

УДК 661.185:677.041.517

ТЕХНОЛОГИЯ ПАВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Юсибова Ю. М., Исак А. Д., Попов Е. В.

TECHNOLOGY BASED SURFACTANTS PHENOL DERIVATIVES

Yusibova Y. M., Isak A. D., Popov E. V.

Разработана технология сульфометилирования фенола и его производных в условиях межфазного катализа. Экспериментальная проверка технологических свойств полученных диспергаторов на основе сульфометилированной фенолоформальдегидной и крезолоформальдегидной смол (диспергатор ФС и диспергатор КС соответственно) подтвердила их высокие коллоидно-химические свойства. Полученные продукты могут быть использованы в качестве анионоактивных поверхностно-активных веществ. Преимуществами данной технологии являются – безотходное, одностадийное производство, отечественное сырье.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества (ПАВ), межфазный катализ, фенолоформальдегидная смола, крезолоформальдегидная смола, межфазный катализ.

1. Введение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) занимают важное место в различных областях промышленности, народного хозяйства, строительной индустрии. Они снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Это свойство ПАВ позволяет применять их для множества практических целей [1].

Наиболее распространенными являются анионные ПАВ на основе продуктов конденсации фенола и его производных с формальдегидом.

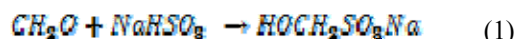
Фенол и его производные являются одним из важнейших сырьевых продуктов химической промышленности. В виде отдельных соединений фенолы используются ограниченно, зато их различные производные применяют широко. Фенолы способны вступать в химические реакции как по гидроксильной группе, так и по ароматическому кольцу [2].

Сульфометилирование бисульфитными производными обычно проводят путем смешения: альдегида, водного бисульфита натрия и органического соединения.

В нашем случае были использованы: формальдегид, водный бисульфит натрия и фенол или крезолы.

Продукты взаимодействия формальдегида с

бисульфитом натрия или сульфитом натрия имеют структуру оксиметансульфоната натрия, который в свою очередь вступает в реакцию с фенолом и крезолом, чтобы сформировать сульфированные производные:



Полученную смесь выдерживают в течение нескольких часов при нейтральной или слабощелочной реакции среды при комнатной или более высокой температуре.

Эксперимент проводили при мольном соотношении формальдегид: бисульфит натрия, равном 1: 1,25. Незначительный избыток сульфита натрия вводится для смещения равновесия обратимой реакции 2 в сторону образования оксиметансульфоната натрия.

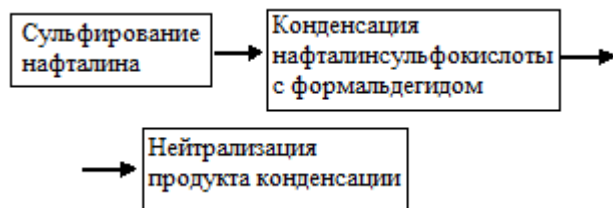
Добавление избыточного количества сульфита натрия по сравнению с формальдегидом дает продукт с пониженной молекулярной массой.

Увеличение мольного отношения сульфита натрия к формальдегиду приводит к образованию большего количества оксиметансульфоната натрия за счет оставшихся количеств не прореагировавшего формальдегида.

2. Анализ последних исследований и публикаций. При наличии обширного патентного материала по получению диспергаторов на основе сульфометилированных феноло- и крезолоформальдегидных смол [3], практически отсутствуют данные о влиянии состава этих продуктов на их физико-химические свойства, что затрудняет использование данных продуктов.

Наиболее изученными и распространенными являются диспергаторы на основе продуктов конденсации нафталин-2-сульфокислоты с формальдегидом. Такие продукты широко применяются в качестве компонента пластифицирующих добавок в строительной индустрии. В настоящее время выпускаются в России под торговым названием диспергатор НФ.

Технология получения диспергатора НФ состоит из следующих основных стадий:



Существенными недостатками данной технологии является многостадийность, сложное аппаратное оформление процесса, использование в качестве основного сырья дорогостоящего и дефицитного нафталина, образование большого количества трудноутилизуемых сточных вод. Эти факторы обуславливают поиск и разработку новых эффективных продуктов с аналогичными свойствами.

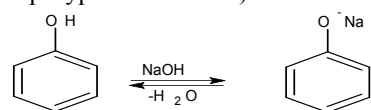
Из других анионных ПАВ, которые применяются в промышленности, известен диспергатор СС (продукт взаимодействия смеси крезолов с 2-нафтол-6-сульфокислотой (соль Шеффера), формальдегидом и сульфитом натрия). Технология этого соединения также имеет ряд недостатков: многостадийность процесса, дорогое сырье.

3. Целью настоящей работы является разработка технологии анионактивных ПАВ на основе сульфометилированных феноло-, крезоло-формальдегидных смол. Основным компонентом такого процесса являются фенол и крезол.

4. Экспериментальная часть. Исследование проводилось на основе практических данных, полученных при проведении реакции сульфометилирования фенолов и крезолов заранее приготовленным бисульфитным производным формальдегида в водной среде при соотношении компонентов 1:1 и различной щелочности раствора.

Направление реакции сульфометилирования фенолов бисульфитными производными напрямую зависит от щелочности среды. Влияние щелочи на процесс сульфометилирования можно объяснить ее специфическим действием на реакцию между формальдегидом и бисульфитом или переводом труднодиссоциирующего фенола в фенолят.

Для исследования влияния щелочи был проведен ряд опытов с применением фенола, превращенного путем добавления едкого натра в фенолят (температура 96 – 140 °С):



В табл. 1 приведены загрузки реагентов.

Реакция обычно протекает при температуре 130–140 °С. Полученная реакционная масса представляет собой двухфазную систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей. При исследовании замечено распределение фенола в верхнем органическом слое, а нижний слой представлял собой водный раствор бисульфитного производного формальдегида. Степень перехода реагентов через поверхность раздела фаз (ПРФ) низкая.

При переводе фенола в фенолят натрия, с последующим сульфометилированием бисульфитным производным формальдегида реакционная масса представляет собой раствор.

Задачей исследований являлся поиск метода проведения реакции сульфометилирования, который позволил бы увеличить скорость реакции между фенолом и бисульфитным производным формальдегида при сохранении высокого выхода целевого продукта.

Изучение последних публикаций, посвященных современным методикам проведения органического синтеза, показал, что представляет интерес рассмотрение метода межфазного катализа.

Межфазный катализ – ускорение реакций в гетерофазных системах при добавлении так называемых катализаторов фазового переноса. Используется обычно в системах жидкость-жидкость (обычно водный раствор-органический раствор) и твердая фаза-жидкость (как правило, органический раствор), реже в системах газ-твердая фаза и газ-жидкость. Для успешного применения МФК принципиально важен правильный выбор катализатора межфазного переноса. Основная функция катализатора состоит в переносе анионов реагирующей соли в органическую фазу в форме ионных пар.

Таблица 1

Загрузки реагентов

Сырье	Масс. доля осн. в-ва, %	Масса, г		Плотность, г/см ³	Объем, см ³
		технич.	100%		
Сульфит натрия	94	429	403	1,196	460
Вода	тех.вес	240	-	1,0	240
Фенол (крезол)	99	190	188	1,047	182
Формалин	37	203	75	1,09	187
Итого	-	822	666	-	1069

Наиболее часто используемыми катализаторами являются ониеые соли или комплексообразователи, которые могут связывать ионы щелочных металлов и таким образом переводить их в раствор. Метод межфазного катализа имеет значительные преимущества по сравнению с общепринятыми методами:

- обеспечиваются более высокие скорости реакций и более низкие температуры реакций;
- во многих случаях можно использовать более простое оборудование;
- увеличение селективности реакции и подавление побочных реакций позволяет получить более высокие выходы продукта [4].

Метод межфазного катализа находит применение при наличии в реакционной системе двух и более несмешивающихся фаз и поверхности раздела между ними. Концентрация молекул самого разного типа на ПРФ выше, чем в объеме той или иной фазы, что объясняется явлением адсорбции в результате действия дисперсионных и электростатических сил (физическая адсорбция) либо химического средства (хемосорбция) [5].

В методе межфазного катализа в системах жидкость-жидкость скорость перехода реагента через ПРФ может быть определяющей для скорости реакции. Помимо адсорбции ионов из водной фазы на ПРФ и десорбции ионных пар с ПРФ в органическую фазу на скорость перехода влияет и скорость образования ионных пар на ПРФ, что доказано экспериментально для случая экстракции ионных пар (Q^+ - катион четвертичной аммониевой соли; A^- - переносимый в органическую фазу анион). На рис. 1 представлен перенос ионов на поверхности раздела фаз.

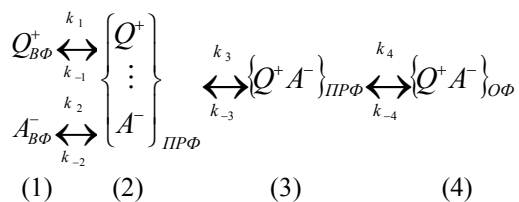


Рис. 1. Перенос ионов на поверхности раздела фаз:
 (1) – адсорбция ионов на ПРФ; (2) – разделенная ионная пара на ПРФ; (3) – тесная ионная пара на ПРФ;
 (4) – десорбция ионной пары

В случае мицеллярного катализа ускорение реакции (обычно в 10^4 раз) обусловлено, прежде всего, резким увеличением локальной концентрации реагентов в мицеллах по сравнению с их концентрацией в гомогенных условиях [5].

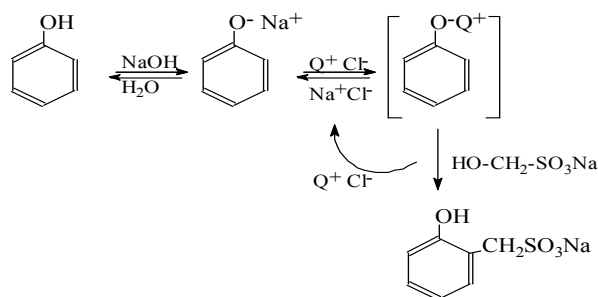
Эффект межфазного катализа состоит в экстракции ионов и даже нейтральных молекул под действием катализатора из одной фазы в другую. При этом ониеые соли образуют устойчивые ионные пары с различными противоионами. От устойчивости такой ионной пары зависит эффективность экстракции между фазами [6].

Подробное рассмотрение общепринятого механизма межфазного катализа позволяет

предположить возможность его применения для активации реакции сульфометилирования ароматических соединений производных фенола.

Практические исследования реакции сульфометилирования фенола и его производных подтверждают эффективность применения катализаторов межфазного переноса – четвертичных аммониевых солей (ЧАС) для ускорения реакции, увеличения выхода продукта при проведении реакции в мягких условиях ($96-98^\circ\text{C}$) и слабощелочной реакции среды ($\text{pH} = 8$).

Сульфометилирование в присутствии четвертичных аммониевых солей, вероятно, происходит по следующей схеме:



Результаты исследований. Исходя из полученных данных, разработана технология сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидной смолы, используемых как анионоактивное ПАВ. Преимуществами данной технологии являются безотходное, одностадийное производство, доступное отечественное сырье.

Технологическими характеристиками, определяющими области применения ПАВ, являются диспергирующая, стабилизирующая и разжижающая способности (т.е. минимальная концентрация ПАВ, обеспечивающая стабильность системы). В литературе отсутствуют данные по исследованию влияния состава таких продуктов на их поверхностно-активные свойства. Нами изучено влияние состава и степени сульфирования ПАВ на основе таких продуктов на их поверхностно-активные свойства. В таблице 2 приведены данные по соотношению полимерных фракций (К), меры сульфирования (S), и стабилизирующая способность (А) исследуемых продуктов.

Из известных анионных ПАВ невозможно сформировать ряды с постоянной для каждого ряда степенью сульфирования, но с различной величиной К. Поэтому исследуемые ПАВ характеризовали произведениями величин К и S.

На рис. 2 показано влияние величины $K \cdot S$ анионных ПАВ на их стабилизирующую способность (А).

Как следует из рисунка 2 понижение величины $K \cdot S$ приводит к повышению величины А. С понижением степени сульфирования и повышением содержания низкомолекулярной фракции в исследуемых ПАВ произведение $K \cdot S$ уменьшается, а значит, увеличивается их стабилизирующая способность.

Таблица 2

Стабилизирующая способность, соотношение полимерных фракций, мера сульфирования анионных ПАВ

Анионные ПАВ		К	S	К*S	$A \cdot 10^{-2}$, г/дм ³
Диспергатор СС	обр. 1	2.2	2.7	5.9	3.2
	обр. 2	0.4	2.5	1.0	2.1
	обр.3	2.7	2.8	7.7	3.4
	обр. 4	0.3	2.5	0.75	1.9
Диспергатор КС	обр. 1	0.4	3.3	1.3	2.2
	обр. 2	0.5	3.2	1.6	2.3
	обр. 3	0.4	2.6	1.0	2.0
	обр. 4	0.8	3.0	2.4	2.6
	обр. 5	0.8	2.5	2.0	2.5
Диспергатор ФС	обр. 1	0.9	2.5	2.3	2.6
	обр. 2	0.9	2.9	2.6	2.8
	обр. 3	0.2	2.5	0.5	1.7
	обр. 4	1.3	3.2	4.2	3.2

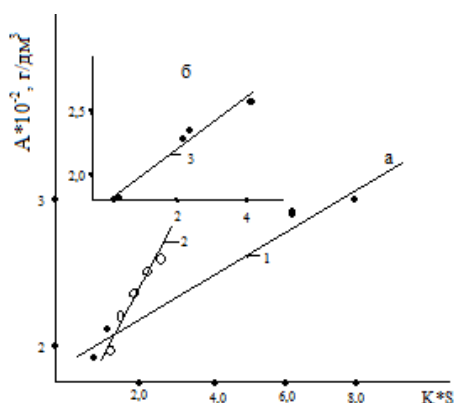


Рис. 2. Влияние величины K*S анионных ПАВ на их стабилизирующую способность (A): 1 – диспергатор СС, 2 – сульфометилированная крезолоформальдегидная смола (диспергатор КС), 3 – сульфометилированная фенолоформальдегидная смола (диспергатор ФС)

Из приведенных сравнительных характеристик полученных веществ видно, что стабилизирующая способность (A) исследуемых продуктов находится примерно на одном уровне. Таким образом, диспергатор ФС является адекватной заменой других подобных продуктов, а технология его получения характеризуется рядом преимуществ.

На основании этого дальнейшие исследования проводились с целью определения оптимальных технологических параметров получения диспергаторов ФС и КС с высокой стабилизирующей способностью.

После определения соотношения полимерных фракций и степени сульфирования, полученного при оптимальных условиях образцов сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидных смол, установлено, что образцы имеют наименьшее значение величины K и S (образец 3, табл. 2). Экспериментальная проверка стабилизирующей способности смолы подтвердила, что выбранное соотношение компонентов является предпочтительным, и полученная смола обладает максимальной стабилизирующей способностью. На основании исследования токсико-гигиенических свойств установлено, что полученные продукты – диспергатор ФС и КС относятся к третьему классу опасности. В таблице 3 приведена сравнительная характеристика полученных и используемых химических веществ.

Таблица 3

Сравнительная характеристика полученного и используемых химических веществ

Наименование показателей	Диспергатор НФ	Диспергатор СС	Диспергатор ФС, диспергатор КС
Область применения	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество, пластификатор строительных материалов	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество	стабилизатор органических красителей, пигментов и латексов; текстильно-вспомогательное вещество, суперпластификатор строительных материалов, расширитель свинцовых аккумуляторов, дубильное вещество
Обеспеченность отечественными ресурсами	Не обеспечено	Не обеспечено	Обеспечено
Стадийность производственного процесса, длительность, час	5-стадийное, 36 час.	3-стадийное, 12 час.	1-стадийное, 3 час.
Внешний вид, товарная форма	порошок светло-коричневого цвета, 15 - 32%-ная суспензия темно-коричневого цвета	25-30%-ная вязкая суспензия темно-коричневого цвета	35-45%-ная вязкая суспензия красновато-коричневого цвета
Срок хранения, лет	Не менее 2	Не менее 1	Не менее 3
Экологичность производства	имеет отходы – до 1,5 т/т	имеет отходы – до 0,8 т/т	Безотходная технология

6. Выводы. В результате проведенных исследований предложена технология диспергаторов на основе сульфометилированной феноло- и крезолоформальдегидной смол. Экспериментальная проверка технологических свойств диспергаторов подтвердила их высокие коллоидно-химические свойства.

Определены технологические параметры реакции сульфометилирования фенола и крезола в известных условиях и в присутствии катализаторов межфазного переноса. Показано, что проведение реакции в таких условиях позволяет снизить основные технологические параметры: температуру, давление, продолжительность процесса.

Преимуществами данной технологии являются безотходное, одностадийное производство, доступное отечественное сырье. Полученные продукты могут быть использованы в качестве анионоактивных поверхностно-активных веществ.

Л и т е р а т у р а

1. Москвичев Ю.А. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение): [монография] / Москвичев Ю.А., Фельдблюм В.Ш. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2007. – 411 с.
2. Харлампович Г.Д. Фенолы / Г.Д. Харлампович, Ю. В.Чуркин. – М.: Химия, 1974. – 377с.
3. Пат. 3872056 США, МКИ С 08 G. Sulfometylated phenol-formaldehyde resin dye dispersion / Daubach E., Windel H., Boeht W., Weiser D (ФРГ); BASF. – № 2433361 ; заявл 14.01.74; опубл. 18.03.75; НКИ 260 / 49. – 4 р.
4. Демлов Э. Межфазный катализ / Демлов Э., Демлов З ; [пер. с англ. С.С. Юфита] ; под ред. Л.А. Яновской. – М.: Мир, 1987 – 465 с.
5. Юфит С.С. Теоретические основы и механизмы межфазного катализа / Юфит С.С. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 2, № 31. – С. 122-134.
6. Вебер В. Межфазный катализ в органическом синтезе / Вебер В., Гокель Г. ; [пер. с англ. Г.А. Артамкиной]. – М.: Мир, 1980. – 327 с.

R e f e r e n c e s

1. Moskvichev Yu. A. Khimiya v nashey zhizni (produkty organicheskogo sinteza i ikh primeneniye): [monografiya] / Moskvichev Yu. A., Feldblyum V.Sh. – Yaroslavl: Izd-vo YaGTU, 2007. – 411 s.
2. Kharlampovich G. D. Fenoly / G. D. Kharlampovich, Yu. V.Churkin. – M.: Khimiya, 1974. – 377s.
3. Pat. 3872056 SShA, MKI S 08 G. Sulfometylated phenol-formaldehyde resin dye dispersion / Daubach E., Windel H., Boeht W., Weiser D (FRG) ; BASF. – № 2433361 ; zayavl 14.01.74 ; opubl. 18.03.75 ; NKI 260 / 49. – 4 r.
4. Demlov E. Mezhfaznyy kataliz / Demlov E., Demlov Z ; [per. s angl. S. S. Yufita] ; pod red. L. A. Yanovskoy. – M.: Mir, 1987 – 465 s.
5. Yufit S. S. Teoreticheskiye osnovy i mekhanizmy mezhfaznogo kataliza Yufit S. S. // ZhVKhO im. D.I. Mendeleeva. – 1986. – T. 2, № 31. – S. 122-134.
6. Veber V. Mezhfaznyy kataliz v organicheskom sinteze / Veber V., Gokel G. ; [per. s angl. G.A. Artamkinoy]. – M.: Mir, 1980. – 327 s.

Юсібова Ю.М., Ісак О.Д., Попов Є.В. Технологія ПАР на основі похідних фенолу

У статті запропонована технологія сульфометилування фенолу і його похідних в звичайних умовах і в умовах міжфазного каталізу. Експериментальна перевірка технологічних властивостей отриманих диспергаторів на основі сульфометильованих фенолоформальдегідної і крезолоформальдегідної смол (диспергатор ФС і диспергатор КС відповідно) підтвердила їх високі коллоїдно-хімічні властивості. Визначено технологічні параметри реакції сульфометилування фенолу і крезолу у відомих умовах і в присутності катализаторів міжфазного переносу. Показано, що проведення реакції в таких умовах дозволяє знизити основні технологічні параметри: температура, тиск, тривалість процесу.

Отримані продукти можуть бути використані як аніоноактивних поверхнево-активних речовини. Перевагами даної технології є - безвідходне, одностадійне виробництво, вітчизняна сировина.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини (ПАР), міжфазовий катализ, фенолоформальдегідна смола, крезолоформальдегідна смола, міжфазовий катализ.

Yusibova Y. M., Isak A. D., Popov E. V. Technology based surfactants phenol derivatives

The paper proposes a technology sulphomethylation phenol and its derivatives in the normal conditions and under conditions of phase transfer catalysis. Experimental verification of the technological properties of the resulting dispersant based sulphomethylated phenol-formaldehyde resin and cresol formaldehyde resins confirmed their high colloid-chemical properties. Technological parameters of the reaction of phenol and cresol sulphomethylation under certain conditions and in the presence of catalysts phase transfer. It has been shown that carrying out the reaction under such conditions to reduce the basic process parameters: temperature, pressure, duration of the process. The products obtained can be used as anionic surfactants. The advantages of this technology are - without waste, single-stage production, domestic raw materials.

Keywords: surface-active agents (surfactants), interfacial catalysis, phenol formaldehyde resin, a cresol formaldehyde resin, interfacial catalysis.

Юсібова Юлія Мубарізівна - аспірантка кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м Рубіжне) segere77@mail.ru
Ісак Олександр Дем'янович – к.х.н., доцент кафедри загальнохімічних дисциплін, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне) Isak_ad@ukr.net
Попов Євген Вадимович - д.т.н., професор, завідувач кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Рубіжне)

Рецензент: **Суворін О. В.** - д.т.н., доцент

Статья подана 13.10.2014