

# OZNACZANIE WOLNYCH FENOLI W WYROBACH Z FENOPLASTÓW

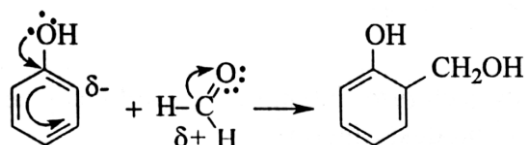
*Zagadnienia teoretyczne:* polimeryzacja kondensacyjna, fenoplasty – rodzaje, charakterystyka, zastosowanie.

## Wiadomości wstępne

Fenoplasty są to żywice syntetyczne powstałe w wyniku reakcji polimeryzacji kondensacyjnej fenolu lub jego pochodnych z aldehydami. Najczęściej stosowane są żywice fenolowo-formaldehydowe.

### 1. Otrzymywanie fenoplastów

Reakcja polikondensacji fenolu z aldehydami jest katalizowana zarówno przez jony wodoru, jak i hydroksylowe, a ze względu na korzystne stany równowagi reakcja może być prowadzona w roztworze wodnym. W pierwszym etapie reakcji następuje elektrofilowe przyłączenie cząsteczki aldehydu w położenie orto- lub para- do pierścienia fenylowego z równoczesnym przegrupowaniem atomu wodoru do atomu tlenu:

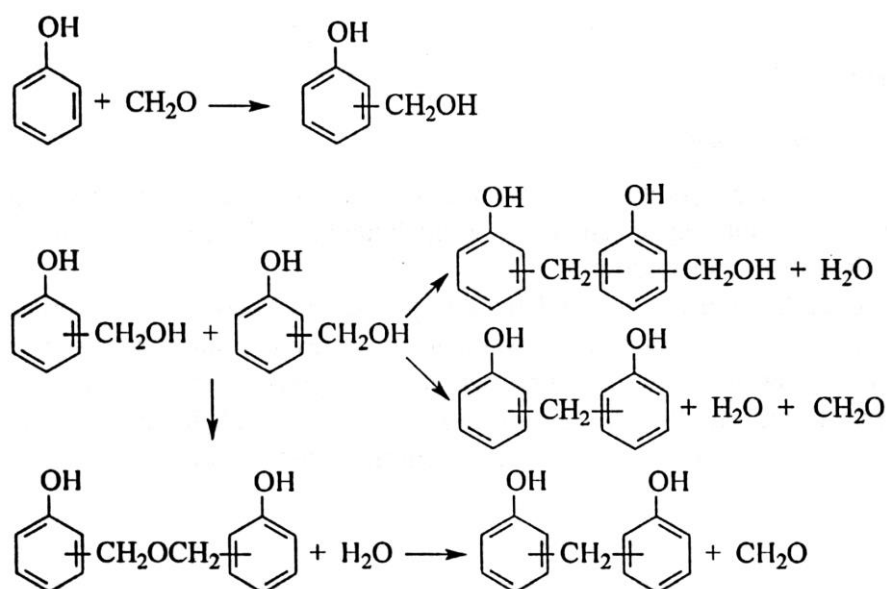


a. W środowisku zasadowym (lub obojętnym), przy nadmiarze formaldehydu do fenolu, powstaje mieszanina hydroksymetylofenoli. Pochodne te w tych warunkach są dość trwałe i istnieje możliwość ich wydzielenia. Przyczyną trwałości tych związków jest tworzenie się kompleksów chelatowych z zasadowym katalizatorem bądź powstawanie wiązań wodorowych.

- W środowisku zasadowym reakcje kondensacji grup hydroksymetylenowych fenoli przebiegają z utworzeniem wiązań metylenowych lub dimetylenoeterowych (tych jest stosunkowo niewiele, są one bowiem stabilne jedynie w środowisku zasadowym, w kwaśnym ulegają rozszczepieniu z wydzieleniem formaldehydu).

b. W środowisku kwaśnym hydroksymetylowe pochodne fenolu są nietrwałe i łatwo ulegają reakcji kondensacji – w tych warunkach tworzą się wysokoreaktywne o-metylenochinony,

które ulegają dalszym reakcjom dając oligomeryczne produkty, tzw. żywice fenolowo-formaldehydowe. W środowisku kwaśnym, w którym brak jest stabilizującego wpływu wiązań wodorowych, szybkość reakcji kondensacji grup hydroksymetylenowych jest bardzo duża i przy dodatku formaldehydu prowadzi do ona wzrostu lepkości, a następnie usieciowania żywic fenolowych.



W zależności od stosunku molowego fenolu do formaldehydu i pH środowiska reakcji w wyniku polikondensacji otrzymuje się dwie odmiany żywic fenolowo-formaldehydowych: nowolaki i rezole.

### 1.1. Żywice nowolakowe

W środowisku kwaśnym, przy nadmiarze fenolu w stosunku do formaldehydu, powstają termoplastyczne, oligomeryczne żywice zwane nowolakami. Tworząca się przejściowa forma hydroksymetylenowa fenolu w tych warunkach reaguje natychmiast z fenolem tworząc pochodną difenylometanu. Pochodna ta kondensuje dalej z formaldehydem i fenolem (zachodzą reakcje addycji i kondensacji), co prowadzi do wzrostu cząsteczki. Szybkość reakcji przyłączania jest niższa niż reakcji kondensacji, dlatego powstająca żywica nowolakowa zawiera prawie wyłącznie mostki metylenowe.

Masę cząsteczkową tworzącej się żywicy można regulować stosunkiem molowym użytych reagentów. W zależności od zastosowanego katalizatora i pH środowiska reakcyjnego promowane jest podstawienie w określone pozycje pierścienia (kierujący wpływ katalizatora).

Nowolaki powstają również w reakcji formaldehydu z fenolami dwufunkcyjnymi (np. o- i p-krezolami) oraz fenolami podstawionymi w pozycji para grupą alkilową zawierającą cztery lub więcej atomów węgla.

Nowolaki są żywicami termoplastycznymi i rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych. Ich temperatura topnienia jest niższa niż 90°C, a stosunkowo duża twardość i kruchość nowolaków jest konsekwencją występowania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

Nowolaki można przeprowadzić w rezole przez wprowadzenie formaldehydu i wytworzenie środowiska zasadowego. Nowolaki można również sieciować (utwardzać) podczas ogrzewania z aldehydami lub urotropiną. Sieciowanie jest dalszą reakcją polikondensacji przebiegającą z utworzeniem mostków metylenowych.

#### *Żywice nowolakowe – otrzymywanie przemysłowe, zastosowanie*

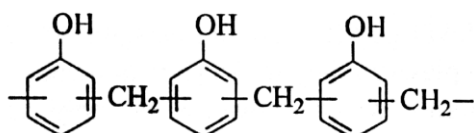
Żywice nowolakowe otrzymuje się metodą okresową lub ciągłą. Proces okresowy prowadzony w aparaturze typowej dla procesów polikondensacyjnych składa się z trzech etapów - kondensacji, odwadniania i obróbki cieplnej.

Reakcję prowadzi się w reaktorze wykonanym ze stopów miedzi, molibdenu lub niklu (przy małym współczynniku napelnienia aparatu), do którego wprowadza się roztopiony fenol i wodny roztwór formaldehydu. Proces kondensacji ma charakter egzotermiczny, stąd wystąpić może intensywne wrzenie, a nawet wyrzucenie mieszaniny z reaktora. Dlatego katalizator (kwas solny lub szczawiowy – w tym wypadku reakcja przebiega z mniejszą szybkością) wprowadza się najczęściej w dwóch lub trzech porcjach. Kwas solny łatwo ulatnia się z żywicy z parą wodną w procesie odwadniania, kwas szczawiowy natomiast pozostaje w żywicy i wpływa na pogorszenie jej właściwości dielektrycznych; użycie kwasu szczawiowego pozwala jednak otrzymać żywice nowolakowe jaśniejsze i odporniejsze na działanie słońca.

Po wprowadzeniu wszystkich składników do reaktora i przy intensywnym mieszaniu, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temp. 55-65°C w ciągu 40 min, a następnie wyłącza ogrzewanie (reakcja jest egzotermiczna i samoczynnie osiągnięta jest temperatura wrzenia). W chwili gdy temperatura osiągnie 98°C zatrzymuje się mieszadło i wpuszcza wodę do płaszczu, aby uniknąć gwałtownego wrzenia. Gdy mieszanina zaczyna równomiernie wrzeć, po upływie kilku minut zamyka się dopływ wody, a po 15-20 min włącza mieszadło i dodaje

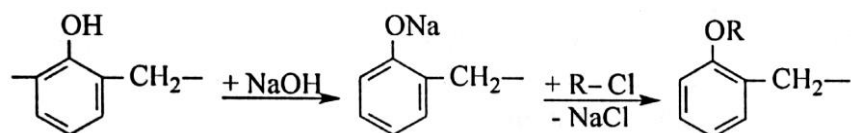
ściśle określoną ilość kwasu solnego (0,06 cz. wag. na 100 cz. wag. fenolu). Po upływie dalszych 10-15 min do płaszcza grzewczego wpuszcza się parę, aby podtrzymać wrzenie cieczy. Ogólny czas wrzenia mieszaniny reakcyjnej wynosi 60-90 min. Następnie pobiera się próbki i oznacza gęstość kondensatu w celu otrzymania określonego gatunku żywicy. Po zakończeniu kondensacji żywicę należy odwozić pod zmniejszonym ciśnieniem. W końcowym etapie odwodnienia podnosi się temperaturę żywicy do ok. 130°C, co prowadzi do dalszej polikondensacji, połączonej ze wzrostem lepkości i temperatury mięknięcia żywicy nowolakowej. Tak otrzymany nowolak w stanie stopionym wylewa się na tace (do zestalania), a następnie rozdrabnia za pomocą młynków udarowych.

Największe ilości żywicy nowolakowej zużywa się do produkcji tłoczyw, z których następnie w procesie przetwórczym prasuje się różnego rodzaju wyroby zwane bakelitowymi. Żywice nowolakowe znalazły także zastosowanie do celów lakierniczych. Wadą nowolaku jest jednak zbyt duża polarność powodująca jego nierozpuszczalność w węglowodorach i olejach. W celu wyeliminowania tej wady nowolak modyfikuje się chemicznie, aby zmniejszyć jego polarność i poprawić rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych. Polarność nowolaku określa się liczbą grup OH w pierścieniach benzenowych związanych mostkami metylenowymi:



Stopień polarności takiej cząsteczki można określić jako stosunek masy polarnej grupy hydroksylowej do masy całej cząsteczki. Polarność jest wielkością wektorową zależną od sumy geometrycznej wektorów dipoli. Stwarza to różnice między orto-, meta- i para-pochodnymi fenolu i powoduje zmniejszenie polarności przy przemianie z orto- na para-pochodne. Polarność nowolaku można znacznie zmniejszyć przez zablokowanie znajdujących się w jego cząsteczce grup hydroksylowych za pomocą estryfikacji lub estryfikacji oraz przez syntezę nowolaku z p-alkilofenoli.

Etery żywicy nowolakowej otrzymuje się przez działanie fluorowcopochodnych alkilowych na sole sodowe nowolaku:



Nowolak rozpuszcza się w gorącym roztworze zasady, a następnie wprowadza się fluorowcopochodne alkilowe. Reakcja zachodzi bardzo szybko, przy czym powstała pochodna eterowa wytrąca się w postaci osadu.

Drugim sposobem modyfikacji nowolaku jest estryfikacja. Najczęściej otrzymuje się estry nowolaku i kwasów żywicznych, występujących w kalafonii. Estryfikację prowadzi się przez stopienie nowolaku z kalafonią lub kwasem abietynowym. Kwasy żywiczne można również wprowadzać podczas kondensacji fenolu z formaldehydem. W tym wypadku nadmiar kwasu abietynowego można zestryfikować gliceryną lub pentaerytrytem, albo zubożyć tlenkiem wapnia.

## 1.2. Żywice rezolowe

Żywice rezolowe powstają w reakcji fenolu z nadmiarem formaldehydu w środowisku zasadowym. W procesie tym konkurują: addycja formaldehydu do fenolu oraz polikondensacja. Szybkość pierwszej z tych reakcji jest większa, gdyż w środowisku zasadowym pochodne hydroksymetylowe są stosunkowo trwałe.

Rezolowe żywice fenolowo-formaldehydowe są ciałami stałymi i kruchymi, rozpuszczającymi się dobrze w rozpuszczalnikach typu: alkohole, ketony, estry, woda. Nie rozpuszczają się natomiast w węglowodorach. Pod wpływem ogrzewania rezole ulegają stopniowemu sieciowaniu, połączone ze wzrostem ich lepkości (etapy: rezol przechodzi w rezitol, rezitol przechodzi w rezit). Rezitol jest nietopliwy i nie rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, lecz pod ich wpływem ulega częściowemu pęcznieniu. Rezit jest produktem nierozpuszczalnym i prawie niepęczniejącym w rozpuszczalnikach.

### *Żywice rezolowe – otrzymywanie przemysłowe, zastosowanie*

Główne etapy procesu otrzymywania żywic rezolowych nie różnią się zasadniczo od etapów procesu otrzymywania żywic nowolakowych, z wyjątkiem obróbki cieplnej. Polikondensacja przebiega wolniej niż w środowisku kwaśnym i dlatego całą ilość katalizatora wprowadza się od razu. Warunki procesu polikondensacji zmienia się w zależności od rodzaju surowca, receptury i wymagań stawianych produktowi.

Najczęściej proces prowadzi się metodą okresową w aparaturze analogicznej, jak do otrzymywania nowolaku. Proces otrzymywania żywicy rezolowej wymaga jednak dokładniejszej kontroli, gdyż istnieje niebezpieczeństwo przemiany żywicy w stan rezitolu, a tym samym jej usieciowania. Przy odwadnianiu żywicy rezolowej również konieczna jest

duża ostrożność ze względu na możliwość wzrostu lepkości oraz zżelowania żywicy. Dlatego też temperatura odwadnianego produktu powinna wzrastać równomiernie i nie przekraczać 95-105°C. Po osiągnięciu tej temperatury pobiera się próbkę w celu określenia temperatury mięknięcia i szybkości utwardzania żywicy. W niektórych wypadkach, gdy szybkość utwardzania jest zbyt mała, można wprowadzić do reaktora niewielką ilość wody (2-5% w stosunku do masy fenolu) i kontynuować proces aż do osiągnięcia niezbędnych wskaźników. Po ukończeniu odwadniania żywicę, w zależności od potrzeb, rozpuszcza się w mieszaninie rozpuszczalników (alkoholu i toluenu) lub w stanie stopionym spuszcza z reaktora i wylewa na tace tak, aby grubość warstwy nie przekraczała 30-40 mm. W grubszych warstwach po czasie ochładzania może następować dalsza kondensacja z utworzeniem rezitolu.

Żywice rezolowe mają zastosowanie do otrzymywania tworzyw warstwowych (laminatów). W tym celu nośnik, którym może być papier, tkanina lub tkanina z włókna szklanego, nasycy się roztworem żywicy rezolowej i suszy, a następnie prasuje w temp. 150-165°C pod ciśnieniem 70-90 MPa. Ponadto żywice rezolowe stosuje się do produkcji antykorozyjnych powłok i powłok ochronnych oraz do izolacji uzwojeń elektrycznych, materiałów elektroizolacyjnych, materiałów i narzędzi ściernych, sklejk, płyt pilśniowych itp.

### 1.3. Żywice rezorcynowo-formaldehydowe

Obecność drugiej grupy hydroksylowej w cząsteczce rezorcyny uaktywnia atomy wodoru znajdujące się w położeniach orto- i para- do grup hydroksylowych. Z tego powodu rezorcyna reaguje z formaldehydem bardziej energicznie niż fenol, a reakcja może przebiegać w temperaturze pokojowej bez użycia katalizatorów. Duża reaktywność rezorcyny umożliwia prowadzenie reakcji z oligomerem aldehydu mrówkowego - paraformaldehydem.

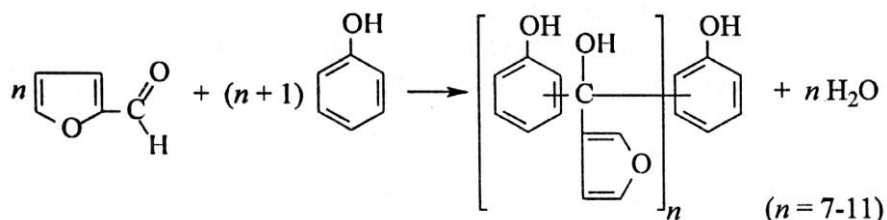
Żywicę rezorcynowo-formaldehydową otrzymuje się najczęściej przez stopienie 55 cz. wag. rezorcyny i 8 cz. wag. paraformaldehydu w temp. 60-70°C. Reakcja przebiega bardzo szybko z utworzeniem topliwego i rozpuszczalnego polimeru, który podczas ogrzewania z 10 cz. wag. paraformaldehydu usieciowuje się w produkt o strukturze rezitu. Żywice rezorcynowo-formaldehydowe powstają również w wyniku polikondensacji rezorcyny z techniczną formaliną. Utwardzone żywice rezorcynowe mają znacznie lepszą wytrzymałość cieplną i większą twardość niż żywice fenolowo-formaldehydowe i dzięki temu stosuje się je do wyrobu części urządzeń grzewczych.

Żywice rezorcynowe stosuje się do wyrobu kitów i klejów utwardzalnych oraz tłoczyw,

z których wykonuje się przedmioty o dużych wymiarach, utwardzane w niskich temperaturach pod niewielkimi ciśnieniami.

#### 1.4. Żywice fenolowo-furfuralowe

Fenol i jego homologi ulegają reakcji kondensacji z furfurałem zarówno bez katalizatora, jak i w obecności katalizatorów kwaśnych i zasadowych. Mechanizm reakcji oraz właściwości powstałej żywicy zależą od rodzaju i stężenia katalizatora oraz od stosunku molowego fenolu i furfuralu w mieszaninie reakcyjnej. Kondensacja bez katalizatora nie znalazła praktycznego zastosowania, gdyż musi być prowadzona pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. W środowisku kwaśnym kondensacja przebiega bardzo gwałtownie, co utrudnia jej kontrolowanie, ponieważ obok reakcji kondensacji zachodzi polimeryzacja furfuralu przez zaktywowanie podwójnego wiązania pierścienia. Praktyczne znaczenie ma kondensacja w środowisku alkalicznym, przeważnie w obecności węglanów i wodorotlenków metali alkalicznych lub wodorotlenku baru. Reakcję prowadzi się przy nadmiarze fenolu, a jako produkty otrzymuje ciemno zabarwione żywice typu nowolakowego o względnie wysokiej temperaturze mięknięcia:



W wyniku kondensacji w środowisku zasadowym wobec dużego nadmiaru furfuralu powstają żywice zdolne do sieciowania w temp. 180°C. Reakcja sieciowania może przebiegać przez przyłączenie furfuralu do liniowego oligomeru i dalszą kondensację lub przez polimeryzację pierścieni furanowych z utworzeniem wiązań przestrzennych.

Żywice fenolowo-furfuralowe otrzymuje się w skali przemysłowej przez kondensację w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem. Załadowane surowce wraz z katalizatorem miesza się intensywnie sprężonym powietrzem, po czym zamyka szczelnie autoklaw, uruchamia mieszadło i ogrzewa przeponowo parą wodną. Reakcję prowadzi się w temp. 170-185°C, pod ciśnieniem 1,2 MPa w ciągu 40-60 min.

Otrzymywane żywice typu nowolakowego zawierają do 10% wolnego fenolu i mogą być utwardzane przez dodanie urotropiny. Szybkość utwardzania tych żywic z dodatkiem 10% urotropiny wynosi 60-120 s w temp. 150°C i 40-60 s w temp. 180°C.

Żywice fenolowo-furfuralowe są wykorzystywane w produkcji tłoczyw, kitów, klejów, lakierów i materiałów ściernych.

Tłoczywa fenolowo-furfuralowe otrzymuje się przez walcowanie w temp. 100-110°C żywicy z napełniaczem i utwardzaczem, którym najczęściej jest urotropina dodawana w ilości 15% w stosunku do żywicy. Tłoczywa można prasować w formach tłocznych lub przetłocznych i uzyskiwać wyroby o skomplikowanych kształtach. Możliwe jest to dlatego, że żywica fenolowo-furfuralowa jest plastyczna w zakresie temp. 110-140°C, a utwardza się dopiero w temp. 170-200°C. Tłoczywa prasuje się w temp. 180-200°C pod ciśnieniem ok. 14 MPa. Laminaty fenolowo-furfuralowe otrzymuje się przez nasycanie papieru lub tkaniny 58-60% alkoholowo-acetonowym roztworem żywicy z dodatkiem 7,5% urotropiny. Nasyczone arkusze suszy się w temp. 80-85°C i prasuje w temp. 160-165°C przez 4 min/mm grubości laminatu pod ciśnieniem 7-10 MPa.

### **Wykonanie ćwiczenia**

#### *Odczynniki:*

Wióry drzewne pochodzące ze starych mebli 2,5 g

Woda destylowana 25 cm<sup>3</sup>

Roztwór jodu  $C_m=0,05 \text{ mol/dm}^3$

Tetraboran sodu

Roztwór kwasu siarkowego(VI)  $C_m=1 \text{ mol/dm}^3$

Tiosiarczan sodu  $C_m=0,05 \text{ mol/dm}^3$

Roztwór skrobi (jako wskaźnik)

#### *Podstawowy sprzęt laboratoryjny:*

Zlewka szklana

Łyżeczka plastikowa, łopatka metalowa

Kolba stożkowa ze szlifem + korek szklany

Naczynko wagowe

Lejek + sączek

Pipety + nasadka albo gruszka

Cylinder szklany

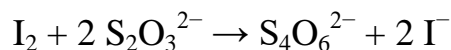
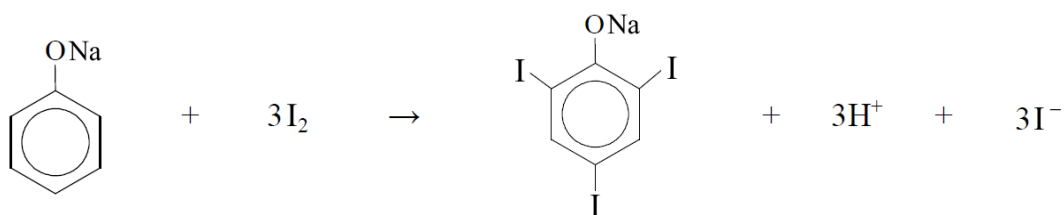
Czajnik laboratoryjny



### Przebieg ćwiczenia

Zawartość fenoli nie związanych w procesie utwardzania oznacza się w wyrobach z tworzyw fenolowych (tzn. z tłoczyw nowolakowych, rezolowych, laminatów rezolowych i in.). Oznaczanie stosuje się do oceny stopnia utwardzenia, oceny niekorzystnego wpływu wolnych fenoli na produkty stykające się z danym wyrobem, ustalenia lub skorygowania parametrów procesu technologicznego itp. Metodę można stosować wówczas, gdy ilość wolnych fenoli w próbce przekracza 0,02% i nie ma wolnego formaldehydu. Oznaczenie wykonuje się na podstawie normy.

Metoda polega na reakcji sporządzonego na gorąco wyciągu wodnego z rozdrobnionej próbki, zawierającego wolne fenole, z jodem w roztworze czteroboranu sodowego i odmiareczkowaniu nadmiaru jodu. Miareczkowanie wykonuje się roztworem tiosiarczanu sodowego ( $0,05 \text{ mol/dm}^3$ ) wobec skrobi rozpuszczalnej ( $2,5 \text{ g/dm}^3$ ) jako wskaźnika:



Do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem o poj.  $250 \text{ cm}^3$  odważa się  $2,5 \pm 0,1 \text{ g}$  sproszkowanej próbki i dodaje  $25 \text{ cm}^3$  wody o temp.  $90-100^\circ\text{C}$ . Następnie porusza się kolbą tak, aby całkowicie zwilżyć próbkę, po czym pozostawia na ok. 30 min do ekstrakcji i ochłodzenia do temperatury pokojowej (co jakiś czas mieszając zawartość). Po ochłodzeniu zawartość kolby przesącza się przez lejek, a  $5 \text{ cm}^3$  przesączonego ekstraktu umieszcza w kolbie stożkowej o poj.  $250 \text{ cm}^3$ , dodając  $10 \text{ cm}^3$  roztworu jodu o stężeniu  $0,05 \text{ mol/dm}^3$  i 3-4 g czteroboranu sodowego. Zawartość rozcieńcza się wodą do  $100 \text{ cm}^3$ . Natychmiast zamyka się kolbę korkiem i pozostawia na 10 min, po czym do kolby dodaje  $20-30 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ . Nadmiarowy jod odmiareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania ok.  $2 \text{ cm}^3$  roztworu skrobi o stężeniu  $2,5 \text{ g/dm}^3$  – jako wskaźnika.

Równocześnie wykonuje się ślepą próbę z wodą destylowaną zamiast ekstraktu z próbki.

Zawartość wolnych fenoli w przeliczeniu na fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , oblicza się wg wzoru:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) * c * 15,69}{m * 2}$$

gdzie:  $V_1$  - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania w ślepej próbce, [ $\text{cm}^3$ ];  $V_2$  - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania jodu w badanej próbce, [ $\text{cm}^3$ ];  $c$  - stężenie tiosiarczanu sodowego, [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ];  $m$  - odważka próbki, [g]; 15,69 - 1/6 masy molowej fenolu, [g/mol];  $X$  - zawartość wolnych fenoli, [%].

Za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 30% od wyniku średniego.

#### **Uwagi:**

1. Przystąpienie do wykonania ćwiczenia wymaga zapoznania się z kartami charakterystyk substancji.

#### Literatura

1. J. Pielichowski, A. Puszyński, Technologia tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa 2003.
2. T. Broniewski, J. Kapko, W. Płaczek, J. Thomalla, Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa 2000.
3. Włodzimierz Szlezyngier, Tworzywa Sztuczne, OW Politechniki Rzeszowskiej 1996.
4. J. Pielichowski, A. Puszyński, Preparatyka polimerów, WNT, Kraków 2005.