



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Δ.Π.Μ.Σ. «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ
ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΝΑΝΟ-
ΥΛΙΚΑ**

**ΑΣΚΗΣΗ 2. Σύνθεση θερμοπλαστικής μήτρας με
σταδιακό πολυμερισμό και σκλήρυνση της με
προσθήκη ή μη ανόργανων υλικών**

Κ. Χαριτίδης, Καθ. ΕΜΠ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ: Π. Γεωργίου, Δρ. Μηχανικός ΕΜΠ

Ε. Κανελλοπούλου, MSc., Χημικός ΑΠΘ



ΑΘΗΝΑ 2012

ΑΣΚΗΣΗ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΣΤΑΔΙΑΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ Ή ΜΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

1. ΣΚΟΠΟΣ

1. Παραγωγή πολυμερούς με σταδιακό μηχανισμό (περίπτωση πολυσυμπύκνωσης)
2. Παρακολούθηση πορείας πολυμερισμού με προσδιορισμό της ελεύθερης φορμαλδεΐδης
3. Διαδικασία σκλήρυνσης της θερμοπλαστικής μήτρας με προσθήκη ή μη ανόργανων υλικών

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Ιστορία.

Οι πρώτες συνθετικές ρητίνες και πλαστικά παρασκευάστηκαν με πολυσυμπύκνωση φαινόλης με αλδεΐδες. Το 1872 ο Von Bayer ανέφερε πρώτος την αντίδραση μεταξύ φαινόλης και αλδεΐδων. Οι ρητίνες που συνθέθηκαν όμως δεν είχαν ούτε βιομηχανικό ούτε επιστημονικό ενδιαφέρον. Το 1902 ο Blumer εφάρμοσε την πολυσυμπύκνωση φαινολικής ρητίνης στη βιομηχανία για την παραγωγή νεολάκης, η οποία αντικατέστησε το βερνίκι λάκας (shellac). Το 1909 ο Baekeland παρασκεύασε τα πρώτα πλαστικά. Διεξέγαγε την πολυσυμπύκνωση φαινόλης και φορμαλδεΐδης για να παρασκευάσει θερμοσκληρυνόμενα υλικά που φέρουν διασταυρώσεις πλέγματος (μέσω διαφόρων βημάτων). Αργότερα ερευνήθηκε η χρήση των φαινολικών ρητινών βερνίκια ελαίου.

Μέχρι το 1930 οι κυριότερες εφαρμογές τους ήταν ως βερνίκια, ως θερμοκληρυνόμενα και ηλεκτρικά μονωτικά υλικά. Εντωμεταξύ άλλα πολυμερή (πολυσυμπύκνωσης) περιόρισαν την αγορά των φαινολικών ρητινών από τα μέσα της δεκαετίας του 1930 και έπειτα. Η θεωρητική μελέτη πάνω στη σύσταση και στο μηχανισμό σχηματισμού των φαινολικών ρητινών που διεξήχθη από τους Von Euler, Hultzsch, Megson, Ziegler κ.α. οδήγησε στην ανάπτυξη νέα πεδία εφαρμογών των φαινολικών ρητινών, δηλ. ως συγκολλητικά μέσα, συνδετικό μέσο μελανιού εκτύπωσης, υδατικές βαφές, θερμο-ανθεκτικά συνδετικά μέσα και πολυστρωματικά (φυλλωτά) πλαστικά.

Παρόλη την μεγάλη προϊστορία τους συνεχίζεται ακόμη η βιομηχανική ανάπτυξη των φαινολικών ρητινών. Η σημασία τους παραμένει αξιοσημείωτη εξαιτίας του λογικού κόστους των πρώτων υλών που λαμβάνονται από το πετρέλαιο και τον γαιάνθρακα. Οι φαινολικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτες ύλες για συνθετικές ίνες και για φωτοανθεκτικά υλικά στην παραγωγή μικροεπεξεργαστών.

2.1. Ρητίνες φαινόλης – φορμαλδεΐδης

Οι φαινολικές ρητίνες είναι προϊόντα πολυσυμπύκνωσης φαινόλης και αλδεΐδων, κυρίως φορμαλδεΐδης. Τα υδρογόνα του φαινολικού δακτυλίου στην πάρα- και στις δύο όρθο- θέσεις σε σχέση με την υδροξυλική ομάδα μπορούν να αντιδράσουν με τη φορμαλδεΐδη μέσω διασταυρώσεως πλέγματος (σταυροδεσμού) σχηματίζοντας ένα

τρισδιάστατο δίκτυο. Εάν τουλάχιστο μία από αυτές τις τρεις θέσεις φέρει υποκαταστάτη άλλο από το υδρογόνο, τότε διασταυρούμενη σύνδεση δεν είναι πλέον εφικτή και σχηματίζονται ως τελικά προϊόντα ενώσεις σχετικά χαμηλής μοριακής μάζας.

Στις αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης χρησιμοποιούνται ως καταλύτες οξέα ή βάσεις. Οι παραγόμενες ρητίνες, όπως φέρονται στο εμπόριο, είναι γενικά διαλυτές και μπορούν να τήκονται. Κατά την παραπέρα επεξεργασία τους με ή χωρίς πρόσθετα υφίστανται την κυρίως σκλήρυνση. Κατ'αυτήν τα μόρια της ρητίνης με παραπέρα συμπύκνωση σχηματίζουν διασταυρώσεις και έτσι το τελικό προϊόν είναι θερμοσκληρυνόμενο.

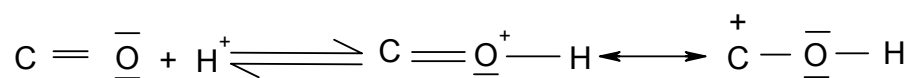
Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκομένη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και **παρουσία οξέος** ονομάζονται νεολάκες (novolac). Αντίστοιχα με υπερστοιχειομετρική αναλογία της φορμαλδεΐδης **παρουσία βάσεως**, τα προϊόντα ονομάζονται ρεζόλες (resole) (Α' βαθμίδα συμπυκνώσεως), **ρεζιτόλες** (resitole) (Β' βαθμίδα συμπυκνώσεως) και **ρεζίτες** (resite) (Γ' βαθμίδα συμπυκνώσεως, όπου στο πολυμερές υπάρχουν ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος).

Η ταξινόμηση των φαινολικών ρητινών ως νεολάκες και ρεζόλες είναι αυστηρώς ορθή όταν χρησιμοποιούνται ως αρχικά υλικά τριδραστικές φαινόλες σε σχέση με τη φορμαλδεΐδη, διότι οι ρεζόλες που προέρχονται από διδραστικές φαινόλες δεν μπορούν να δημιουργήσουν διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ τους.

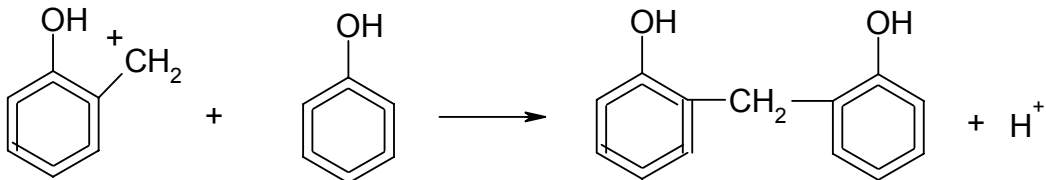
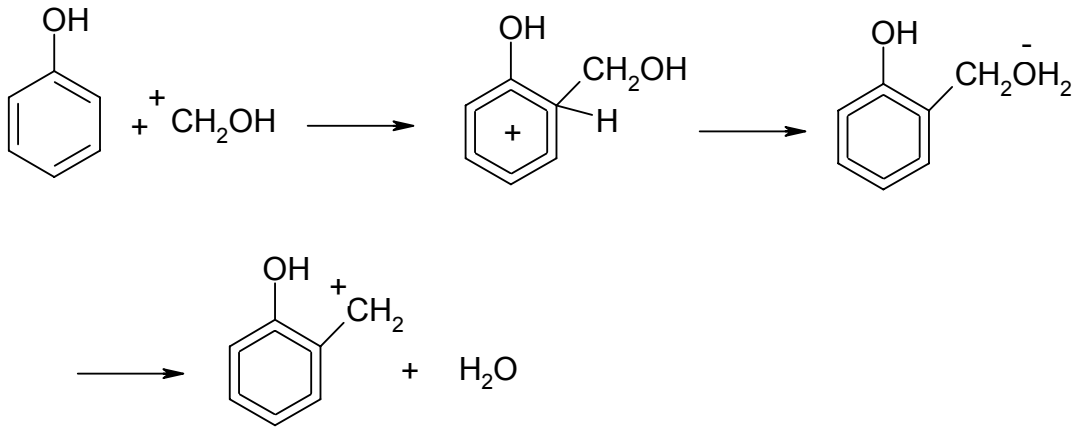
Οι φαινολικές ρητίνες έχουν χρώμα από κίτρινο έως καφέ και ο χρωματισμός τους μπορεί να είναι πολύ έντονος. Οι άχρωμες φαινολικές ρητίνες χρωματίζονται αμέσως μετά την παραγωγή τους κατά την αποθήκευση ή την περεταίρω επεξεργασία τους.

2.2. Πολυμερισμός

Σε **όξινο μέσο**, τα λαμβανόμενα πολυμερή ονομάζονται **νεολάκες**. Σε όξινο υδατικό διάλυμα (π.χ. με HCl ή οξαλικό οξύ) το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως, σχηματιζόμενου ενός μεσομερούς κατιόντος :



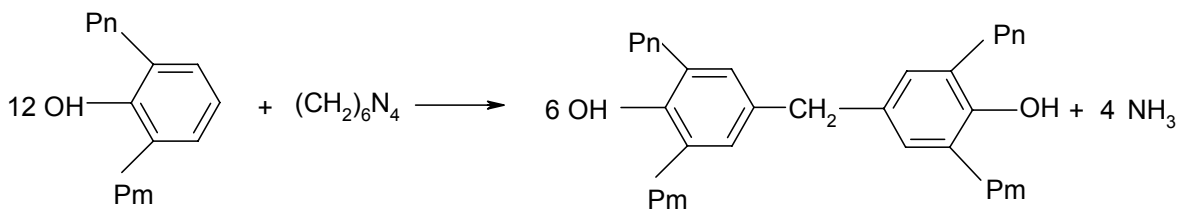
Ακολούθως το καρβένιο-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο, το οποίο μετατρέπεται σε μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ión, που με απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλο-μεθανίου:



Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα και μη αντιστρεπτά η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Ετσι σε αντίθεση προς την αλκαλική συμπύκνωση στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι απομονώσιμο κανένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν.

Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται πάρα πέρα με φορμαλδεΰδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΰδης μια περίσσεια φαινόλης. Η παραγόμενη νεολάκη, λόγω της περίσσειας φαινόλης, έχει φαινολικές ακραίες ομάδες. Ετσι, σε αντίθεση με τις ρεζιτόλες, η νεολάκη είναι σταθερή κατά την αποθήκευση για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Το τελικό προϊόν είναι θερμοπλαστικό και διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, όπως σε αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, καθώς και σε αραιά καυστικά διαλύματα.

Η **σκλήρυνση** της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση-4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση αμμωνίας :



2.3. Εφαρμογές

Θερμοσκληρυνόμενη Νεολάκη

- ♦ **Τροχοί λειοτρίβησης.** Το υλικό που χρησιμοποιείται κυρίως για λειοτρίβηση είναι κορούνδιο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) διάφορης κοκκομετρίας, το οποίο προδιαποτίζεται με υγρή φαινολική ρεζόλη και αναμειγνύεται με κονιοποιημένο μείγμα φαινολικής ρητίνης με εξαμεθυλενοτετραμίνη. Το συνδετικό μέσο σκληραίνει με ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας και πίεσης.
- ♦ **Επιστρώσεις τριβής.** Τα τακάκια στα φρένα και οι επιστρώσεις στους συμπλέκτες είναι από ενισχυμένες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες με συνδετικό μέσο ρητίνη. Μείγματα νεολάκης – εξαμεθυλενοτετραμίνης μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικά μέσα. Για καλύτερη θερμική αγωγή συχνά ενσωματώνεται σύρμα ή πλέγμα χαλκού.
- ♦ **Επικαλυπτικά.** Οι σκληρυμένες φαινολικές ρητίνες εμφανίζουν εξαιρετική χημική αντίσταση. Οι σιδηροτροχιές, οι δεξαμενές αποθήκευσης και ο εξοπλισμός μεταφοράς θερμότητας επικαλύπτονται χρησιμοποιώντας φαινολικές ρητίνες ως μέρος των συστημάτων επικάλυψης
- ♦ **Ενισχυμένη ρητίνη για ελαστικό.** Η σκληρότητα του ελαστικού αυξάνεται με την ενσωμάτωση μειγμάτων νεολάκης – εξαμεθυλενοτετραμίνης. Η σκληρότητα αυτή μπορεί να είναι τόσο μεγάλη ώστε να διευκολύνει στην κατασκευή στερεών, σκληρών χυτών αντικειμένων για παράδειγμα στα τμήματα αμαξώματος. Η ενίσχυση προέρχεται από τις ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της σκληρυμένης φαινολικής ρητίνης και του βουλκανισμένου ελαστικό-ελαστομερούς προϊόντος. Και οι δύο τύποι μακρομορίων δεν συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.
- ♦ **Άνθρακας.** Οι φαινολικές ρητίνες εμφανίζουν μια εξαιρετική σχέση στη γραφική και άλλες μορφές του άνθρακα. Οι κατασκευαστές χρησιμοποιούν τη ρητίνη ως συνδετικό και κολλητικό μέσο για τα ανθρακούχα υλικά. Σε υψηλές θερμοκρασίες οι φαινολικές ρητίνες σχηματίζουν εξανθράκωμα άμορφου άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι τα ανθρακούχα υλικά που συνδέονται με φαινολικές ρητίνες θερμαινόμενα παράγουν μια ολικά ανθρακούχα δομή. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών ιδιοτήτων, οι φαινολικές ρητίνες βρίσκουν εφαρμογές στην κατασκευή ηλεκτροδίων, συνθέτων άνθρακα – άνθρακα, σφραγίδες άνθρακα και ροδέλες. Οι φαινολικές ρητίνες είναι το προτιμώμενο συνδετικό μέσο για την κατασκευή ψήκτρων άνθρακα στους ηλεκτρικούς κινητήρες.
- ♦ **Αφρός.** Ειδικές φαινολικές ρητίνες σε συνδυασμό με κατάλληλους σκληρυντές, τασιενεργά και μέσα διογκώσεως παράγουν αφρώδη προϊόντα. Ο φαινολικός αφρός εμφανίζει μοναδικές ιδιότητες όπως εξαιρετική θερμική και αντιπυρική αντοχή και χαμηλή κατάταξη καπνού και τοξικότητας όταν καίγεται. Με κατάλληλα τασιενεργά μέσα οδηγούν στο σχηματισμό κυψελίδων κλειστού τύπου με εξαιρετικές μονωτικές τιμές-R. Άλλα τασιενεργά παράγουν αφρούς με κυψελίδες ανοικτού τύπου που εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες απορρόφησης ύδατος.
- ♦ **Σύνθετα υλικά.** Οι φαινολικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολυμερικές μήτρες στην παραγωγή συνθέτων υλικών. Οι φαινολικές ρητίνες παρέχουν εξαιρετική αντοχή σε αυξημένες θερμοκρασίες σε μία ποικιλία από περιβάλλοντα και είναι συμβατές με ένα πλήθος από σύνθετες ίνες και πληρωτικά μέσα.

Θερμοπλαστική Νεολάκη

- ◆ **Βερνίκια.** Η παλαιότερή τους χρήση που εξαιτίας της μεγάλης επιδεκτικότητά τους έναντι οξειδώσεως και χρωματισμού δεν αναπτύχθηκε περαιτέρω η εφαρμογή τους. Η χρήση τους στο πεδίο αυτό περιορίζεται πλέον στα βερνίκια ομοιωμάτων και σε ασφαλικά χρώματα
- ◆ **Τεχνολογία εκτύπωσης.** Συχνά προστίθενται νεολάκες στα μελάνια εκτύπωσης ανιλίνης εξαιτίας της μεγάλης συγγένειάς τους με τις χρωστικές αυτές. Επειδή τα μελάνια αυτά χρησιμοποιούνται για εκτύπωση σε υλικά αποθήκευσης τροφίμων, οι νεολάκες θα πρέπει να είναι ελεύθερες φαινόλης. Οι νεολάκες χρησιμοποιούνται επίσης σε σκευάσματα πάστας στυλών. Νεολάκες εφαρμόζονται μαζί με διαζω-ενώσεις σε πλάκες ψευδαργύρου ή αλουμινίου ως λεπτό στρώμα για την παραγωγή θετικού αποτυπώματος εκτυπωτικών πλακών. Παρόμοια συστήματα χρησιμοποιούνται ως φωτοανθεκτικά για τη φωτολιθογραφική παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων
- ◆ **Πρώτες ύλες για εποξειδικές ρητίνες.** Αντικαθιστώντας τη δισφαινόλη Α στην αντίδραση με την επιχλωρυδρίνη οδηγεί σε πολυδραστικές εποξειδικές ρητίνες. Τα σκληρυμένα προϊόντα χαρακτηρίζονται από τις ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες χρήσης τους
- ◆ **Παραγωγή χαρτιού εκτύπωσης.** Αλκυλοφαινολικές νεολάκες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χαρτιού εκτύπωσης
- ◆ **Κολλητικά ελαστικών.** Τα μη βουλκανισμένα μείγματα ελαστικού συχνά δεν είναι αρκετά κολλώδη για να προσκολλόνται μεταξύ τους. Αυτό αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα στην παραγωγή πολυστρωματικών ελαστικών τμημάτων π.χ. ελαστικά αυτοκινήτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κολλητικά μέσα όπου π.χ. οι αλκυλοφαινολικές νεολάκες όταν χρησιμοποιούνται με άλλα κολλητικά υλικά εμφανίζουν συνεργιστική δράση
- ◆ **Διαχωριστές ακατέργαστου πετρελαίου.** Η αιθοξυλίωση αλκυλοφαινολικών νεολάκων δίνει υδατοδιαλυτές επιφανειακά-ενεργές ουσίες. Εάν ο βαθμός αιθοξυλίωσης ρυθμιστεί κατάλληλα, εμφανίζουν απο-γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων στο ακατέργαστο πετρέλαιο, το οποίο εξορύσσεται ως γαλάκτωμα ελαίου – θαλασσινού νερού, έχει ως αποτέλεσμα ένα γρήγορο διαχωρισμό σε ελαιώδη και υδατική φάση

3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A. ΣΥΝΘΕΣΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΣΤΑΔΙΑΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ

3A.1. Πορεία

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται διαδοχικά με τα αντιδραστήρια 1, 2, 3. Μετά την φόρτωση τίθεται σε λειτουργία το σύστημα αναδέυσεως και ρυθμίζεται η θερμοκρασία του θερμαντικού μανδύα με τρόπο ώστε να διατηρείται θερμοκρασία αναρροής (100 °C) επί 1,5 ώρα.

Παρακολούθηση της πορείας της πολυσυμπυκνώσεως φαινόλης – φορμαλδεΐδης με ποσοτικό προσδιορισμό της ελεύθερης φορμαλδεΐδης (κατανάλωση) συναρτήσει του χρόνου με την μέθοδο της “υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης” (5). Για τον σκοπό αυτό, μετά την επίτευξη τέλειου διαλύματος (περίπου 10 min) λαμβάνεται δείγμα (5 ml) ανά 20 min και κατόπιν :

- α. αραιώνεται με 10 ml H₂O (σε περίπτωση που δεν διαλύεται τελείως προστίθεται λίγη αλκοόλη)
- β. προστίθενται 3 σταγόνες διαλύματος δείκτη Bromophenol-blau
- γ. προστίθενται 10 ml 10% διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης
- δ. μετά 30 sec τιτλοδοτείται το διάλυμα με 0,5 N NaOH

$$\% \text{ ελεύθερη φορμαλδεΐδη} = \text{ml NaOH} \times \text{M} \times \Sigma.\Delta. * \times 3,00 / \text{ml (δείγματος)}$$

Μετά το πέρας της αντιδράσεως διακόπτεται η θέρμανση, αναδέυεται για λίγο και το μείγμα αφήνεται σε ηρεμία επί 10 min, προς πλήρη διαχωρισμό των δύο φάσεων. Ακολούθως, αποσυνδέεται ο αντιδραστήρας και αποχύνεται η διαχωρισθείσα υδάτινη φάση. Το περιεχόμενο της φιάλης αποχύνεται σε φόρμα αλουμινίου και αφήνεται προς στερεοποίηση (ή ενδεχομένως τοποθετείται στο πυριαντήριο στους 150 °C για περίπου 20 min, μέχρι σταθερού βάρους), οπότε στερεοποιείται κατά την απόψυξή του. Μετά την ψύξη ζυγίζεται και φυλάσσεται για μορφοποίηση.

3A.2. Διάταξη και απαιτούμενα όργανα

Τα όργανα και οι συσκευές που είναι απαραίτητα φαίνονται παρακάτω :

- ✓ Αντιδραστήρας ενός λίτρου εφοδιασμένος με σύστημα αναδέυσεως, κάθετο ψυκτήρα, διοχέτευση αζώτου και στόμιο δειγματοληψίας και τροφοδοσίας
- ✓ Θερμαντικός μανδύας
- ✓ Προχοΐδα
- ✓ Πυριαντήριο

3A.3. Απαιτούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που απαιτούνται φαίνονται παρακάτω :

| | |
|---|---------------------|
| 1. Φαινόλη | 217 g |
| 2. Φορμαλδεΐδη | 162 g (διάλυμα 35%) |
| 3. Οξαλικό οξύ | 3,3 g |
| 4. 10% διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης | 10 ml |
| 5. Δείκτης Βρομορhenol-blau | |
| 6. 0,5 N διάλυμα NaOH | |

B. ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ Ή ΜΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3B.1. Πορεία

Για την παρασκευή των δοκιμίων, αρχικά κονιοποιήθηκε η νεολάκη που παρήχθη. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε καλή ανάμιξη αυτής με την εξαμεθυλενοτετραμίνη (hexa), υπό αναλογία βάρους νεολάκη (g) / hexa (g) = 7 / 2. Προσοχή, πρέπει να αναφερθεί ότι κατά το χειρισμό της hexa (σκληρυντής) εκλύεται αμμωνία, της οποίας η οσμή γίνεται αντιληπτή, ενώ η σκόνη της θεωρείται επικίνδυνο εκρηκτικό. Ως εκ τούτων, ο χειρισμός της πρέπει γίνεται λαμβάνοντας όλα τα απαραίτητα μέσα για την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Για τις περιπτώσεις, στις οποίες γίνεται προσθήκη ανόργανου προσθέτου, η πρέπει αναλογία του τελευταίου (βλ. 3B.3.) ενσωματώνεται. Το προκύπτον μίγμα, αφού ομογενοποιηθεί τοποθετείται σε μικρά αυτοσχέδια κυλινδρικά καλούπια, τα οποία με τη βοήθεια κατάλληλης βάσης στηρίξεως τοποθετούνται σε πυριαντήριο στους 170 °C για 30 min προς σκλήρυνση και ταυτόχρονα μορφοποίησηση.

Η σκλήρυνση και μορφοποίηση των πρώτων υλών πραγματοποιείται ταυτόχρονα. Ειδικότερα, η διεργασία της μορφοποίησης γίνεται με απλή χύτευση (molding), αφού οι φαινολικές ρητίνες συγκαταλέγονται στα πολυμερή που μορφοποιούνται εύκολα με χύτευση και οι απαιτούμενες μήτρες μπορεί να είναι από διάφορα υλικά συμπεριλαμβανομένων και μετάλλων.

3B.2. Διάταξη και απαιτούμενα όργανα

- ✓ Αυτοσχέδια καλούπια
- ✓ Πυριαντήριο

3B.3. Απαιτούμενα αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που απαιτούνται φαίνονται παρακάτω :

| | |
|--|---------|
| 1. Ρητίνη νεολάκης | 7 μέρη |
| 2. Εξαμεθυλενοτετραμίνη | 1 μέρος |
| 3. Ρητίνη νεολάκης : οξειδίο αργιλίου ή πυριτίου | 8 : 2 |

Στην παραδοτέα εργασία ζητούνται τα εξής :

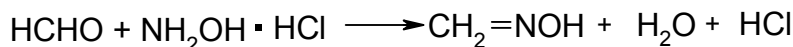
- 1) Να υπολογισθεί η % απόδοση σε νεολάκη
- 2) Να κατασκευασθεί διάγραμμα : % ελεύθερη φορμαλδεΐδη ως προς το χρόνο πολυμερισμού και να χαρακτηρισθεί
- 3) Να συγκριθούν μεταξύ τους τα σκληρυμένα δοκίμια και να χαρακτηρισθεί η μορφή τους

ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ**1. ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΡΕΙΑΣ ΤΗΣ ΠΟΛΥΣΥΜΠΥΚΝΩΣΕΩΣ**

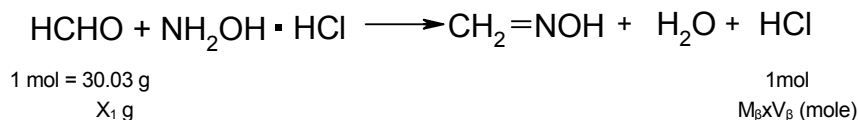
Παρακολούθηση της πορείας της πολυσυμπυκνώσεως φαινόλης – φορμαλδεΐδης με ποσοτικό προσδιορισμό της ελεύθερης φορμαλδεΐδης (κατανάλωση) συναρτήσεως του χρόνου με την μέθοδο της “υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης” (5). Για τον σκοπό αυτό, μετά την επίτευξη τέλειου διαλύματος (περίπου 10 min) λαμβάνεται δείγμα (5 ml) ανά 20 min και κατόπιν :

- α. αραιώνεται με 10 ml H₂O (σε περίπτωση που δεν διαλύεται τελείως προστίθεται λίγη αλκοόλη)
- β. προστίθενται 3 σταγόνες διαλύματος δείκτη Bromophenol-blue
- γ. προστίθενται 10 ml 10% διαλύματος υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης
- δ. μετά 30 sec τιτλοδοτείται το διάλυμα με 0,5 N NaOH

Η μέθοδος της υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης βασίζεται στην ακόλουθη αντίδραση :



Το οξύ που απελευθερώνεται πρέπει να είναι ισοδύναμο με την ελεύθερη φορμαλδεΐδη. Επομένως για τον υπολογισμό της % ελεύθερης φορμαλδεΐδης (w/v) ισχύουν τα εξής:



Για την εξουδετέρωση : $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
 1 mol 1 mol

$$M_{\beta} \times V_{\beta} = M_{\alpha} \times V_{\alpha}$$

γνωστό άγνωστο

y mL δείγματος από αντιδραστήρα περιέχουν $X_1 \text{ g} = M_{\beta} \times V_{\beta} \times 30.03 \text{ g}$ φορμαλδεΐδης

Επομένως :

$$\% \text{ ελεύθερη φορμαλδεΐδη (w/v)} = \frac{\text{mL}_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} \times (10^{-3}) \text{ (mole/mL)} \times \Sigma.\Delta. \times 30,03 \text{ g /mole} \times 100}{\text{mL δείγματος}}$$

Σ.Δ. = Συντελεστής Διόρθωσης μοριακότητας του NaOH

2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

Οι ποσότητες των απαιτούμενων αντιδραστηρίων υπολογίζονται ως εξής :

$$1. \text{ Φαινόλη (C}_6\text{H}_5\text{OH) - 217 g - M.B. = 94,11} \quad 217/94,11 = 2,306 \text{ mol}$$

$$2. \text{ Φορμαλδεΰδη (HCHO) - 162 g - (διάλυμα 37 \% κ.ο.)} \\ \text{- M.B. = 30,03 πυκνότητα διαλύματος : 1,09 g/ml} \quad (\rho = M / V)$$

$$\text{Τα 162 g διαλύματος φορμαλδεΰδης αντιστοιχούν σε } V = M / \rho = 162 / 1,09 = 148,6 \text{ ml}$$

$$\text{Στα 100 ml διαλύματος περιέχονται 37 g καθαρής φορμαλδεΰδης} \\ 162 \text{ g} \rightarrow 148,6 \text{ ml} \quad x$$

$$x = 37 \cdot 148,6 / 100 = 54,98 \text{ g}$$

$$54,98 / 30,03 = 1,831 \text{ mol}$$

$$\text{Λόγος (mol/mol) : φορμαλδεΰδη / φαινόλη} = 1,831 / 2,306 = 0,7940 \approx 0,80$$

$$3. \text{ Οξαλικό οξύ } 3,3 \text{ g}$$

$$4. \text{ 10 \% διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης } 10 \text{ ml}$$

$$5. \text{ Δείκτης Bromophenol-blue}$$

$$6. \text{ 0,5 M διάλυμα NaOH}$$

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ι.Χρ. Σιμιτζής, "Πολυμερή", ΕΜΠ, Αθήνα, (1994), σελ.341-345
2. Ι.Χρ. Σιμιτζής, "Επιστήμη Πολυμερών", ΕΜΠ, Αθήνα, (1994), σελ.220-224
3. D.Braun, H.Cherdron, W.Kern, "Praktikum der Makromolekularen Organischen Chemie", Dr.A.Huethig Verlag, Heidelberg, (1971), σελ. 250-252
4. W.R.Sorensen, T.W.Cambell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", σελ.453-456
5. G.M.Kline, "Analytical Chemistry of Polymers", σελ.64-65
6. "Industrial Polymers Handbook", ed. by Edward S. Wilks, Wiley 2001, Ch.4 Phenolic Resins, p. 1129-1147
7. Ιστοσελίδα : <http://www.plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm>
8. W.M.D. Bryant and D.M. Smith, Hydroxylamine Method for Aldehydes and Ketones, 1935, 57-61