—60° С и осторожно сливают верхний водный слой. Смоляной слой переносят в фарфоровую чашку и промывают горячей водой до исчезновения следов щелочи (реакция на лакмус).

Промытая нейтральная смола обезвоживается нагреванием в термостате или на масляной бане при 110—120° С. Когда смола делается прозрачной, температуру повышают до 130—135° С и нагревают при этой температуре в течение одного часа. Горячую смолу выливают на жест и дают охладиться. Получается светложелтого цвета прозрачная твердая смола, хорошо растворимая почти во всех обычных органических растворителях, например в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе, амилацетате, бензоле, толуоле, муравьиной кислоте, циклогексаноне и т. д. Выход 85 г.

#### 5. Смола из скипидара и формальдегида

1. Скипидара— 100 г.
2. Формалина 40-процентного 56 г.
3. Серной кислоты 66-процентной 220 г.
4. Аммиака 25-процентного 300 г.

В колбу Эрленмейера вместимостью в 500 см<sup>3</sup> помещают 100 г скипидара и при энергичном помешивании и охлаждении вводят небольшими частями 220 г серной кислоты. Температура при внесении серной кислоты не должна подниматься выше 40° С. Как только сер-

ная кислота будет прибавлена, сразу же приливают по частям 56 г формалина. Смесь охлаждают водой с таким расчетом, чтобы температура все время была не выше 40° С. После этого содержимое колбы закрывают бумажкой и оставляют стоять при комнатной температуре на 12 час., а потом нейтрализуют аммиаком.

Аммиак прибавляют медленно, энергично размешивая смесь. Как только смесь изменит черный цвет в зеленоватый, нейтрализацию прекращают. Нейтральная смесь охлаждается, переносится в воронку Бюхнера и жидкость отсасывается. Осадок промывается слабым 1-процентным раствором аммиака, переносится в фарфоровую чашку и нагревается на водяной бане до получения желтой окраски массы. Масса снова переносится в воронку Бюхнера, отсасывается и промывается горячей водой. Промытую смолу высушивают на водяной бане при 70°—80° С. Для окончательной очистки и удаления остатка воды и не вошедшего в реакцию полимеризации скипидара смолу переносят в колбу Вюрца и нагревают до 29° С. Затем отгоняют воду и скипидар, которые конденсируются при помощи наклонного холодильника и собираются в приемной колбе. После отгонки примесей оставшейся в колбе смоле дают охладиться до 150° С и выливают на лист жести. Получается темнокоричневого цвета твердая, плавкая смола, хорошо растворимая в бензоле, толуоле и этиловом эфире. Выход получается в 89 г.

#### 6. Смола из п-диоксифенилсульфона и формальдегида

- |                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| 1. п-диоксифенилсульфона             | 125 г. |
| 2. Формалина 30-процентного          | 65 г.  |
| 3. Уксусной кислоты 80-процентной    | 30 г.  |
| 4. Соляной кислоты концентрированной | 15 г.  |

Смесь из 125 г п-диоксифенилсульфона, 100 г воды и 65 г формалина помещают в круглодонную колбу вместимостью в 1000 см<sup>3</sup>. Колбу ставят на водяную баню, соединяют с обратным холодильником и при нагревании к смеси прибавляют небольшими порциями 30 г уксусной кислоты. Затем смесь доводят до кипения и медленно приливают 15 г концентрированной соляной кислоты. Кипятят массу около 5 часов, т. е. до тех пор, пока не останутся только следы формальдегида и смесь не разделится на два слоя: верхний, состоящий из воды—и нижний—из смолистого продукта конденсации. Верхний слой воды сливают, а нижний—переносят в колбу Вюрца и отгоняют в вакууме летучие части смолы. Отгонку в вакууме прекращают после того, как остаток отгона в колбе в нагретом состоянии будет иметь вид густого сиропа. Горячий сироп выливают на лист жести и дают охладиться. Получается от светложелтого до красновато-желтого цвета твердая смола, лишенная неприятного запаха. Смола хорошо растворяется в спирте, ацетоне и щелочах. Выход 90 г.

#### 7. Смола из фенола, ацетона и формальдегида

- |                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| 1. Кристаллического фенола          | 210 г.  |
| 2. Ацетона                          | 41,5 г. |
| 3. Концентрированной серной кислоты | 20,5 г. |

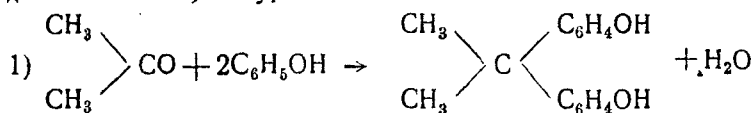
4. Формалина 40-процентного

55 г.

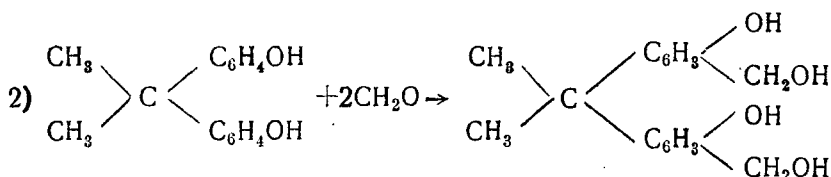
5. Водного 50-процентного раствора едкого натра 4 г.

В круглодонную колбу помещают 210 г фенола, 41,5 г ацетона и 20,5 г соляной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают при указанной температуре до тех пор, пока из нее не выпадет масса кристаллов. Затем нагревание прекращают, кристаллы промывают слабым раствором уксусной кислоты, отжимают и сушат. После этого растворяют 75 г сухих кристаллов, оксифенилдиметилметана, в круглодонной колбе в смеси из 55 г формалина и 4 г раствора едкого натра. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и снова нагревают на кипящей водяной бане в течение 3—4 часов. В результате этой реакции образуется смола, которую отделяют от воды и остатков формальдегида, прибавлением небольшого количества разбавленной соляной кислоты до нейтральной реакции. При этом выпадает смола, которую отделяют и сушат на воздухе или в вакууме при 50° С. Получается смола, хорошо растворимая в спирте, ацетоне, уксусном эфире, циклогексанолацетоне и глицерине. Выход достигает 68 г.

Пояснение. Ацетон реагирует с фенолом в присутствии кислых катализаторов с образованием кристаллического тела, диоксифенилдиметилметана, по уравнению <sup>44</sup>.



Согласно исследованиям Beatty<sup>45</sup> дальнейшая реакция конденсации между диоксифенилдиметилметаном и формальдегидом идет по уравнению.



Эти продукты конденсируются между собою или с остатками формальдегида и ацетона, образуют более сложные молекулы, смеси которых представляют фенольноацетонформальдегидные смолы.

## 8. Смола из крахмала и хлористого бензила

(по способу Б. В. Максорова и К. А. Андрианова)

1. Крахмала 320 г.

2. Хлористого бензила 750 см<sup>3</sup>.

3. 28-процентного водного раствора едкого натра 375 см<sup>3</sup>.

В глубокой фарфоровой чашке диаметром 17—20 см смешивают 320 г крахмала с 375 см<sup>3</sup> водного раствора едкого натра (из расчета на одну молекулу C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, 2 молекулы едкого натра). Смесь переносят в фарфоровую ступку и хорошо растирают до тех пор, пока не получают мелкий порошок. Затем порошок помещают в широкогорлую склянку вместимостью в 3 л и приливают 750 см<sup>3</sup> хлористого

бензила. Слянку ставят на масляную баню, нагревают при  $100^{\circ}\text{C}$ , размешивая смесь механической мешалкой. Прекращают нагревание, как только смесь делается полупрозрачной, это обыкновенно наступает через 6—8 часов. Переносят все в круглодонную колбу емкостью в 2 л и отгоняют из смолы избыток хлористого бензила при помощи водяного пара. Промывают смолу водяным паром до тех пор, пока перегоняющаяся вода не будет совершенно прозрачной. Промытую смолу переносят в фарфоровую чашку, охлаждают водой и охлажденную растирают в ступке в мелкий порошок. Порошок сушат на воздухе при комнатной температуре, для чего расстилают ее тонким слоем на листе фильтровальной бумаги. Потом дополнительно сушат еще в течение 10—12 часов в эксикаторе. Смола хорошо растворяется в ацетоне в спиртобензольной смеси и т. д. Температура каплепадения по Уббеллоде  $80^{\circ}$ — $90^{\circ}\text{C}$ . Выход в 520 г.

Очистка смолы. В круглодонной колбе емкостью в 1,5—2 л, соединенной с обратным холодильником, растворяют 250 г смолы в 250 см<sup>3</sup> этилового спирта (при кипячении на водяной бане). Затем раствор охлаждают, отделяют от выпавшего осадка смолы холодный раствор спирта декантацией, а осадок смолы растворяют при комнатной температуре в 250 см<sup>3</sup> ацетона. Для выделения смолы из раствора ацетона раствор выливают тонкой струей при энергичном помешивании в 1 л холодной воды и дают отстояться в течение 20—30 минут, затем отделяют хлопья смолы при помощи фильтрации. Белый порошок смолы сушат при комнатной температуре в течение 10—12 часов, а потом в эксикаторе 8—10 часов. Получается светлая смола с температурой каплепадения по Уббеллоде  $120^{\circ}\text{C}$ . Выход 430 г.

## 9. Смола из картофеля и хлористого бензила

(по способу Б. В. Максорова и К. А. Андрианова)

1. Картофеля 500 г.
2. Хлористого бензила 1000 г.
3. 30%-ного раствора едкого натра 160 см<sup>3</sup>.

500 г картофеля растирают при помощи железной терки в слабощелочную воду. Отжимают тертый картофель до начального веса и прибавляют к нему при энергичном помешивании 160 см<sup>3</sup> 30-процентного раствора едкого натра. Смесь еще тщательно растирают в фарфоровой ступке до получения вязкой однородной массы и оставляют при комнатной температуре на 10—15 часов. Затем массу измельчают и помещают в широкогорлую слянку емкостью в 1 л. Прибавляют в слянку 450 см<sup>3</sup> хлористого бензила и все нагревают на масляной бане при  $100^{\circ}\text{C}$ , непрерывно размешивая до тех пор, пока смесь не делается полупрозрачной (это наступает через 12—15 часов). После этого нагревание прекращают, переносят реакцию смесь в круглодонную колбу вместимостью 1,5—2 л и промывают смолу водяным паром до полного удаления не вошедшего в реакцию хлористого бензила. Перегонку с водяным паром прекращают, как только начнет перегоняться совершенно прозрачная жидкость. Горячую смолу выливают в фарфоровую чашку, охлаждают холодной водой и холод-

ную смолу растирают при помощи фарфоровой ступки в мелкий порошок. Порошок расстилают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги и сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 3—5 часов, а потом еще в течение 4—5 часов в эксикаторе. Получается почти бесцветная или слабожелтоватого цвета смола, хорошо растворимая в ацетоне, спиртобензольной смеси, спиртотолуоле и т. д. Температуры каплепадения смолы по Уббелоду 80—90° С. Очистка производится, как и смолы, из крахмала и хлористого бензила. Выход 180 г.

#### 10. Смола из казеина и хлористого бензила

(по способу Б. В. Максорова и К. А. Андрианова)

1. Казеина сычужного 95 г.

2. Хлористого бензила 300 г.

3. 20-процентного раствора едкого натра 250 г.

95 г сычужного казеина смешивают в фарфоровой чашке с 250 г 20-процентного раствора едкого натра и смесь оставляют в эксикаторе в течение 15 часов. Затем обработанный щелочью казеин помещают в круглодонную колбу вместимостью в 1 л, соединяют с обратным холодильником, приливают туда же 300 см<sup>3</sup> хлористого бензила и нагревают на масляной бане при 100° С в течение 6—7 часов, т. е. до тех пор, пока смесь не сделается полупрозрачной, затем нагревание прекращают, переносят полупрозрачную смесь в круглодонную колбу емкостью в 2 л и отгоняют избыток хлористого бензила при помощи водяного пара. Перегонку водяным паром прекращают как только перегоняющаяся жидкость не будет совершенно прозрачной. Промытую смолу охлаждают холодной водой в фарфоровой чашке и растирают в порошок. Порошок расстилают тонким слоем на бумаге и сушат в течение 3—5 часов при комнатной температуре на воздухе, а потом еще 5—6 часов в эксикаторе. Получается желтоватокоричневого цвета твердая смола, хорошо растворимая в ацетоне, бензоле, горячем спирте, спиртобензольной смеси, спиртополучольной смеси и т. д. Температура каплепадения смолы по Уббелоду 60—80°. Выход 150 г. Очистка смолы производится так же, как и смолы из крахмала и хлористого бензила. Температура каплепадения очищенной смолы 95—100°.

---

#### ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И УПОМИНАЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kreamer nud Spilker, Ann. 312, 264, 1900 г.; Ber 29, 552; Ber 23, 78, 84, 3169, 3269, 29, 552, 1896 г.; 33, 2257, 1900 г.; 34, 1887, 1901 г.; 36, 645, 1903 г.
2. Ultermir Ann. 312, 264.
3. Houel Kunststoffe № 3—4—5, 1931.
4. Houel Kunststoffe № 3—4—5, 1931.
5. Miller Plöchl, Hofer Ber 25, 2028.
6. Tolens Ber 17, 657, 1884.
7. Protesi Gazzeta Chimica, Staliana, 14, § 55.
8. Tolens und Welington Ber 17, 657; 18, 3309.
9. Eibner Ann. 302, 349.
10. Райков Chem. Zeit. 20, 307.
11. Staudinger H. Zeit. omolin ch. 37, 67, 1929. Helv. Chim. Acta 5, 785, 1922 г;

- 7, 23, 842, 1924; 8, 41, 65, 67, 1925 г.; 9, 529, 1926 г.; 11, 1077, 1052, 1928 г.; Ber. 53, 1073 1920 г.; 57, 1203, 1929 г.; 59, 3019, 1926; 60, 1782, 1927 г.; 61, 2427, 1928 г.; 62, 241, 263, 1929 г.; Ann. 447, 97, 110, 1928; Z. Physik Chim. 128, 425, 1927 г.; Kautschuk, 237, 1927 г.
12. Б. В. Максоров. „Вестник электротехники“ № 7—8, 1930 г.
13. Ber. 14, 27; Ann. 361, 131.
14. Lüdy Monatshefte Chem. 10, 297; Ann. 316, 180; Hemmeleyer Monatshefte Ch. 12, 94.
15. Traus Chem. Soc. 113, 238, 1918 г.
16. M. Von Lauer. Bull. Soc. Chem. Belgique 28, 318.
17. Herzog und Kreidl. Oster R. Ztg. 24, 76; L. anorg. Chem. 35, 465, 641; 36, 471; Ch. Ztg. 49, 119, 138.
18. Scheiber und Säindig. Die Kunstlichen Harze, 1929 г.
19. Б. В. Максоров и К. А. Андрианов Труды В. Э. И., вып. 23, 1932 г.
20. British Plastics. 4, 1932 г.
21. H. Staudinger Helv. Chim. Acta 5, 785; 7, 23, 842; 8, 41, 65, 67; 9, 529; 11, 1077; 1052, 57, 1073; 57, 1203; 53, 3019; 60, 1782; 61, 2427; 62, 241.
22. L. Lederer. Ber. 40, 2532, 1907, г.
23. Baekeland Chem. Ztg. 1246, 1912 г.
24. N. Megson et A. Drummond I. Soc. Chem. Ind. 29, 251, 1930 г.
25. Auwers Ber. 40, 2411, 1907 г.
26. Cato I. Chem. Ind. Japon. 24, 586, 1921 г.
27. Raschig Zeitschr. f. angewandte Chem. 1921, 1925 г.
28. M. Koebner D.R.P. 30145.
29. N. Megson et A. Drummond. I. Soc. Chem Ind. 29, 251, 1930 г.
30. Raschig. Z. Ang. Ch. 1913; 1912 г.
31. M. Koebner D.R.P. 301, 451; Chem. Ztg. 57, 619, 1920 г.
32. Fr. Pollak and Fr. Riesenfeld. British Plastics and Moulded. Product. 225, 1931 г.
33. E. Blumfeld Chem. Zeitung, 493, 548, 643, 1929 г.
34. Wurtz Compt. rend. 76, 1166. 1873; 83, 255, 1259, 1876; L. Rorn, Monatsh. 21, 80. (1880); Nowak Ebenda, 22, 1140, 1881, M. Bergman, E. Kann. Ann. 438, 287; C. 1924 г. II 1079.
35. Hammersten Ann. 421, 293, 1920 г.
36. Schweigg Jurn. 38, 324.
37. Ann. 5, 25, 1833; 14, 133, 1835; 66, 153, 1848.
38. Ann. 14, 140, 1835.
39. Arkiv f. kemi 4, 15, 1912; C. 1912 г. II, 1194.
40. Ann. 421, 293, 1920; C. 1921, I, 209.
41. Scheiber—Sändig. Die Künstlichen Harze, 1929 г.
42. Carleton Ellis. Synthetic resins and their Plastics, 1923 г.
43. Ind. and Eng. Chem., 1932 г.
44. U. S. Pat. 1113926, Oct. 13, 1914 г.; 11588962, Nov. 2, 1915 г.; 1225748, 1225749 и 1225750, May 15, 1917 г.; French Pat. 447647, 1912; British Pat. 18824, 1912 г.
45. French Pat. 384425, Nov. 27, 1907 г. I. S. C. I. 1908, 457.

Сдано в набор 25/X 1932 г.  
 Подписано к печати 21/II—1933 г.  
 Формат бумаги 62 × 94<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
 Количество печатн. л. 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub>  
 Количество печат. знаков в листе 51584  
 Индекс 1

Редактор Т. Сычева  
 Технич. редактор В. Боголюбов  
 Гизлегпром № 411/к.  
 Тираж 5.000 экз.  
 Заказ № 1428  
 Уполномоч. Главлита № В—41735

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Предисловие . . . . . | 2 |
|-----------------------|---|

## I. Общая часть

|                                              |   |
|----------------------------------------------|---|
| 1. Испытание смол на растворимость . . . . . | 3 |
| 2. Отгонка летучих частей . . . . .          | 4 |

## II. Физикохимические испытания смол

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Определение удельного веса смол пикнометром . . . . .                                  | 6  |
| 2. Определение удельного веса смолы по Дитриху . . . . .                                  | 7  |
| 3. Определение точки размягчения смолы по Кремер-Сарнову . . . . .                        | 7  |
| 4. Определение температуры размягчения и плавления смолы в капилляре . . . . .            | 8  |
| 5. Определение точки каплепадения смол по Уббелоде . . . . .                              | 9  |
| 6. Определение показателя преломления смол . . . . .                                      | 10 |
| 7. Определение вязкости раствора смолы по Оствальду . . . . .                             | 12 |
| 8. Определение мягкости (проницаемости) смолы пенитрометром по Ричардсону и Дау . . . . . | 13 |
| 9. Определение тягучести смолы дуктилометром Дау и Смита . . . . .                        | 15 |
| 10. Определение твердости смол аппаратом Клемена . . . . .                                | 16 |

## III. Химические испытания смол

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Кислотные числа и числа омыления смол . . . . .                                   | 17 |
| 2. Определение фенола по способу Корресчаарга . . . . .                              | 19 |
| 3. Определение иодного числа смол по Гюблю-Валлеру . . . . .                         | 20 |
| 4. Определение бромного числа смол по способу Кнопа . . . . .                        | 22 |
| 5. Определение роданового числа смол . . . . .                                       | 23 |
| 6. Определение ацетильного числа смол . . . . .                                      | 24 |
| 7. Определение числа гидроксильных групп в смоле по Церезитинову и Чугаеву . . . . . | 26 |
| 8. Определение молекулярного веса смол по способу Раства . . . . .                   | 27 |
| 9. Определение молекулярного веса смол криоскопическим способом . . . . .            | 29 |

## IV. Способы открытия и определения искусственных смол

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Основные группы искусственных смол и их характеристики . . . . . | 31 |
| 2. Приготовление смолы для испытания . . . . .                      | 33 |
| 3. Физические испытания . . . . .                                   | 33 |
| 4. Химические испытания . . . . .                                   | 34 |

## V. Методы получения искусственных смол

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1. Полимеризационные смолы . . . . .                       | 48 |
| 2. Конденсационные смолы . . . . .                         | 48 |
| Перечень использованной и упоминаемой литературы . . . . . | 87 |

Д

8824 343