

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 27

Tworzywa sztuczne.
Otrzymywanie żywicy fenolowo-formaldehydowej
i tworzywa warstwowego.

Lublin

3.3. Tworzywa sztuczne

Historia rozwoju światowego przemysłu tworzyw sztucznych rozpoczęła się w latach 1850-1875, kiedy po raz pierwszy na skalę przemysłową wyprodukowano w USA celuloide (tworzywo półsyntetyczne otrzymane z azotanu celulozy i kamfory). Następnym tworzywem produkowanym od 1897 roku w Niemczech w skali przemysłowej był galalit (róg sztuczny, kazeinit – tworzywo sztuczne otrzymane z kazeiny podpuszczkowej utwardzonej formaliną). W dziesięć lat później rozpoczęto produkcję żywicy fenolowo-formaldehydowej, będącej pierwszym tworzywem sztucznym otrzymywanym całkowicie syntetycznie. Dużym osiągnięciem w historii rozwoju tworzyw sztucznych było też uruchomienie w Niemczech w roku 1915 produkcji kauczuku syntetycznego. Obecnie produkcja tworzyw sztucznych należy do najpotężniejszych i najszybciej rozwijających się branż przemysłu chemicznego. Pojawiają się coraz nowsze rodzaje polimerów o niezwykłych właściwościach.

Początki przemysłu tworzyw w Polsce sięgają lat trzydziestych dwudziestego wieku, kiedy to powstało kilkanaście niewielkich zakładów zajmujących się przetwórstwem importowanych tworzyw fenolowo-formaldehydowych. W roku 1934 w Krywałdzie rozpoczęto produkcję żywic fenolowo-formaldehydowych, a w Pionkach – produkcję galalitu i celuloide.

Tworzywami sztucznymi nazywa się materiały niemetaliczne przetwarzane w wyroby użytkowe metodami obróbki plastycznej (prasowanie, wytlaczanie, itd.), odznaczające się właściwościami plastycznymi w warunkach przetwórstwa, a nie mające tych właściwości w warunkach użytkowania.

Tworzywa sztuczne są materiałami, w których najistotniejszy składnik stanowią **związki wielkocząsteczkowe**, syntetyczne lub pochodzenia naturalnego. Oprócz związku wielkocząsteczkowego tworzywo sztuczne zawiera składniki dodatkowe, które nadają mu korzystne właściwości użytkowe. Składnikami tymi mogą być: wypełniacze, stanowiące nawet do 40-50 % masy tworzywa, a pozwalające zmniejszyć zużycie właściwego związku wielkocząsteczkowego i poprawić jakość wyrobu, zmiękczacze (plastyfikatory) zwiększające plastyczność i elastyczność tworzyw, pigmenty i barwniki, stabilizatory, środki matujące, środki opóźniające palenie i wiele innych.

Większość związków wielkocząsteczkowych jest zbudowana z wielkiej liczby, nie mniejszej niż 10000, powtarzających się i połączonych ze sobą identycznych elementów podstawowych, nazywanych merami. Dlatego też związki wielkocząsteczkowe noszą również nazwę polimerów.

Klasyfikacja związków wielkocząsteczkowych

Podział polimerów może być dokonany w oparciu o szereg różnych kryteriów. **Ze względu na pochodzenie** można je podzielić na:

- 1) **naturalne**, występujące w przyrodzie (celuloza, białko, kauczuk);
- 2) **otrzymywane z polimerów pochodzenia naturalnego** w wyniku chemicznej zmiany właściwości polimerów naturalnych;
- 3) **syntetyczne**, wytwarzane w drodze reakcji chemicznej ze związków małowcząsteczkowych (monomerów).

Ze względu na rodzaj reakcji chemicznej prowadzącej do otrzymania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych można wyróżnić ich trzy rodzaje: polimery, polimery kondensacyjne i polimery addycyjne.

1. **Polimery** są związkami wielkocząsteczkowymi, które powstają w wyniku łączenia się prostych cząsteczek, zwanych monomerami, poprzedzonych rozerwaniem występującego w nich wiązania podwójnego.
2. **Polimery kondensacyjne** są związkami wielkocząsteczkowymi tworzącymi się przez połączenie jednakowych lub różnych cząsteczek o dwu różnych grupach funkcyjnych, czemu towarzyszy wydzielenie cząsteczek prostych związków (wody, amoniaku, chłorowodoru, itp.). Szczególnie podatne do kondensacji są aldehydy, ketony i estry, zawierające wodór przy pierwszym, licząc od grupy funkcyjnej, atomie węgla. Do polimerów kondensacyjnych należy grupa związków wielkocząsteczkowych zwanych potocznie żywicami. Największe znaczenie mają żywice fenolowo-formaldehydowe, aminowo-formaldehydowe, alkidowe i silikonowe.
3. **Polimery addycyjne** tworzą się na skutek przemieszczenia wodoru pomiędzy cząsteczkami dwu różnych związków, bez wydzielenia jakichkolwiek innych produktów reakcji poza polimerem.

Polimer nie stanowi jednego indywidualnego związku chemicznego o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, lecz jest mieszaniną makrocząsteczek o różnej masie cząsteczkowej.

Polimery mogą mieć **strukturę jedno-, dwu- lub trójwymiarową**. W przypadku struktury liniowej (jednowymiarowej), zwanej też nitkowatą, cząsteczki mogą być ułożone równoległe do siebie, zwinięte w kłębek lub wzajemnie poprzeplatane. Tego rodzaju struktura jest charakterystyczna dla polietylenu, polipropylenu, poliestrów i poliamidów – dzięki niej polimery te wykazują dużą wytrzymałość i elastyczność. Łatwo jednak ulegają rozprowadzaniu w rozpuszczalnikach oraz stopieniu po podgrzaniu. Przez mechaniczne orientowanie tego rodzaju cząsteczek, polegające na równoległym uszeregowaniu makrocząsteczek, można uzyskiwać z nich włókna i folie. Struktura trójwymiarowa powstaje w wyniku łączenia się ze sobą cząsteczek o strukturze liniowej lub rozgałęzionej za pomocą mostków. Związki o tej strukturze są przeważnie ciałami stałymi lub kauczukopodobnymi, nietopliwymi i trudno rozpuszczalnymi. Plastyczność i elastyczność maleje wraz ze wzrostem liczby mostków.

Klasyfikacja tworzyw sztucznych

W zależności od rodzaju związku wielkocząsteczkowego użytego do produkcji tworzywa sztucznego można wyróżnić:

- 1) tworzywa sztuczne polimeryzacyjne,
- 2) tworzywa sztuczne polikondensacyjne,
- 3) tworzywa sztuczne poliaddycyjne.

Przyjmując za podstawę klasyfikacji **właściwości użytkowe i technologiczne** tworzyw sztucznych można je podzielić na dwie grupy:

- 1) elastomery,
- 2) plastomery.

Elastomery są to takie tworzywa, które podczas rozciągania w temperaturze pokojowej wydłużają się ponad 100 %. Do tej grupy tworzyw sztucznych zalicza się wszystkie odmiany kauczuku i poliizobutylen.

Plastomery są to takie tworzywa, których wydłużenie podczas rozciągania w temperaturze pokojowej nie przekracza 100 %. Pod niewielkim obciążeniem ulegają one nieznacz-

nym odkształceniom, poddawane zaś wzrastającemu obciążeniu zaczynają odkształcać się plastycznie, a następnie ulegają mechanicznemu zniszczeniu.

W grupie plastomerów wyróżnia się trzy rodzaje tworzyw:

- 1) termoplastyczne (termoplasty),
- 2) termoutwardzalne (termoreaktywne),
- 3) chemoutwardzalne.

Tworzywa termoplastyczne mięknią przy podwyższeniu temperatury, a po oziębieniu wracają do pierwotnego stanu, zachowując poprzednie właściwości, takie jak rozpuszczalność czy topliwość. Do termoplastów zalicza się większość tworzyw polimeryzacyjnych, a ponadto poliamidy, poliwęglany, polisulfony, termoplastyczne pochodne celulozy, poliestry.

Tworzywa termoutwardzalne przy wzroście temperatury stają się plastyczne, a następnie w wyniku reakcji powodujących utworzenie struktury trójwymiarowej twardnieją, stają się nietopliwe i nierozpuszczalne. Najważniejszymi przedstawicielami tej grupy tworzyw są fenoplasty i aminoplasty.

Tworzywa chemoutwardzalne ulegają utwardzeniu już w temperaturze pokojowej pod wpływem działania specjalnych substancji chemicznych zwanych utwardzaczami. Reakcje takie przebiegają z większą szybkością w temperaturach podwyższonych. Przykładem tych tworzyw mogą być żywice poliestrowe nienasycone, epoksydowe i uretanowe.

Kolejnym kryterium podziału tworzyw sztucznych jest ich **zachowanie się w płomieniu**. Mogą one być:

1. **Niepalne**: politetrafluoroetylen (PTFE, teflon), polifenylenosiarczek (PPS).
2. **Palne, ale gasnące po wyjęciu z płomienia**. Do tej grupy tworzyw należą: aminoplasty melaminowe (MF), aminoplasty mocznikowe (UF), fenoplasty (FP, PF), silikon (SI), poliamidy (PA), poliestry (na przykład PET), poliwęglany (PW, PC), polichlorek winylu (PCW, PVC), polichloropren (kautucz neoprenowy), galalit (kazeinit, sztuczny róg, CS).
3. **Płonące po wyjęciu z płomienia**. Przykładami takich tworzyw są: poliizopren (kautucz), poliuretany (PUR), polimetakrylan metylu (PMMA), polietylen (PE), polipropyleń (PP), żywice epoksydowe (EP), polialkohol winylowy (PAW, PVAL), polistyren (PS), polioctan winylu (POW, PVAC), octan celulozy (CA), celofan, azotan celulozy (nitroceluloza, CN).

Do przetwórstwa na wyroby użytkowe używa się zwykle tworzyw sztucznych w postaci żywic, tłoczyw lub półwyrobów (półfabrykatów).

Żywice mogą występować jako tak zwane żywice techniczne i są stosowane do bezpośredniego przetwórstwa lub stanowią surowiec wyjściowy do wytwarzania tłoczyw, laminatów, farb i lakierów, klejów i kitów, past lub kompozycji proszkowych do otrzymywania powłok. Żywice techniczne są dostarczane użytkownikom w postaci cieczy o różnej konsystencji, najczęściej gęstopłynnej. W skład ich mogą wchodzić różne środki pomocnicze, jak wypełniacze, zmiękczacze, pigmenty lub barwniki.

Tłoczywa są to półprodukty do formowania wyrobów użytkowych z tworzyw sztucznych pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Otrzymuje się je z żywic z dodatkiem wypełniaczy i innych środków pomocniczych. Mogą mieć postać proszku, granulek, krajanki lub skrawków tekstylnych nasyconych żywicą.

Półfabrykaty z tworzyw sztucznych uzyskują postać wyrobu gotowego po odpowiedniej obróbce wykończeniowej, która nadaje im ostateczny kształt użytkowy. Są one dostarczane w postaci folii, płyt, bloków, rur, prętów, węży. Do półwyrobów z tworzyw sztucznych zalicza się również laminaty wytwarzane w postaci płyt, rur, prętów.

Laminaty (wyroby warstwowe) są utworzone z wielu warstw nośnika, związanych w całość (zazwyczaj pod zwiększonym ciśnieniem) za pomocą żywicy. W charakterze nośników stosuje się najczęściej tkaniny z włókna szklanego, tkaniny bawełniane lub azbestowe i papier. Do nasycania tych nośników używane są, przede wszystkim, żywice poliestrowe, epoksydowe, fenolowe, aminowe. Półwyroby z laminatów są materiałami sztywnymi i można je obrabiać mechanicznie.

Właściwości tworzyw sztucznych i ich zastosowanie

Gęstość różnych tworzyw sztucznych waha się w granicach od 0,9 do 2,2 g/cm³; istnieją też tworzywa sztuczne specjalnego typu (tworzywa piankowe) o gęstości 0,02–0,1 g/cm³. Wytrzymałość niektórych tworzyw sztucznych przewyższa nawet wytrzymałość niektórych gatunków stali, żeliwa, duraluminium i innych metali. Pod względem odporności chemicznej tworzywa sztuczne nie mają sobie równych wśród metali. Są one odporne nie tylko na działanie wilgoci powietrza, lecz także takich agresywnych środków chemicznych, jak kwasy i zasady. Tworzywa sztuczne są zazwyczaj dielektrykami. Obecnie znany jest szereg tworzyw sztucznych odznaczających się dużą odpornością na działanie wysokich i niskich temperatur, co umożliwia ich zastosowanie do produkcji wyrobów pracujących w szerokich granicach temperatur.

Jednym z największych odbiorców tworzyw sztucznych jest **budownictwo**. Wykorzystywane są one do produkcji wykładzin podłogowych (pPVC – zmięczony PVC), rur ciśnieniowych do wody pitnej (uPVC – niezmięczony PVC), rur do ciepłej wody oraz w systemach ogrzewania mieszkań (chlorowany PVC), rur do kanalizacji wewnętrznej (PVC i PP), rurek elektroinstalacyjnych (uPVC) do prowadzenia przewodów elektrycznych, okien, drzwi i rynien (uPVC), izolacji termicznych (spieniony PS), pianek poliuretanowych, pokryć dachowych (kompozyt polimerowo-bitumiczny wzmocniony siatką poliestrową), okładzin zewnętrznych budynków (siding), tapet zmywalnych (pPVC), farb emulsyjnych, lakierów i klei. Wyroby te powinny mieć atesty Państwowego Zakładu Higieny, Instytutu Techniki Budowlanej, Instytutu Pożarnictwa.

Polichlorek winylu, dzięki szerokim możliwościom modyfikacji, zajmuje jedną z czołowych pozycji wśród materiałów polimerowych stosowanych w **medycynie** (pojemniki na płyny odżywcze i dożylny, dreny, węże, rękawice). Niskociśnieniowy PE używany jest do sporządzania endoprotez stawu biodrowego. Sztuczne komory serca wytwarzane są z kauczuków poliuretanowych.

Ponad 30% produkowanych materiałów polimerowych zużywa **przemysł opakowaniowy**. Jako przykład można podać: butelki z PET – wody mineralne, napoje chłodzące, oleje jadalne, butelki z poliolefin – przemysł chemiczny i owocowo-warzywny, butelki z PVC – oleje jadalne, wody mineralne, kanistry z PE, kontenery typu „big bag” z tkanin PP – sypkie materiały, przemysł chemiczny i budowlany, folie termokurczliwe i rozciągliwe – formowanie ładunków paletowych, pudełka i pojemniki na środki kosmetyczne produkowane metodą wtrysku, kształtki styropianowe – zabezpieczenie sprzętu elektronicznego, pojemniki na jaja, opakowania termoformowane z folii PS – produkty spożywcze, na przykład na margarynę, opakowanie typu blister – opakowania tabletek, kartony z laminatów – soki owocowe, napoje, mleko.

O przyszłym zastosowaniu tworzyw decydować będą między innymi: możliwość użytkowania w długim okresie, możliwość wielokrotnego użytkowania (butelki), możliwość recyklingu, podatność na biodegradację, brak alternatywnego materiału naturalnego, obojętność fizjologiczna.

Oprócz niewątpliwych zalet tworzyw sztucznych niektóre z ich składników mogą nie być obojętne dla zdrowia ludzi i zwierząt. Na przykład ftalany należą do czynników aktywnych hormonalnie. Wiążą się one z receptorami hormonów w organizmie. Czasami mogą

prowadzić do niekontrolowanego wzrostu komórek (rak). Mogą też wpływać na wytwarzanie hormonów przez organizm. Badania laboratoryjne na zwierzętach wykazały, że powodują one szereg problemów zdrowotnych – zmniejszoną płodność albo bezpłodność, tumory gruczołu tarczowego, nadnerczy i przysadki, zakłócenia funkcji neurologicznych, na przykład: poruszania się i zdolności uczenia się, zaburzenia układu immunologicznego, deformacje organów płciowych.

Literatura

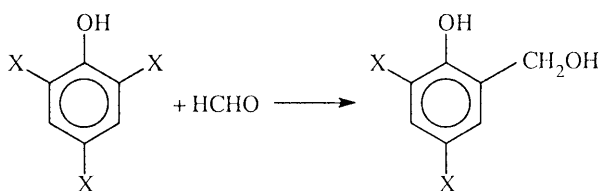
1. Szlezyngier W., *Tworzywa sztuczne*, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
2. Koneczny H., *Podstawy technologii chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
3. Dobrosz K., Matysiak A., *Tworzywa sztuczne. Właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1990.
4. Hyla I., *Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
5. Stevens M.P., *Wprowadzenie do chemii polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983.
6. Kaufman M., *Pierwszy wiek tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Omega, Warszawa 1966.
7. Bortel K., *Przykłady wykorzystania tworzyw syntetycznych*, Rynek Chemiczny, 3 (1998) 15-17.

3.3.1. Otrzymywanie żywicy fenolowo-formaldehydowej i tworzywa warstwowego

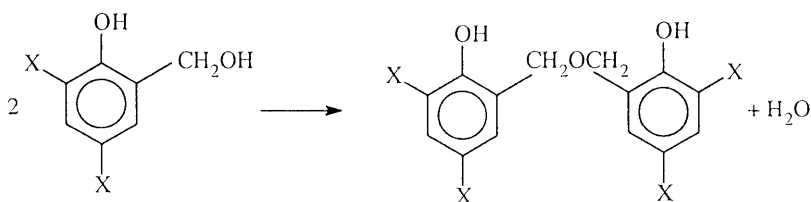
3.3.1.1. Otrzymywanie żywicy fenolowo-formaldehydowej

Żywice fenolowo-formaldehydowe są związkami wielkocząsteczkowymi polikondensacyjnymi. **Polikondensacja** jest reakcją polegającą na łączeniu się wielu cząsteczek substratów w związek wielkocząsteczkowy, z jednoczesnym wydzieleniem prostego związku, takiego jak woda, chlorowódz, amoniak – jako produktu ubocznego reakcji. Polikondensację fenolu i formaldehydu można prowadzić wobec katalizatora zasadowego lub kwasowego.

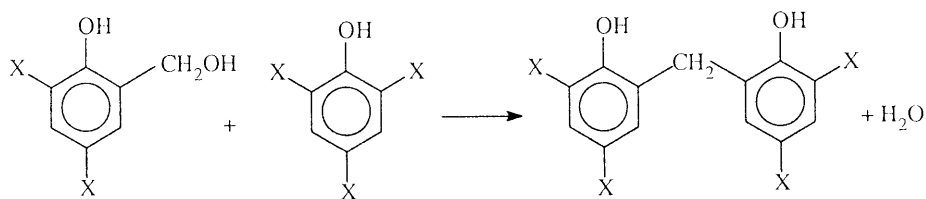
W przypadku zastosowania **katalizatora zasadowego** – wodorotlenku sodowego, amonowego lub wapniowego, przy nadmiarze formaldehydu 1,5:1 w stosunku do fenolu, można wyróżnić następujące etapy polikondensacji. W pierwszym etapie tworzy się polikondensat o budowie liniowej, rozpuszczalny w alkoholu i topliwy w podwyższonej temperaturze. Uzyskany produkt nazywany jest **rezolem** lub bakelitem A. W drugim etapie, w wyniku przebiegu dalszej reakcji, powstaje polikondensat rozgałęziony, nierozpuszczalny, pęczniejący w alkoholu, nietopliwy i przyjmujący w podwyższonej temperaturze gumowatą konsystencję. Jest to **rezitol** lub bakelit B. W trzecim etapie powstaje polikondensat przestrzenny, nierozpuszczalny i nietopliwy, tzw. **rezit** lub bakelit C. Rezit ogrzewany do temperatury około 300°C zwęglą się. Przebieg polikondensacji fenolu i aldehydu mrówkowego można przedstawić następująco: najpierw z cząsteczki fenolu i aldehydu mrówkowego tworzą się przejściowo fenoloalkohole (reakcja elektrofilowego przyłączenia aldehydu).



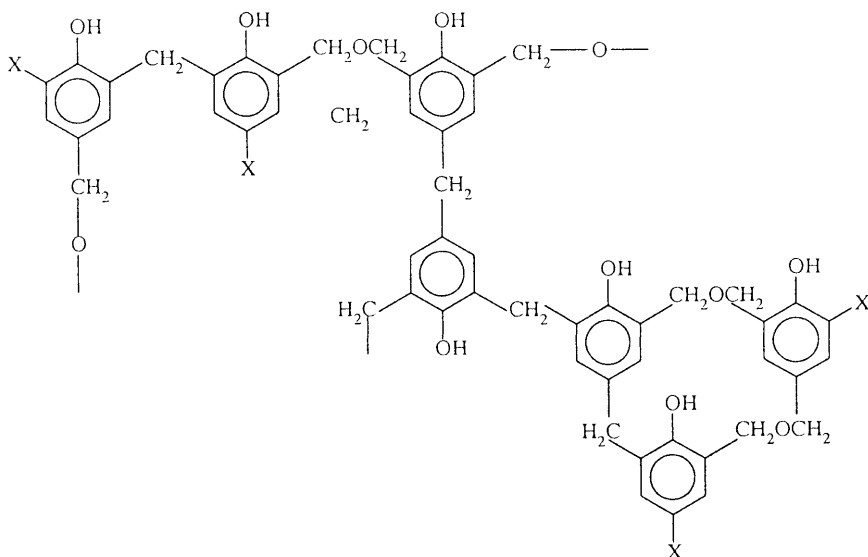
Reaktywne atomy wodoru zawarte w cząsteczce fenolu, które mogą reagować z formaldehydem, zaznaczono jako X. Grupa hydroksymetylenowa może zostać przyłączona w położeniu orto- lub para- w stosunku do grupy –OH w fenolu. Otrzymane związki reagują następnie ze sobą za pośrednictwem grup hydroksymetylenowych, łącząc się wiązaniem eterowym –CH₂–O–CH₂–



lub też z następnymi cząsteczkami fenolu wiązaniem metylenowym –CH₂–:

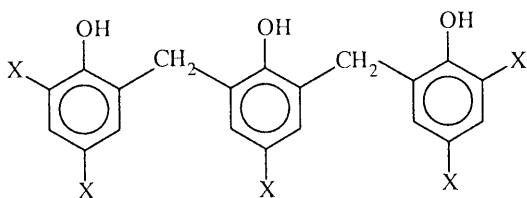


Tego rodzaju reakcje zachodzą dalej, dając w rezultacie żywicę fenolowo-formaldehydową, której wzór można przedstawić następująco:



Pomimo tak zróżnicowanej budowy żywicy istnieje jeszcze możliwość przebiegu dalszych reakcji z atomami wodoru oznaczonymi X. Natomiast wolne wiązania przy grupach $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_2\text{O}-$ wskazują na obecność dalszych elementów żywicy nie pokazanych w podanym wzorze chemicznym.

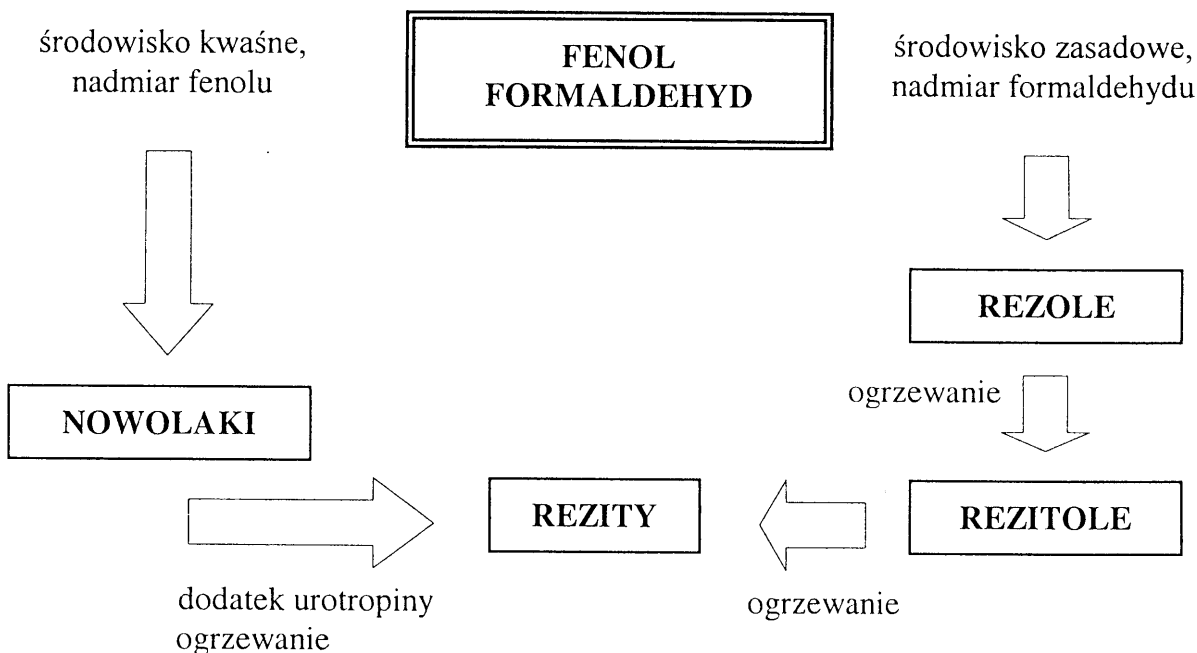
Przebieg polikondensacji w **środkowisku kwaśnym** jest znacznie szybszy i trudno jest rozgraniczyć kolejne stadia reakcji. Ponieważ proces prowadzi się w tym przypadku z niedomiarem aldehydu mrówkowego (stosunek aldehydu do fenolu wynosi 0,8:1), nie ma możliwości przebiegu reakcji pomiędzy dwoma cząsteczkami fenoloalkoholu, a jedynie pomiędzy fenoloalkoholem i fenolem. Uzyskany produkt można przedstawić wzorem:



Otrzymany polikondensat o budowie liniowej zwany jest **nowolakiem**. Jest to produkt topliwy i rozpuszczalny w alkoholu. Energiczny przebieg reakcji powoduje, że w nowolaku nie ma praktycznie wolnych grup metylenowych i dlatego też nie ma możliwości wznowienia reakcji za pomocą ogrzewania, jak w przypadku rezitolu lub rezolu.

Żywice fenolowo-formaldehydowe modyfikowane butanolem i kwasami tłuszczowymi są lepiej rozpuszczalne, bardziej elastyczne i nadają się do celów lakierniczych. Do otrzymywania fenoplastów stosuje się również inne aldehydy, jak aldehyd octowy i furfural.

Różne drogi prowadzące do otrzymywania żywic fenolowo-formaldehydowych wobec katalizatorów kwaśnych i zasadowych przedstawiono na schemacie:

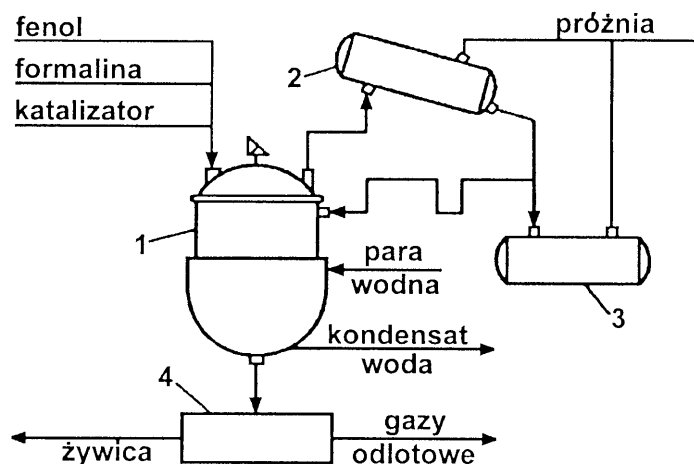


3.3.1.2. Przemysłowe otrzymywanie żywic fenolowo-formaldehydowych i ich zastosowanie

Schemat otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehydowej podano na rysunku 3.3.1.1.

Surowce wyjściowe – fenol i formaldehyd – w odpowiednim stosunku wprowadza się do reaktora (1) wraz z katalizatorem. Mieszanina reakcyjna jest wstępnie ogrzewana przeponowo parą wodną do temperatury 70-80°C, po czym zachodzi samorzutny wzrost temperatury, wywołany ciepłem reakcji. Aby utrzymać temperaturę nie wyższą niż 90°C, reaktor jest chłodzony wodą. Para wodna powstała w czasie reakcji polikondensacji jest oziębianą w chłodnicy (2), a następnie zwracana do reaktora (1). Przebieg reakcji polikondensacji kontroluje się pomiarami lepkości powstającej żywicy oraz oceną stopnia jej zmętnienia.

W reaktorze otrzymuje się emulsję składającą się z wody, fenolu i formaldehydu oraz żywicy. W celu oddzielenia emulsji od żywicy poddaje się ją odparowaniu w reaktorze pod zmniejszonym ciśnieniem (300 mm Hg). Woda oraz fenol i formaldehyd parują, a po skropleniu są zbierane w zbiorniku (3). Przebieg odwadniania przez destylację kontroluje



Rysunek 3.3.1.1. Schemat otrzymywania żywicy fenolowo-formaldehydowej (1 – reaktor, 2 – chłodnica kondensator, 3 - zbiornik kondensatów, 4 – zbiornik żywicy)

się pomiarami lepkości próbek pobranych z reaktora. Gotowy produkt – suchą żywicę – odprowadza się z reaktora poprzez zbiornik buforowy (4). Reaktor pracuje w sposób okresowy.

Ścisłe przestrzeganie parametrów prowadzenia procesu odwadniania żywicy przez oddestylowanie ma duże znaczenie. Przegrzanie żywicy lub zbyt długi czas procesu mogą bowiem doprowadzić do zakrzepnięcia żywicy w reaktorze. Stanowi to poważną awarię, aby tego uniknąć należy odwodnioną żywicę szybko zlać z reaktora na bęben chłodzący.

Po ochłodzeniu odwodniona żywica kierowana jest do rozdrabniania i mielenia. Zmieloną żywicę miesza się z wypełniaczami i dodatkami, po czym poddaje się ponownemu mieleniu i suszeniu.

Żywice fenolowo-formaldehydowe są używane między innymi do wyrobu bakelitu, który jest mieszaniną żywicy z wypełniaczami (mączką drzewną, azbestem, pyłem mineralnym) i substancjami przyspieszającymi twardnienie. Przedmioty z bakelitu formuje się na gorąco pod ciśnieniem, co zapewnia stopienie, ukształtowanie i utwardzenie masy.

Do otrzymywania tworzyw warstwowych stosuje się żywice rezolowe. W tym celu nośnik, którym mogą być: papier, tkanina lub tkanina z włókna szklanego, nasycy się roztworem żywicy rezolowej i suszy, a następnie prasuje w temperaturze 150-165°C pod ciśnieniem $7-9 \cdot 10^5$ Pa. Ponadto żywice rezolowe stosuje się do produkcji specjalnych tworzyw o dobrych właściwościach dielektrycznych i dużej odporności na wodę oraz antykorozyjnych lakierów i kitów. Szlachetne żywice rezolowe otrzymywane z dobrego gatunku fenolu mogą służyć do odlewania płyt, bloków i prętów, które po utwardzeniu obrabia się mechanicznie i używa w zdobnictwie lub do produkcji wyrobów galanteryjnych.

3.3.1.3. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie w zagadnienia związane z otrzymywaniem żywic i tworzyw fenolowo-formaldehydowych.

Zadanie

Otrzymać tworzywo warstwowe (laminat) na bazie żywicy fenolowo-formaldehydowej.

Sprzęt i odczynniki

Sprzęt:

1. Erlenmajerka o pojemności 100 cm³ z powietrzną chłodnicą zwrotną.
2. Cylinder miarowy (25 cm³).
3. Łaźnia wodna.
4. Płaska parownica do wysycania papieru alkoholowym roztworem rezolu.
5. Pręt metalowy do zawieszania arkusików papieru w suszarce.
6. Prasa śrubowa.
7. Blaszki o wymiarach 4.5 na 8 cm, dla odizolowania warstwy papierów od obudowy prasy.
8. Pinceta metalowa.
9. Nożyczki.
10. Papier (bibuła).

Odczynniki:

1. Fenol cz.
2. Formalina cz.
3. Woda amoniakalna 30 %.
4. Alkohol etylowy.

Wykonanie ćwiczenia

W celu otrzymania tworzywa warstwowego opartego za żywicy fenolowo–formaldehadowej należy:

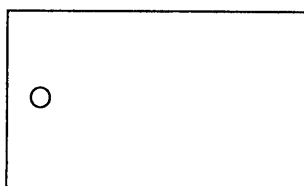
1. Przeprowadzić polikondensację fenolu z aldehydem mrówkowym w środowisku zasadowym do uzyskania żywicy w formie rezolu.

Reakcję polikondensacji fenolu z formaldehydem przeprowadzić następująco: do suchej erlenmajerkki o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w powietrzną chłodnicę zwrotną (erlenmajerka zamknięta korkiem z rurką szklaną o długości około 80 cm), odważyć 10 g fenolu i dodać 13 cm³ formaliny (40 % roztwór wodny formaldehydu) oraz 7,5 cm³ 25 % wody amoniakalnej.

Uwaga! Ze względu na toksyczność wyjściowych surowców ćwiczenie należy wykonać pod pracującym wyciągiem.

Erlenmajerkę umieścić na łaźni wodnej doprowadzonej do lekkiego wrzenia i zawartość ogrzewać przez około 30 minut do uzyskania gęstej masy (rezolu) oddzielającej się od warstwy wodnej. Warstwę wodną oddzielić od żywicy przez dekantację, a żywicę rozpuścić w 10 cm³ etanolu (denaturacie).

2. Wysycić materiał warstwowy (papier) alkoholowym roztworem rezolu i w podwyższonej temperaturze odparować rozpuszczalnik i wodę z równoczesnym uzyskaniem rezitolu.
3. Przygotować 20–30 arkusików papieru o wymiarach 4,5 na 8 cm według wzoru:



Szablonem mogą być gładkie blaszki o tych samych wymiarach (z małym otworem) wykorzystywane w dalszej części ćwiczenia. W przygotowanych arkusikach wykonać otwór (jak w blaszce), który służyć będzie do zawieszania papieru w suszarce. Alkoholowym roztworem rezolu nasycić (przez zanurzenie) przygotowane arkusze papieru. Arkusze papieru nawlec na metalowy pręt, zwracając uwagę, aby się nie sklejały i umieścić w suszarce o temperaturze 80°C na okres około 30 minut dla przemiany rezolu w rezitol.

4. Przeprowadzić utwardzenie żywicy do rezitu w sprasowanych uprzednio warstwach papieru.

Wysuszone arkusze złożyć jeden na drugi i umieścić między dwoma gładkimi blaszkami o tych samych wymiarach (4.5 na 8 cm). W celu uniknięcia ewentualnego przyklejenia się arkuszy papieru do blaszek odizolować je od papieru za pomocą folii aluminiowej i posmarować cienką warstwą oleju parafinowego. Całość umieścić w prasie śrubowej i równomiernie ścisnąć przez dokręcenie śrub. Przeprowadzić utwardzenie żywicy (przemiana rezitolu w rezit) w temperaturze 130–150°C, umieszczając prasę w suszarce na

okres 8–10 godzin. Prasę z próbką wyjąć z suszarki i pozostawić do powolnego ochłodzenia. Zwolnić śruby i wyjąć otrzymany produkt (laminat).

5. W opracowaniu z wykonanego ćwiczenia opisać zaobserwowane właściwości laminatu.

Literatura

1. Koneczny H., *Podstawy technologii chemicznej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1973.
2. Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.
3. Hyla I., *Tworzywa sztuczne. Własności – Przetwórstwo – Zastosowanie*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984.
4. Łączyński B., *Tworzywa sztuczne i ich przetwórstwo*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978.
5. Molenda J., *Technologia chemiczna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.