

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ
ΟΔΗΓΟΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΠΑΝ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΗ
Αναπληρωτή Καθηγητή Χημικού Τμήματος ΑΠΘ

ΕΙΡΗΝΗΣ ΔΗΜ. ΣΙΔΕΡΙΔΟΥ
Αναπληρώτριας Καθηγήτριας Χημικού Τμήματος ΑΠΘ



Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τους συγγραφείς

ISBN 960-431-508-0

© Copyright: Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Εκδόσεις Ζήτη, Φεβρουάριος 1999,
Β' έκδοση διορθωμένη Νοέμβριος 2002, Θεσσαλονίκη

Η κατά οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή αντιγραφή όλου ή μερών του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων.



*Φωτοστοιχειοθεσία
Εκτύπωση*

Βιβλιοπωλείο

www.ziti.gr

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18ο χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς
Τ.Θ. 171 • Νέοι Επιβάτες Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19
Τηλ.: 23920 72.222 (5 γραμ.) - Fax: 23920 72.229
e-mail: info@ziti.gr

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη
Τηλ. 2310 203.720, Fax 2310 211.305
e-mail: sales@ziti.gr

Πρόλογος

Σκοπός των εργαστηριακών αυτών ασκήσεων είναι να δώσουν στους φοιτητές της Χημείας τη δυνατότητα να εξοικειωθούν με τη σύνθεση ορισμένων πολυμερών, που παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο εμπορικό ενδιαφέρον και να μελετήσουν την κινητική, το μηχανισμό, καθώς επίσης τις διάφορες τεχνικές πολυμερισμού. Ακόμη να μελετήσουν ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών, οι οποίες θα τους επιτρέψουν να προχωρήσουν στο χαρακτηρισμό τους και στη συνέχεια στην ταυτοποίηση άγνωστων πολυμερικών δειγμάτων. Τέλος να παρακολουθήσουν τις διάφορες τεχνικές μορφοποίησής τους σε εργαστηριακή κλίμακα. Για το λόγο αυτό οι ασκήσεις χωρίστηκαν στις παρακάτω τρεις ενότητες:

A. Σύνθεση Πολυμερών

B. Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Γ. Μορφοποίηση Πολυμερών

Στην αρχή κάθε ενότητας και κατά την ανάπτυξη των ασκήσεων, αναφέρονται ορισμένες βασικές θεωρητικές γνώσεις, οι οποίες κρίθηκαν απαραίτητες για την καλύτερη κατανόηση των ασκήσεων.

Το παρόν υλικό ανταποκρίνεται στο εργαστηριακό μάθημα «Εργαστήριο Χημείας Πολυμερών». Οι ασκήσεις επιλέχθηκαν έτσι ώστε η διάρκειά τους να κυμαίνεται γύρω στις τρεις ώρες και να αποφεύγονται όσο είναι δυνατό τοξικά αντιδραστήρια και επικίνδυνες αντιδράσεις. Υποδείξεις σχετικές με λάθη και τυπογραφικές αβλεψίες θα είναι πάντα ευπρόσδεκτες.

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 1999

Γεώργιος Παν. Καραγιαννίδης
Ειρήνη Δημ. Σιδερίδου

Περιεχόμενα

Μέρος Α: Σύνθεση Πολυμερών	11
Κεφάλαιο 1: Σταδιακός πολυμερισμός	21
Πολυσυμπύκνωση και πολυμερισμός μεταφοράς υδρογόνου	21
Παρασκευή πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα)	22
Παρασκευή πολυ(2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEN)	27
Παρασκευή νάιλον-6	31
Παρασκευή νάιλον-6,10	36
Παρασκευή αφρού πολυουρεθάνης	39
Παρασκευή συνθετικού ελαστικού (Thiokol-A)	43
Παρασκευή πολυιμιδίου	47
Παρασκευή ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης (U-F)	49
Παρασκευή ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης (P-F)	54
Παρασκευή ρητίνης μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (M-F)	56
Κεφάλαιο 2: Αλυσιδωτός πολυμερισμός	61
Πολυμερισμός ακόρεστων μονομερών	61
Παρασκευή πολυστυρενίου	61
Παρασκευή πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)	67
Παρασκευή πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE)	71
Παρασκευή ισοτακτικού πολυπροπυλενίου	74
Παρασκευή πολυ(οξικού βινυλεστέρα)	77
Παρασκευή πολυ(στυρενίου-co-διβινυλοβενζολίου)	82
Κεφάλαιο 3: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου	85
Παρασκευή πολυ-ε-καπρολακτόνης	85
Παρασκευή πολυτετραϋδροφουρανίου	87
Παρασκευή πολυσιλοξανίων (σιλικόνες)	91
Παρασκευή εποξειδικών ρητινών	98
Πολυμερισμός του στοιχειακού θείου (S ₈)	103

Μέρος Β: Χαρακτηρισμός Πολυμερών107

Κεφάλαιο 4: Προσδιορισμός ακραίων ομάδων και μέσου μοριακού βάρους σε αριθμό (\bar{M}_n).....109

Ανάλυση ακραίων ομάδων γραμμικού πολυεστέρα.....110

Ανάλυση υδροξυλίων γραμμικού πολυαιθέρα.....115

Ανάλυση ακραίων ομάδων γραμμικού πολυαμιδίου.....115

Κεφάλαιο 5: Προσδιορισμός του αριθμού οριακού ιξώδους και του ιξοδομετρικού μέσου μοριακού βάρους πολυμερούς...117

Προσδιορισμός του ποσοστού των “κεφαλή σε κεφαλή”
προσανατολισμένων συνδέσεων στην πολυ(βινυλική αλκοόλη).....123

Κεφάλαιο 6: Προσδιορισμός της παραμέτρου διαλυτότητας πολυμερούς - Διαχωρισμός μίγματος πλαστικών με εκλεκτική διαλυτοποίηση127

Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός πολυμερών με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)135

Προσδιορισμός της θερμότητας τήξης και κρυστάλλωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου.....140

Προσδιορισμός της ειδικής θερμότητας δείγματος πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET).....141

Εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.....143

Κεφάλαιο 8: Εκτίμηση θερμικής αντοχής πολυμερούς με τη θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).....145

Κεφάλαιο 9: Χαρακτηρισμός πολυμερών με τη θερμομηχανική ανάλυση (TMA)151

Προσδιορισμός μεταβολών όγκου κατά τη διάρκεια μεταβάσεων φάσεων...154

Προσδιορισμός κυβικής διαστολής156

Προσδιορισμός του συντελεστή κυβικής διαστολής.....157

Κεφάλαιο 10: Χαρακτηρισμός πολυμερών με τη θερμομικροσκοπία161

Παράρτημα IV: Διαλύτες και μη διαλύτες των σημαντικότερων πολυμερών συμπύκνωσης	226
--	------------

Παράρτημα V: Διαλύτες και μη διαλύτες των σημαντικότερων πολυμερών προσθήκης	228
---	------------

Παράρτημα VI: Κώδικες ανακύκλωσης πλαστικών	230
--	------------

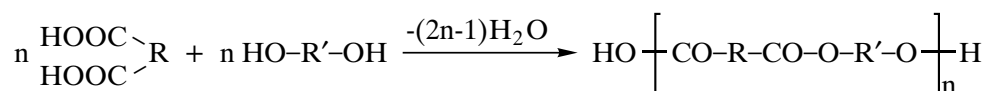
<i>Βιβλιογραφία</i>	231
----------------------------------	------------

ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

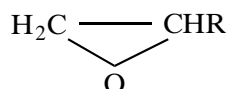
Οι αντιδράσεις πολυμερισμού με βάση το μηχανισμό που ακολουθούν χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, **στις σταδιακές αντιδράσεις (step reactions) ή αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation reactions) και στις αλυσιδωτές αντιδράσεις (chain reactions) ή αντιδράσεις προσθήκης (addition reactions).**

Στις σταδιακές αντιδράσεις χρησιμοποιούνται μονομερή που περιέχουν δραστικές ομάδες, όπως $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ κ.ά. Ο πολυμερισμός αρχίζει με την αντίδραση των δραστικών ομάδων και το σχηματισμό διμερών, τριμερών και γενικά ολιγομερών προϊόντων, με σύγχρονη ραγδαία μείωση, σχεδόν εξαφάνιση των μονομερών που εισήχθησαν στον αντιδραστήρα. Στην πορεία του πολυμερισμού οι δραστικές ομάδες διαφορετικών ολιγομερών προϊόντων αντιδρούν μεταξύ τους αυξάνοντας το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς που παράγεται αυξάνεται αργά και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, για να γίνει «θεωρητικά» μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα άπειρο.

Οι αντιδράσεις μεταξύ των δραστικών ομάδων είναι συνήθως αντιδράσεις συμπύκνωσης και συνοδεύονται επομένως από την αποβολή κάποιου μικρού μορίου π.χ. H_2O , HCl , NH_3 κ.ά. Αυτό έχει ως συνέπεια η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς που προκύπτει, να διαφέρει ελαφρά από τη δομή των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα σταδιακής αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης αποτελεί η αντίδραση ενός δικαρβονικού οξέος και μιας διόλης

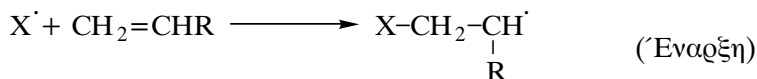


Με αλυσιδωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται μονομερή που περιέχουν **διπλό δεσμό** όπως τα παράγωγα του αιθυλενίου $\text{CH}_2=\text{CHR}$, **ετεροκυκλικό δακτύλιο** όπως τα παράγωγα του οξιρανίου

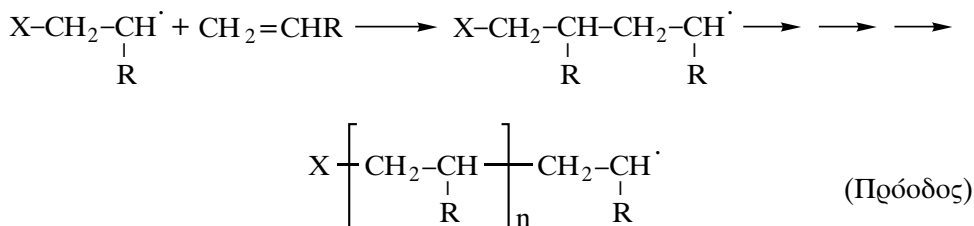


ή τέλος, **καρβονυλική ένωση** όπως οι αλδεΐδες $\text{O}=\text{CHR}$.

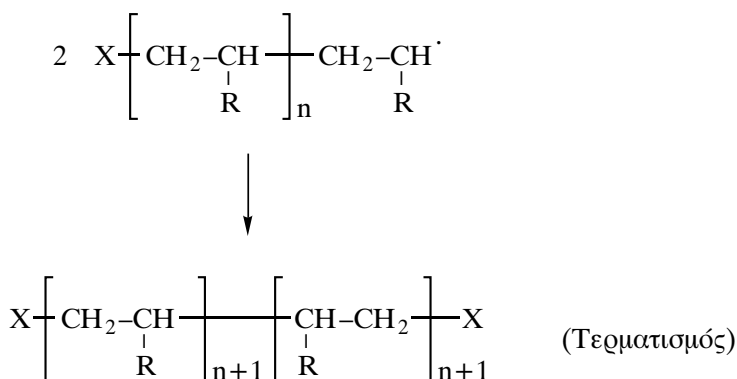
Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός πραγματοποιείται σε τρία στάδια (έναρξη, πρόοδος και τερματισμός). Για την έναρξη του πολυμερισμού απαιτείται η χρησιμοποίηση μιας ένωσης που ονομάζεται **εκκινητής** και που έχει την ικανότητα να ενεργοποιεί τα μόρια του μονομερούς



όπου X^{\cdot} ο εκκινητής, ο οποίος μπορεί να είναι μία **ελεύθερη ρίζα** (αλυσιδωτός πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες), ένα **κατιόν** (κατιοντικός πολυμερισμός), ένα **ανιόν** (ανιοντικός πολυμερισμός), ή μία **σύμπλοκη ένωση** (στερεοκανονικός πολυμερισμός). Κατά την πρόοδο του πολυμερισμού προσθέτονται στα ενεργοποιημένα μονομερή διαδοχικά άλλα μόρια μονομερούς με αποτέλεσμα σε ελάχιστο χρονικό διάστημα να δημιουργούνται μακρομοριακές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους



Η ανάπτυξη των μακρομοριακών αλυσίδων συνεχίζεται μέχρις ότου κάποια αντίδραση τερματισμού τις ανενεργοποιήσει, όπως π.χ. στην περίπτωση που ακολουθεί

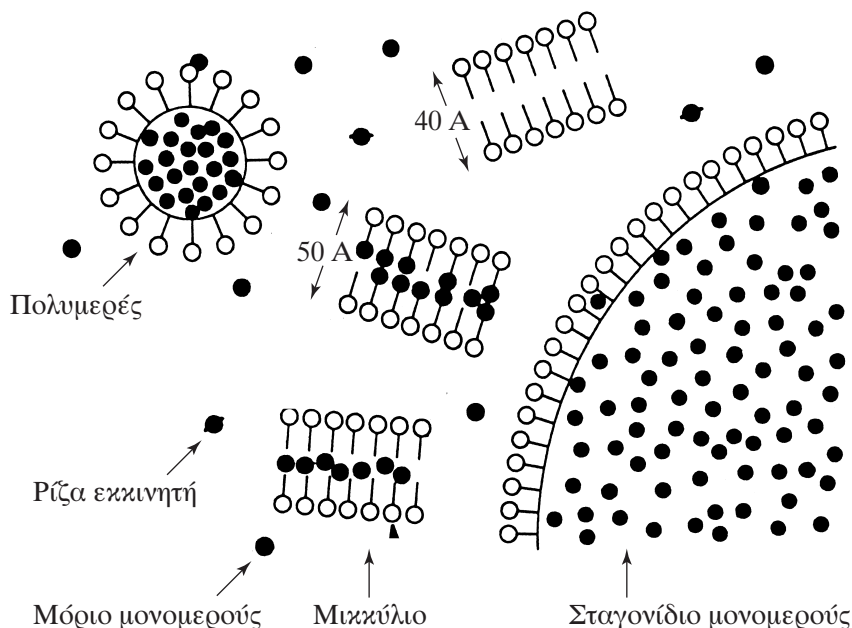


Θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι τα τρία στάδια που περιγράφηκαν προηγούμενα, αναφέρονται στη δημιουργία ενός μακρομορίου, δηλαδή δημιουργία ενός ενεργοποιημένου μονομερούς (έναρξη), ανάπτυξη του σε μακρόρριζα (πρόοδος), και μετατροπή του σε ουδέτερο μακρομόριο (τερματισμός). Με άλλα λόγια κάθε

λαδή μέσα στη φάση του μονομερούς, όπου είναι ο εκκινητής διαλυτός. Ο πολυμερισμός αυτός μοιάζει με τον πολυμερισμό μάζας. Όταν τα σωματίδια γίνουν μικρότερα, οπότε μειώνεται και ο περιεχόμενος αριθμός ελευθέρων ριζών, τότε ο πολυμερισμός προσομοιάζει με τον πολυμερισμό γαλακτώματος που αναπτύσσεται στη συνέχεια.

γ) Τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος (emulsion polymerization).

Η τεχνική αυτή είναι ανάλογη με αυτήν του αιωρήματος με τη διαφορά ότι τα σωματίδια του μονομερούς στο νερό είναι μικροτέρων διαστάσεων $\approx 10^{-2} - 10^{-3} \mu\text{m}$. Ακόμη, ο εκκινητής διαλύεται στην υδατική φάση, ενώ στην τεχνική του αιωρήματος ενσωματώνεται στα σταγονίδια του μονομερούς. Στο σχήμα Α.1 δίνεται η σχηματική παράσταση του πολυμερισμού γαλακτώματος. Το μονομερές αρχικά βρίσκεται μέσα στον αντιδραστήρα με τη μορφή σταγονιδίων. Το όλο σύστημα διατηρείται στη κατάσταση του γαλακτώματος με την προσθήκη ενός γαλακτωματοποιητή που είναι συνήθως ένα ανιοντικό τασενεργό ή στη απλούστερη περίπτωση ένα σαπωνοδιάλυμα. Όταν η ποσότητα του σάπωνος αυξηθεί σημαντικά τότε λόγω της περιορισμένης διαλυτότητας αρχίζει να δημιουργεί μικκύλια αποτελούμενα από 50 έως 100 απλά μόρια με τέτοια διευσθέτηση στο χώρο, ώστε το πολικό άκρο τους να κατευθύνεται προς το υδατικό γαλάκτωμα, ενώ το μη πολικό στο εσωτερικό του μικκυλίου. Όταν λοιπόν το προς πολυμερισμό μη υδατοδιαλυτό μονομερές βρεθεί

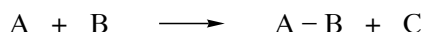


Σχήμα Α.1. Σχηματική παράσταση του πολυμερισμού γαλακτώματος.

ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Πολυσυμπύκνωση και πολυμερισμός μεταφοράς υδρογόνου

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι από τις συνηθέστερες στην Οργανική Χημεία, επομένως δεν είναι παράξενο που οι περισσότερες από αυτές χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υψηλολυμερών με τη χρησιμοποίηση διδραστικών μορίων. Όταν αντιδρούν δύο μόρια A και B μεταξύ τους δημιουργείται ένας νέος δεσμός με ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός μικρού μορίου ως παραπροϊόντος



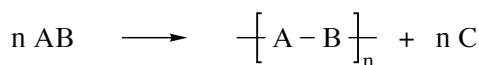
όπου A και B είναι τα μόρια που αντιδρούν μεταξύ τους, ενώ το C το παραπροϊόν.

Εάν τα μόρια είναι διδραστικά, τότε παράγεται το αντίστοιχο πολυμερές εφόσον τηρηθούν σχολαστικά οι κατάλληλες συνθήκες, που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Τα διδραστικά μονομερή μπορεί να είναι του τύπου AA και BB, ή AB, οπότε η αντίδραση πολυμερισμού μπορεί να παρασταθεί ως εξής



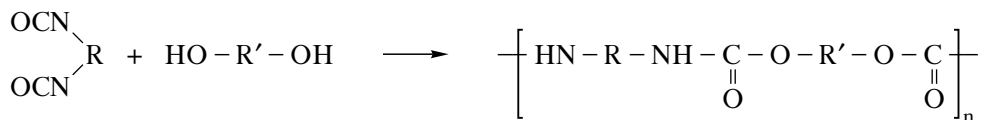
ή



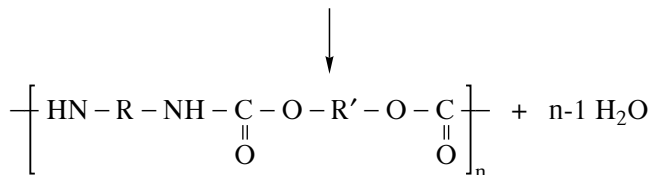
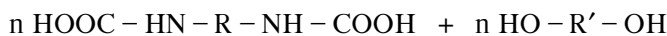
Για παράδειγμα το AA μπορεί να είναι η εξαμεθυλενοδιαμίνη, το BB το αδιπικό οξύ, ενώ το AB το ε-αμινοκαπροϊκό οξύ.

Τα πολυμερή που παράγονται με τις ανωτέρω αντιδράσεις, όπως έχει ήδη λεχθεί, χαρακτηρίζονται ως “πολυμερή συμπύκνωσης”, ωστόσο στην κατηγορία αυτή συμπεριλαμβάνονται και πολυμερή των οποίων η δομή δείχνει ότι θα μπορούσαν να παραχθούν από μία τέτοια αντίδραση.

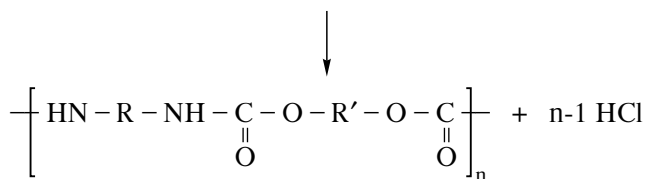
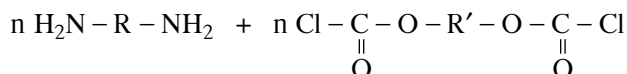
Για παράδειγμα η προσθήκη μιας διόλης σε ένα διυσοκυανικό εστέρα δίνει πολυουρεθάνη, η οποία δομικά με βάση τα προηγούμενα είναι ένα πολυμερές συμπύκνωσης, μολοντί δεν παράγεται από αντίδραση συμπύκνωσης, αλλά προσθήκης χωρίς την έκλυση μικρού μορίου.



Οι πολουρεθάνες λοιπόν, θεωρούνται ως πολυμερή συμπύκνωσης, αφού θα μπορούσαν να παραχθούν από τις ακόλουθες αντιδράσεις συμπύκνωσης



ή

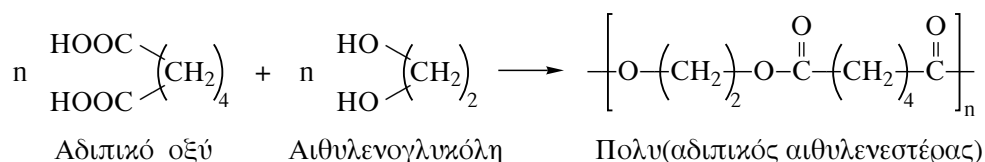


Στο κεφάλαιο αυτό λοιπόν, θα δοθούν μέθοδοι παρασκευής πολυμερών συμπύκνωσης οι οποίες βασίζονται, είτε σε καθαρές αντιδράσεις συμπύκνωσης, είτε σε αντιδράσεις εισαγωγής δραστικού υδρογόνου σε κατάλληλα διδραστικά μόρια.

1 Παρασκευή πολυ(αδιπικού αιθυλενεστέρα)

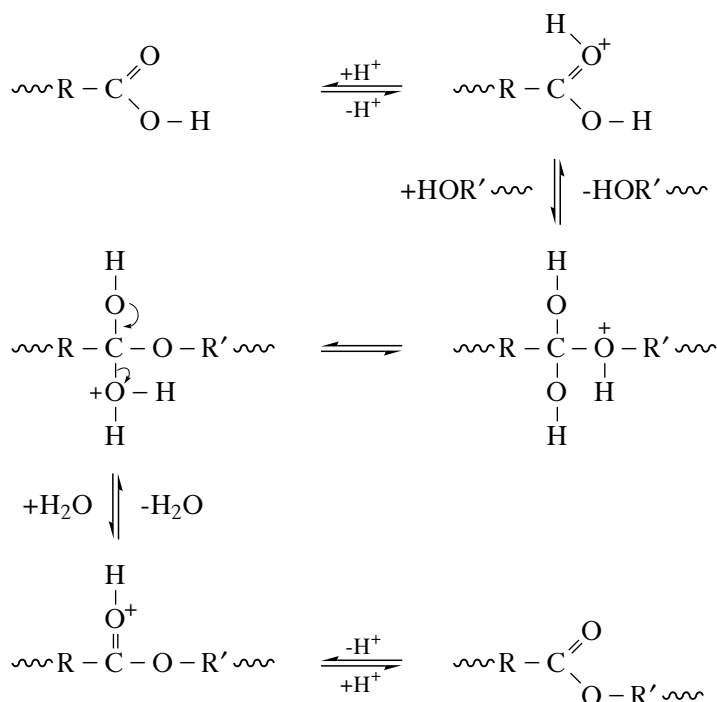
Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η μελέτη του μηχανισμού και της κινητικής μιας τυπικής σταδιακής αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης. Πιο συγκεκριμένα θα παραχθεί ο πολυ(αδιπικός αιθυλενεστέρας) με πολυσυμπύκνωση του αδιπικού οξέος με την αιθυλενογλυκόλη.



Ο μηχανισμός των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης είναι γενικά ο ίδιος με το μηχανισμό που γίνεται δεκτός στην Οργανική Χημεία για τις ανάλογες αντιδράσεις συμπύκνωσης μονοδραστικών μορίων. Έτσι η πολυσυμπύκνωση ενός δικαρβονικού οξέος με μία διόλη για την παρασκευή ενός πολυεστέρα, όπως αναφέρεται στην παραπάνω αντίδραση, θεωρείται μία αντίδραση πυρηνόφιλης προσβολής του ηλεκτρονιόφιλου καρβονυλικού άνθρακα από το οξυγόνο του υδροξυλίου της αλκοόλης (τύπου S_N2).

Η παραπάνω πολυεστεροποίηση, όπως και μία απλή εστεροποίηση καταλύεται από την παρουσία οξέος (όξινη κατάλυση) το οποίο πρωτονιώνει την καρβονυλική ομάδα και διευκολύνει έτσι την πυρηνόφιλη προσβολή του άνθρακα. Αλλά και στην περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται καταλύτης, γίνεται δεκτό ότι η αντίδραση καταλύεται από το ίδιο το οξύ που χρησιμοποιείται για την αντίδραση (αυτοκατάλυση), με το σχηματισμό μεταξύ των μορίων του οξέος δεσμών υδρογόνου που φέρουν το ίδιο όπως και στην πρώτη περίπτωση αποτέλεσμα.



Σ' ότι αφορά την κινητική των σταδιακών αντιδράσεων, **αυτή στηρίζεται στη βασική αρχή ότι η δραστηκότητα των ομάδων που αντιδρούν είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας του μορίου στο οποίο ανήκει η ομάδα.** Δηλαδή, η σταθερά ταχύτητας και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης δύο μονομερών, για την παρασκευή ενός διμερούς είναι ίση με τη σταθερά ταχύτητας και την ενέργεια

Από την εξίσωση (7) και με τις ίδιες παραδοχές που έγιναν στην προηγούμενη περίπτωση της πολυεστεροποίησης προκύπτει τελικά η (8)

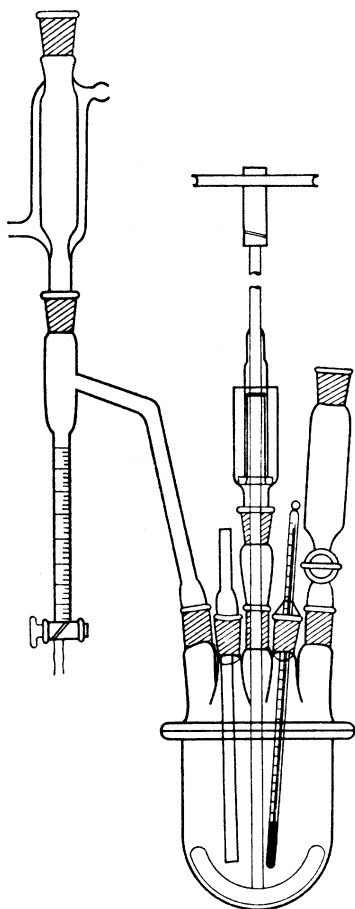
$$\frac{N_0^2}{N^2} - 1 = 2N_0^2 kt \quad (3)$$

η οποία επειδή

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} = \overline{DP}_n$$

γίνεται

$$\overline{DP}_n^2 = \frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2N_0^2 kt$$



Σχήμα 1.1 Συσκευή πολυεστεροποίησης.

Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Αδιπικό οξύ (73,07 g 0,5 mol).
- Αιθυλενογλυκόλη (31,03 g 0,5 mol).
- Δεκαλίνη.
- π-Τολουολοσουλφονικό οξύ.

Συσκευή

Χρησιμοποιείται η συσκευή που φαίνεται στο σχήμα 1.1.

Πειραματικό

Καθαρίζεται η συσκευή από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με ρεύμα αζώτου και προσθέτονται στη φιάλη πολυμερισμού 18 mL δεκαλίνης, το αδιπικό οξύ και πέτρα βρασμού. Γεμίζεται η παγίδα Dean & Stark με δεκαλίνη και θερμαίνεται το μίγμα στους 150 °C, με ελαφρό ρεύμα αζώτου και σύγχρονη ανάδευση. Στη συνέχεια προσθέτεται η αιθυλενογλυκόλη.

Στην περίπτωση που η πολυσυμπύκνωση θα γίνει με όξινη κατάλυση προσθέτεται και π-τολουολοσουλφονικό οξύ (0,5 mmol) ως καταλύτης. Αυξάνεται γρήγορα η θερμοκρασία του μίγματος πολυμερισμού μέχρις ότου παρατηρηθεί επαναρροή του διαλύτη (σ.ζ. δεκαλίνης 195,6 °C) και τη στιγμή

αντή σημειώνεται ο χρόνος έναρξης του πολυμερισμού ($t = 0$). Σ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού διατηρούνται σταθερά, η θερμοκρασία της φιάλης και το ρεύμα αζώτου.

Σημειώνεται ο όγκος του νερού που έχει παραχθεί από τον πολυμερισμό και έχει συγκεντρωθεί στην παγίδα Dean & Stark, 15 min αφ' ότου έχει εξασφαλιστεί η επαναρροή του διαλύτη. Το ίδιο επαναλαμβάνεται κάθε μισή ώρα μέχρις ότου ο όγκος του νερού στην παγίδα φαίνεται να παραμένει σταθερός.^{1,2}

Αποστραγγίζεται η παγίδα Dean & Stark και αντικαθίσταται ο κάθετος ψυκτήρας με πλάγιο, ο οποίος επιτρέπει τη συλλογή όλης της ποσότητας της δεκαλίνης. Διακόπτεται η θέρμανση και απομακρύνεται η φιάλη πολυμερισμού, αφήνεται να ψυχθεί κάτω από τους 100 °C και μεταφέρεται το πολυμερές σε φιαλίδιο δείγματος.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

- Υπολογίστε από την ποσότητα νερού που παράγεται στα διάφορα χρονικά διαστήματα το βαθμό προόδου του πολυμερισμού (p) και το μέσο βαθμό πολυμερισμού του πολυμερούς στον αντίστοιχο χρόνο.
- Υπολογίστε τη σταθερά ταχύτητας πολυμερισμού k .
- Προσδιορίστε τον αριθμό καρβοξυλίων του πολυεστέρα που παρασκευάσατε σύμφωνα με τη μέθοδο που αναφέρεται στη σελίδα 111.
- Υπολογίστε από τον αριθμό καρβοξυλίων, ή τη συνολική ποσότητα του νερού που προέκυψε το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς.
- Αναφέρατε την απόδοση του πολυμερισμού.

Επεξηγήσεις

1. Εάν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού χρειαστεί να απομακρυνθεί από την παγίδα ορισμένη ποσότητα νερού τότε απαραίτητα πρέπει να προστεθεί από το επάνω άκρο του ψυκτήρα ίση ποσότητα δεκαλίνης, διότι ο όγκος της δεκαλίνης ελέγχει τη θερμοκρασία της φιάλης πολυμερισμού.
2. Στο στάδιο αυτό μπορεί να διακοπεί η άσκηση και να συνεχιστεί σε επόμενη εργαστηριακή ημέρα.



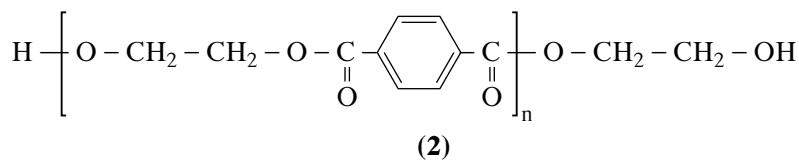
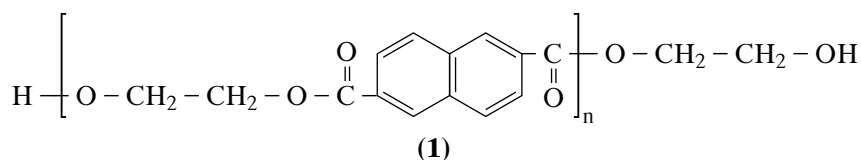
Παρασκευή πολυ(2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικού αιθυλενεστέρα) (PEN)

Εισαγωγή

Η παραγωγή των αρωματικών ή και λιπαρωματικών πολυεστέρων προτιμάται να γίνεται με την τεχνική του πολυμερισμού τήγματος, διότι το πολυμερές στην περίπτωση αυτή είναι έτοιμο προς διάθεση χωρίς καμμία ιδιαίτερη κατεργασία. Ωστόσο θα πρέπει τόσο τα μονομερή όσο και το παραγόμενο πολυμερές να είναι ανθεκτικά στην υψηλή θερμοκρασία του πολυμερισμού (250-300 °C), αλλά και η διόλη,

που θα χρησιμοποιηθεί, να είναι αρκετά πτητική ούτως ώστε να μπορεί να απομακρυνθεί η περίσσειά της.

Ο πολυ(2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) ή απλούστερα πολυ(ναφθαλινικός αιθυλενεστέρας), poly(ethylene naphthalate) (**PEN**) (1) είναι ένας θερμοπλαστικός πολυεστέρας, ο οποίος κατατάσσεται στα μηχανολογικά πλαστικά, δηλαδή σε αυτά που χρησιμοποιούνται κυρίως για μηχανοκατασκευές (engineering plastics) και διάφορες άλλες ειδικές χρήσεις, όπως και ο γνωστός πλέον σε όλους μας πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) ή **PET** (2). Το PEN είναι ένας ομοπολυμερής πολυεστέρας, που ήδη άρχισε να παράγεται από ορισμένες μεγάλες βιομηχανίες (Shell, Eastman, ICI στις ΗΠΑ και Teijin στην Ιαπωνία), αλλά η κυκλοφορία του είναι προς το παρόν κάπως περιορισμένη επειδή το κόστος παραγωγής δεν είναι ακόμη ανταγωνιστικό.



Το PEN, προϊόν συμπίκνωσης του 2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (**DMN**) και της αιθυλενογλυκόλης (**EG**), παρουσιάζει πολύ καλές θερμικές, μηχανικές, χημικές και ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες. Συγκρινόμενο με το PET, εμφανίζει υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τήξης κατά 43 και 13 °C αντίστοιχα, μέτρο ελαστικότητας 50% υψηλότερο, αντοχή σε εφελκυσμό 33% ανώτερη, τριπλάσια έως πενταπλάσια αντίσταση στη διέλευση αερίων (O₂, CO₂ κ.ά.) και υδρατμών και μεγαλύτερη χημική αντοχή.

Όπως φαίνεται στη συνέχεια η διόλη χρησιμοποιείται σε περίσσεια, από δύο έως και τρεις φορές περισσότερο, σε αντίθεση με τα πολυαμίδια όπου απαιτείται αυστηρή στοιχειομετρική αναλογία. Η περίσσεια αυτή οδηγεί σε ένα δυσυδροξυπαράγωγο σε πρώτο στάδιο, το οποίο αποτελεί και το μονομερές που θα πολυσυμπυκνωθεί στο δεύτερο στάδιο.

Η παρασκευή του PEN, όπως και κάθε ανάλογου πολυεστέρα PET, PBT, PBN, κ.ά., βασίζεται σε δύο αντιδράσεις μετεστεροποίησης. Η πρώτη οδηγεί στον 2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικό δυσυδροξυαιθυλεστέρα (**BHBN**) από αντίδραση του 2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (**DMN**) και περίσσεια γλυκόλης (**EG**) με

απελευθέρωση μεθανόλης. Η δεύτερη οδηγεί στον αναμενόμενο πολυεστέρα (PEN) με απελευθέρωση γλυκόλης.

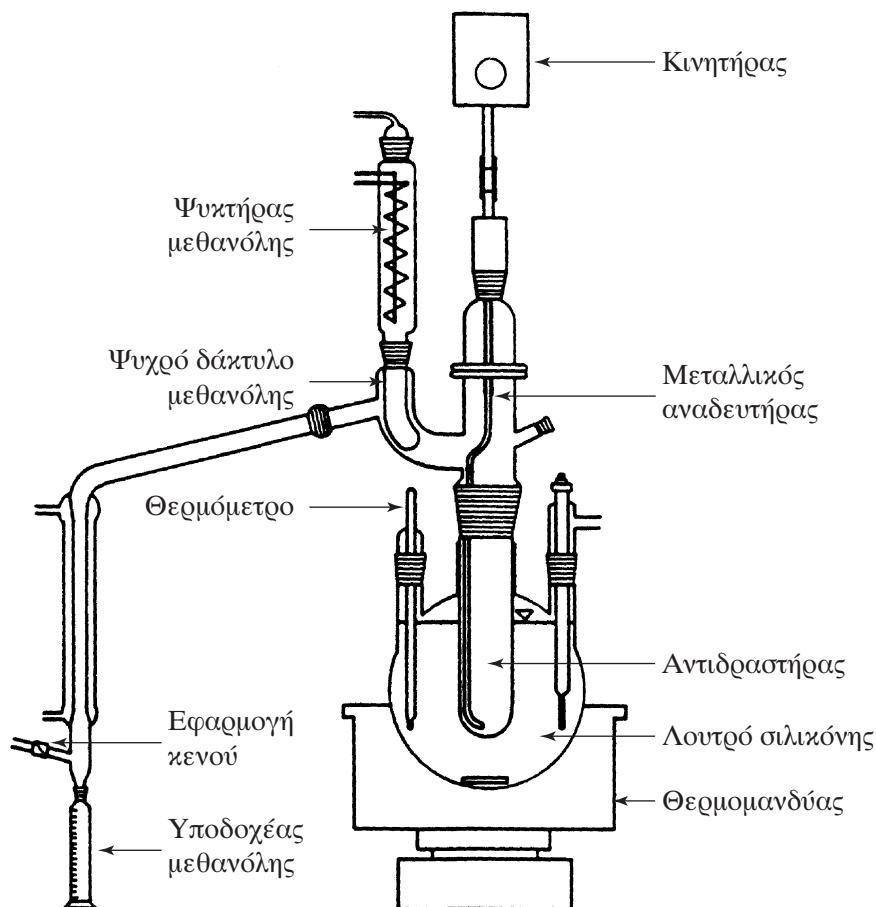
Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- 2,6-Ναφθαλινοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας
- Αιθυλενογλυκόλη
- Οξικός ψευδάργυρος (διένυδρος)
- Τριοξείδιο του αντιμονίου

Συσκευή

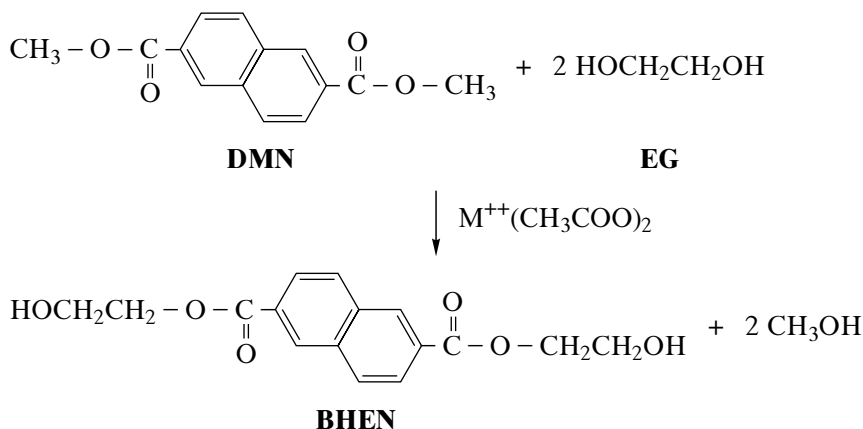
Χρησιμοποιείται η συσκευή που φαίνεται στο σχήμα 1.2.



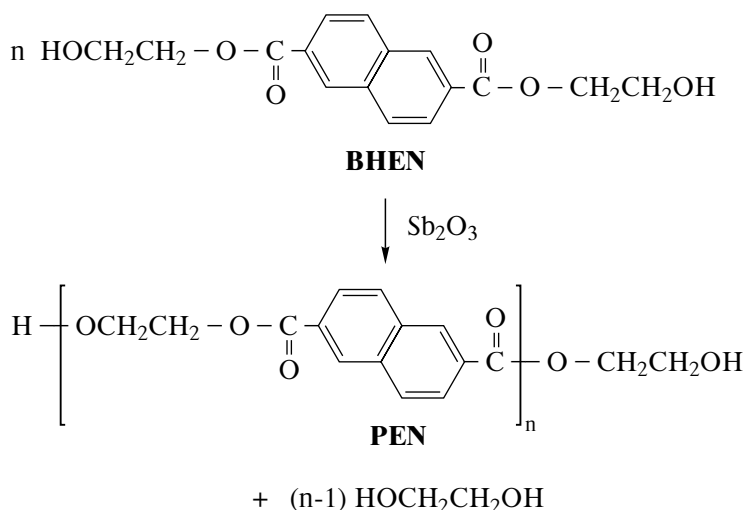
Σχήμα 1.2. Συσκευή πολυεστεροποίησης τήγματος (Σχεδιασμός: H.G. Zachmann).

Σύνθεση του PEN σε δύο στάδια

1. Μετεστεροποίηση



2. Πολυσυμπύκνωση



Πειραματικό

Σε σφυρισμένο παχύτοιχο σωλήνα πολυμερισμού των 250 mL εισάγονται 48,85 g (0,20 mol) DMN, 24,83 g (0,40 mol) αιθυλενογλυκόλης και 0,0020 g οξικό ψευδάργυρο ως καταλύτη μετεστεροποίησης. Ύστερα από πέντε διαδοχικές εφαρμογές κενού και ισάριθμες διοχετεύσεις αδρανούς αερίου (άζωπο ή αργό) για την πλήρη απομάκρυνση του οξυγόνου, ο σωλήνας θερμαίνεται βαθμιαία με τη βοήθεια λουτρού σιλικόνης μέχρι τους 260 °C. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αυτής του πρώτου σταδίου απελευθερώνεται μεθανόλη η οποία ογκομετρείται. Η μετεστερο-

ποίηση ολοκληρώνεται όταν αποσταχθούν 17 mL μεθανόλης.

Στο δεύτερο στάδιο προσθέτεται 0,037 g τριοξειδίου του αντιμονίου ως καταλύτη της πολυσυμπύκνωσης και εφαρμόζεται βαθμιαία κενό, αφού προηγηθεί ερμητικό κλείσιμο της όλης διάταξης. Το κενό σταθεροποιείται τελικά μετά από 30 min στα 4 Pa (0,03 mm Hg) και η θερμοκρασία ανέρχεται στους 290 °C, πάντα με έντονη μηχανική ανάδευση, η οποία συνεχίζεται για άλλη 1,5 h. Στη συνέχεια απομακρύνεται το λουτρό και αφήνεται το τήγμα να ψυχθεί.³ Ακολουθεί απομάκρυνση των θραυσμάτων του γυάλινου αντιδραστήρα επάνω από τη μάζα του πολυμερούς με σφυριδοτροχό, άλεση του δείγματος σε μύλο πλύσιμο με ακετόνη και ξήρανση στους 110 °C για 12 h σε κενό. Ένας προκαταρκτικός χαρακτηρισμός του PEN, που παρασκευάστηκε μπορεί να περιλάβει την μέτρηση του οριακού ιξώδους⁴, τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και του σημείου τήξεως⁵.

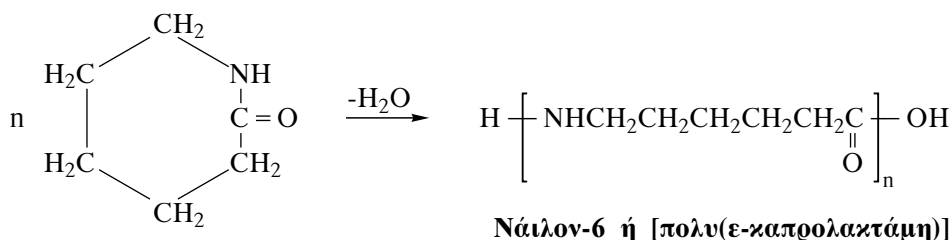
Επεξηγήσεις

1. Ο 2,6-ναφθαλινοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας καθαρίζεται με ανακρουσάλωση από μεθανόλη (σ.τ. 190 °C).
2. Η αιθυλενογλυκόλη καθαρίζεται με διάλυση μεταλλικού νατρίου εντός αυτής (1 g/100 mL) και επαναρροή σε ατμόσφαιρα αζώτου για 1 h. Ακολουθεί απόσταξη (σ.ζ. 196-197 °C).
3. Περίπου 30 min μετά το τέλος της αντίδρασης ο σωλήνας σπάζει από μόνος του, εξαιτίας της ισχυρής πρόσφυσης του PEN επάνω στη γυάλινη επιφάνεια και ταντόχρονα της συρρίκνωσής του κατά την ψύξη.
4. Ο προσδιορισμός του οριακού ιξώδους συνήθως γίνεται με διαλύτη μίγμα φαινόλης/τετραχλωροαιθανίου 60/40 w/w και κυμαίνεται γύρω στο 0,6-0,7.
5. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι περίπου 125 °C, ενώ το σημείο τήξεως 270 °C.

3 Παρασκευή του Νάιλον-6

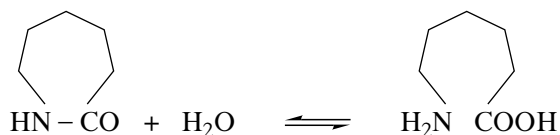
Εισαγωγή

Στην άσκηση αυτή επιχειρείται η παρασκευή του νάιλον-6 με πρώτη ύλη την καπρολακτάμη και τεχνική αυτή του υδρολυτικού πολυμερισμού τήγματος [1].



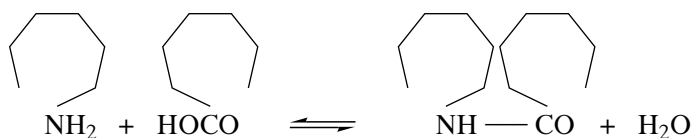
Ο μηχανισμός βασίζεται στην υδρόλυση της λακτάμης με τη βοήθεια μικρής ποσότητας νερού (0,01-1 mol %) και εμπλέκει τρεις αμφίδρομες αντιδράσεις (στάδια), που αναλύονται στη συνέχεια.

1. Ισορροπία υδρόλυσης-συμπύκνωσης των λακταμικών αμιδικών ομάδων:



Σε υψηλές θερμοκρασίες η λακτάμη υδρολύεται από το νερό και δίνει το αντίστοιχο ω-αμινοξύ, το οποίο μπορεί στη συνέχεια να δράσει ως καταλύτης.

2. Ισορροπία συμπύκνωσης-υδρόλυσης των αμινοομάδων/καρβοξυλομάδων ή των αμιδικών ομάδων αντίστοιχα:

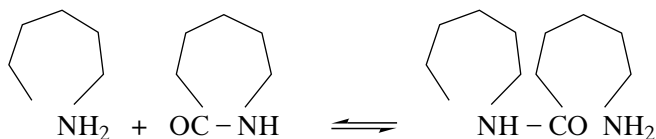


Η αντίδραση αυτή είναι ανάλογη με την προηγούμενη, με τη διαφορά ότι η συμπύκνωση γίνεται μεταξύ αμινοομάδας και καρβοξυλομάδας δύο διαφορετικών μορίων ή αλυσίδων.

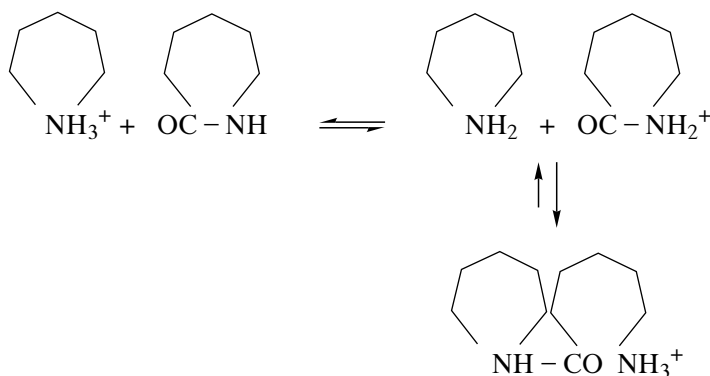
3. Σταδιακή αντίδραση προσθήκης (πρόοδος)

Η αμινοομάδα του αμινοξέος ή της πολυμερικής αλυσίδας είναι το ισχυρότερο πυρηνόφιλο είδος στο όλο μίγμα και εύκολα ακυλιώνεται από την ακυλοομάδα της λακτάμης.

Η αντίδραση αυτή είναι ουσιαστικά η αμινόλυση της λακτάμης



Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να γίνει είτε με μη καταλυόμενο κατά κάποιο τρόπο ανιοντικό μηχανισμό, είτε καταλυόμενο κατιοντικό μηχανισμό οπότε το πρωτόνιο παρέχεται από την καρβοξυλομάδα.



Αξίζει να σημειωθεί ότι η σύσταση των πολυαμιδίων που παράγονται με τον ανωτέρω υδρολυτικό πολυμερισμό λακταμών είναι ακριβώς ή ίδια με αυτή των αντίστοιχων πολυαμιδίων που παράγονται με θερμική πολυσυμπύκνωση των ω-αμινοοξέων, παρά την διαφορετική πρώτη ύλη και τη διεργασία πολυμερισμού.

Έχειδειχθεί ότι το νερό ως καταλύτης είναι απαραίτητο, αφού τελείως ξηρή καπρολακτάμη δεν πολυμερίζεται. Επίσης δεν πολυμερίζεται μόνο με την παρουσία οξέος ή αμίνης ως καταλύτη, ενώ αντίθετα η παρουσία μικρής ποσότητας ε-αμινοκαπροϊκού οξέος χωρίς νερό προκαλεί πολυμερισμό αξιαιτίας του νερού που απελευθερώνεται από την αυτοσυμπύκνωσή του.

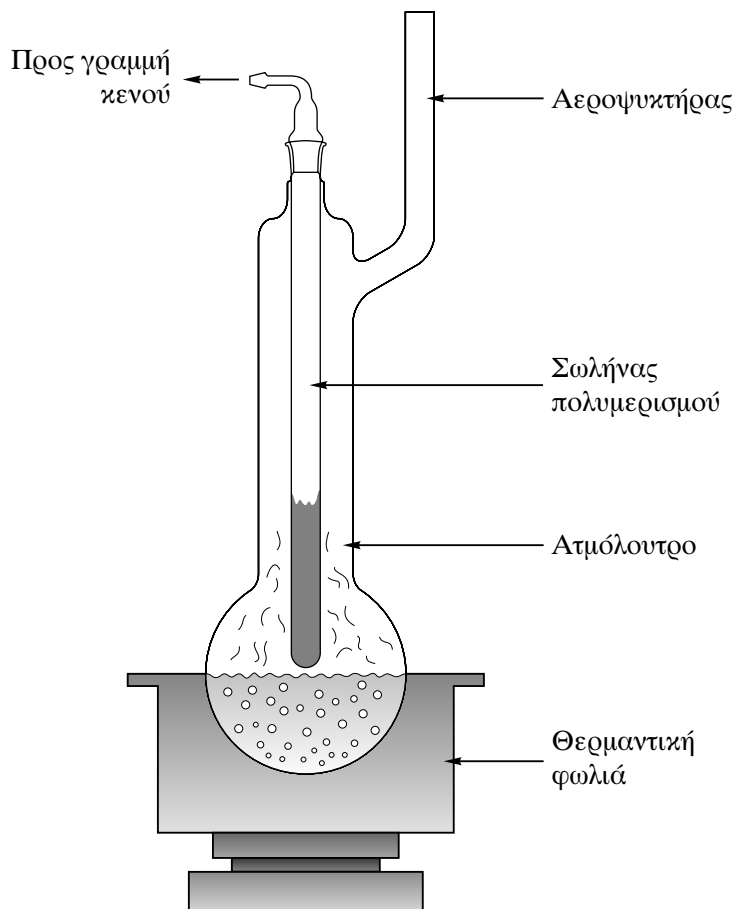
Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- ε-Καπρολακτάμη.
- Εξαμεθυλενοδιαμίνη ή πιπεραζίνη.
- Αδιπικό ή σεβακικό οξύ.

Πειραματικό

50 g ε-καπρολακτάμης¹ και 2,0 g καταλύτη², που προσφέρεται ως υδατικό διάλυμα 50 % w/w, εισάγονται σε δοκιμαστικό σωλήνα Pyrex διαστάσεων 38 x 300 mm εφοδιασμένο με σωλήνες εισόδου και εξόδου διαμέτρου 8 mm. Ο σωλήνας καθαρίζεται με ισχυρό ρεύμα αζώτου για 5 min προτού ρυθμιστεί σε μία σταθερή ροή 350 cm³/min³. Στη συνέχεια ο σωλήνας βυθίζεται σε βάθος 23 cm σε ατμόλουτρο 280-285 °C (Σχήμα 1.3).⁴ Μετά 4 ώρες⁵ ο σωλήνας απομακρύνεται από το λουτρό και αφήνεται να ψυχθεί στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ η ροή αζώτου συνεχίζεται. Ο σωλήνας μετά θρυμματίζεται και απομακρύνεται το πολυμερές, το οποίο τεμαχίζεται στη συνέχεια σε κοπτικό μηχάνημα στο επιθυμητό μέγεθος κόκκων.⁶ Μετά την εκχύλιση και ξήρανση το πολυμερές παρουσιάζει σ.τ. ≈ 227 °C και πυκνότητα 1,13 g/cm³ στους 23 °C.⁷



Σχήμα 1.3. Λουτρό πολυμερισμού σταθερής θερμοκρασίας (ατμόλουτρο).

Επεξηγήσεις

1. Η καπρολακτάμη διατίθεται στο εμπόριο σε καθαρή μορφή. Είναι λευκή κρυσταλλική ουσία με σ.τ. 68-69 °C, όταν είναι τελείως ξηρή. Ένας εύκολος τρόπος για να βεβαιωθεί κανείς εάν η καπρολακτάμη είναι επαρκώς καθαρή είναι ο δοκιμαστικός πολυμερισμός της, οπότε θα πρέπει να παραχθεί πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους και ικανοποιητικού χρώματος. Αυτός είναι βασικά ο απλούστερος τρόπος ανάλυσης, όχι μόνο διότι η απομάκρυνση των ιχνών υγρασίας δεν είναι αναγκαία, αλλά κυρίως διότι η επίτευξη υψηλού μοριακού βάρους με δοκιμαστικό πολυμερισμό αποτελεί την πλέον ευαίσθητη δοκιμή καθαρότητας.
2. Τα άλατα των αμινών είναι αποτελεσματικοί καταλύτες, που οδηγούν μετά την εκχύλιση σε πολυμερές με μία κατανομή Flory. Αφού ο πολυμερισμός αυτός πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και σε ατμόσφαιρα αζώτου είναι ση-

ρεί να είναι το σπάσιμο με πίεση ανάμεσα στις πλάκες υδραυλικής πρέσας, αφού προηγηθεί κατάψυξη του δείγματος με ξηρό πάγο ή υγρό αέρα.

Η πολυκαπρολακτάμη στους 280 °C βρίσκεται σε ισορροπία με ένα κλάσμα 10 % w/w, που μπορεί να εκχυλισθεί με νερό, διότι αποτελείται από μονομερές και κυκλικά oligομερή. Η πλήρης απομάκρυνση των προσμίξεων αυτών απαιτεί εκχύλιση με δεκαπλάσια ποσότητα ζέοντος νερού επί 16 ώρες και φυσικά αφού το δείγμα τεμαχιστεί σε βαθμό τέτοιο, που η μία του διάσταση να μην υπερβαίνει το 1.6 mm.

7. Το σ.τ. μπορεί να προσδιοριστεί με μικροσκόπιο εφοδιασμένο με θερμαινόμενη τράπεζα (Kofler), ή καλύτερα με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Η πυκνότητα μπορεί να μετρηθεί με μία στήλη σταδιακής πυκνότητας στην οποία χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υγρό ο τετραχλωράνθρακας και το τολουόλιο.

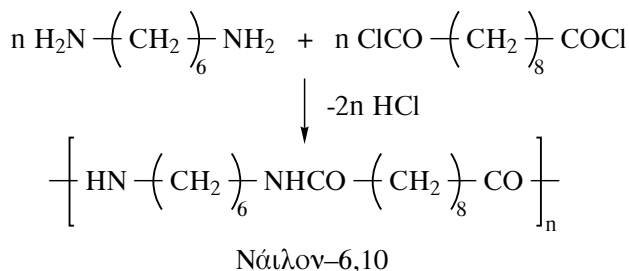
Ειδική βιβλιογραφία

- [1] M.I. Kohan, Plastics Department, Experimental Station, E.I. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware. Macromolecular Syntheses, Volume 2, page 7.
- [2] J.E. Waltz and G.B. Taylor, Anal. Chem., **19**, 448 (1947).

4 Παρασκευή (Νάιλον-6,10)¹

Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης είναι η μελέτη της τεχνικής του διαφασικού πολυμερισμού. Το απλούστερο και πλέον αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της τεχνικής αυτής, είναι η παρασκευή του νάιλον-6,6 ή νάιλον-6,10 με τη μέθοδο των Morgan και Kwolek, η οποία είναι γνωστή ως «τέχνασμα του νάιλον κορδονιού» (nylon rope trick). Η παρασκευή του νάιλον 6,10 με την παραπάνω μέθοδο στηρίζεται στην αντίδραση:



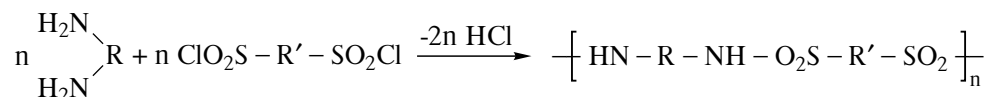
Η διαμίνη είναι διαλυμένη σε νερό, ενώ το διχλωρίδιο σε οργανικό διαλύτη. Ο πολυμερισμός γίνεται χωρίς ανάδευση στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων και μάλλον προς την πλευρά της οργανικής φάσης. Για το λόγο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί

ελαφρά περίσσεια αμίνης, για να δεσμεύσει το υδροχλώριο που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση, χωρίς σοβαρές επιπτώσεις στο μοριακό βάρος του πολυμερούς. Επίσης τα μόρια του διχλωριδίου πρακτικά δεν εισέρχονται στην υδατική φάση και έτσι αποφεύγεται η υδρόλυσή τους. Το πολυμερές σχηματίζεται με τη μορφή μεμβράνης, που χωρίζει τις δύο φάσεις και απομακρύνεται συνεχώς με τη μορφή χονδρής ίνας (σχήμα 1.4). Η ταχύτητα του πολυμερισμού εξαρτάται από την ταχύτητα διάχυσης των μονομερών προς τη διεπιφάνεια και επειδή η δραστηριότητά τους είναι μεγάλη, μόλις φθάσουν στη διεπιφάνεια αντιδρούν με τα άκρα του μακρομορίου που έχει ήδη σχηματιστεί, διότι δεν προλαβαίνουν να διαπεράσουν τη μεμβράνη του πολυμερούς και να αρχίσουν τη δημιουργία νέων μακρομορίων. Αυτό έχει ως συνέπεια την παραγωγή με την τεχνική αυτή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους.

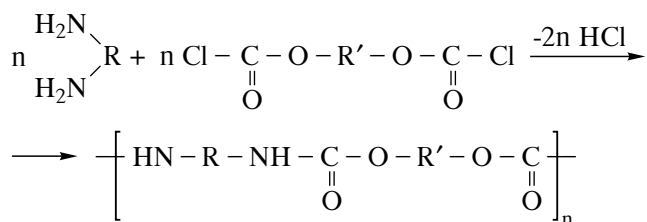
Ένας άλλος παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή πολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος, είναι ο οργανικός διαλύτης που χρησιμοποιείται. Πρέπει να διαλύει τα προϊόντα μικρού μοριακού βάρους που σχηματίζονται, ώστε να αποφεύγεται η πρόωγη καταβύθισή τους.

Η τεχνική του διαφασικού πολυμερισμού μπορεί να εφαρμοστεί και για την παρασκευή άλλων τάξεων πολυμερών όπως:

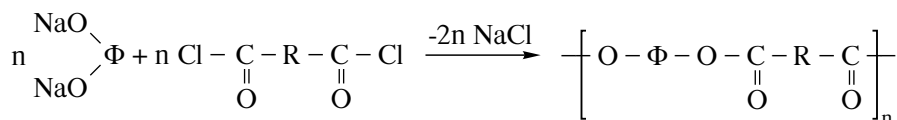
πολυσουλφοναμίδια:



πολυουρεθάνες:



πολυφαινλεστερές:



Επίσης με την τεχνική αυτή μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα διάφορα συ-

μπολυμερή, τα οποία είναι δύσκολο να παρασκευαστούν με άλλη τεχνική, όπως π.χ. τα συμπολυαμιδοσουλφοναμίδια ή ακόμη και οι συμπολυαμιδοουρεθάνες.

Το μέσο μοριακό βάρος των πολυμερών που παράγονται με διαφασικό πολυμερισμό είναι μεγάλο και πολλές φορές μεγαλύτερο από αυτό που δημιουργείται με τον πολυμερισμό τήγματος.

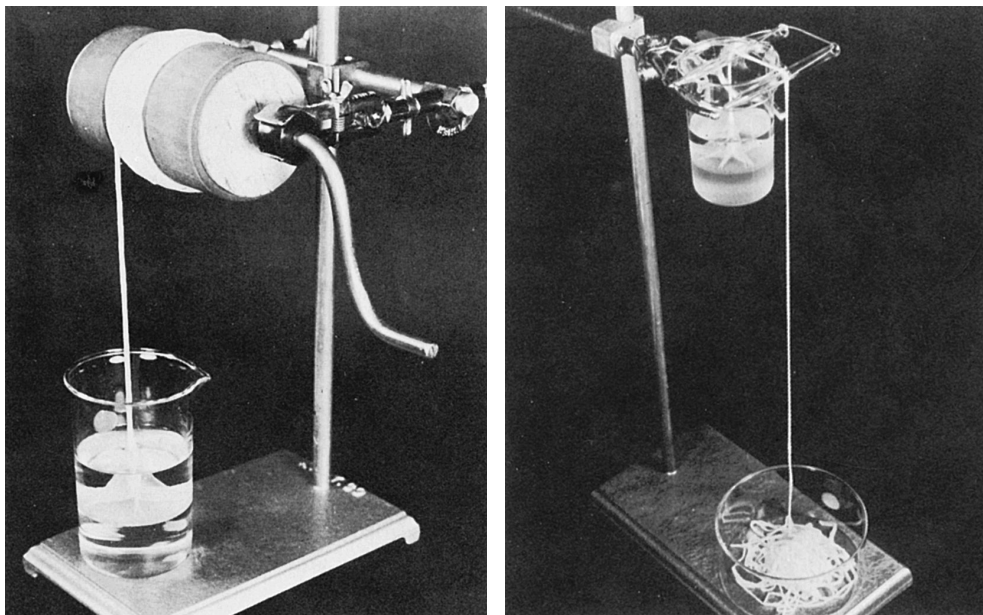
Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Εξαμεθυλενοδιαμίνη, (M.B. = 161,21), (υδατικό διάλυμα 20% w/v).
- Σεβακουϋλοδιχλωρίδιο, (M.B. = 239,14 d = 1,121 g/mL), διάλυμα 3.0% v/v σε ξηρό τετραχλωροαιθυλένιο).
- Υδατικό διάλυμα αιθανόλης ή ακετόνης 50%.

Συσκευή

Δεν απαιτείται ιδιαίτερη συσκευή, απλά μία ανέμη όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4(αριστερά) η οποία περιστρέφεται με το χέρι. Μία παραλλαγή αυτής μπορεί να είναι η διάταξη που εικονίζεται δεξιά, στην οποία όμως το παραγόμενο κορδόνι δεν τυλίγεται, αλλά κυλιέται επάνω σε δύο ράουλα και αλλάζοντας κατεύθυνση προς τα κάτω να συγκεντρώνεται από μόνο του, εξαιτίας του βάρους του, επάνω στον πάγκο.



Σχήμα 1.4. Διατάξεις κατάλληλες για το τέχνασμα των Morgan και Kwolek.

Πειραματικό

Σε ποτήρι ζέσης υψηλού τύπου (tall form) των 150 mL εισάγονται 50 mL διαλύματος σεβακοϋλοδιχλωριδίου (καθαρό βάρος χλωριδίου 1,68 g ή 0,007 mol). Σε ογκομετρικό κύλινδρο των 50 mL εισάγονται $\approx 11,5$ mL διαλύματος εξαμεθυλενοδιαμίνης (καθαρό βάρος αμίνης 2,27 g ή 0,014 mol), τα οποία αραιώνονται με νερό μέχρι τα 25 mL και μεταγγίζονται προσεκτικά επάνω στο διάλυμα του διχλωριδίου, έτσι ώστε να μην αναμειχθούν οι δύο στοιβάδες.

Μόλις σχηματιστεί στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων η μεμβράνη του πολυμερούς, ανασύρεται με τη βοήθεια λαβίδας και στερεώνεται επάνω στον περιστρεφόμενο κύλινδρο της ανέμης γύρω από τον οποίο τυλίγεται με τη μορφή κορδονιού.

Όταν εξαντληθούν τα μονομερή σταματά η δημιουργία κορδονιού (παραγωγή πολυμερούς), οπότε απομακρύνεται η μάζα του πολυμερούς που συγκεντρώθηκε επάνω στον κύλινδρο και πλένεται πολλές φορές με υδατικό διάλυμα αιθανόλης ή ακετόνης 50%, ξηραίνεται στο πυριατήριο και ζυγίζεται.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

- Υπολογίστε την απόδοση του πολυμερισμού και παραδώστε το πολυμερές στο παρασκευαστήριο.

Επεξηγήσεις

- Οι αριθμοί δηλώνουν αντίστοιχα τον αριθμό των ατόμων άνθρακα της διαμίνης και του δικαρβονικού οξέος, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του νάιλον.

Ειδική βιβλιογραφία:

- [1] P. Morgan and S. Kwolek, J. Chem. Educ., **36**, 182 (1959).
- [2] Sorenson W. and Campbell T., “Preparative Methods of Polymer Chemistry”, Interscience Publishers, New York, p. 92, 1968.

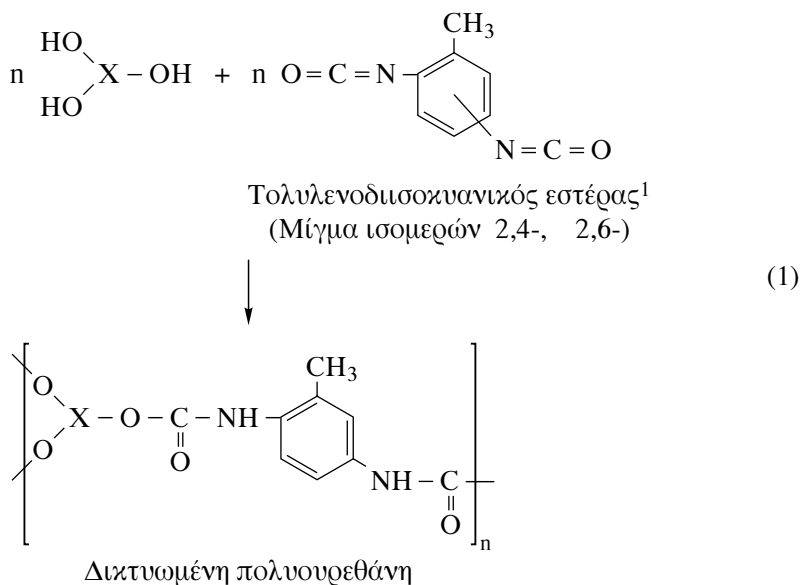
5

Παρασκευή αφρού πολυουρεθάνης

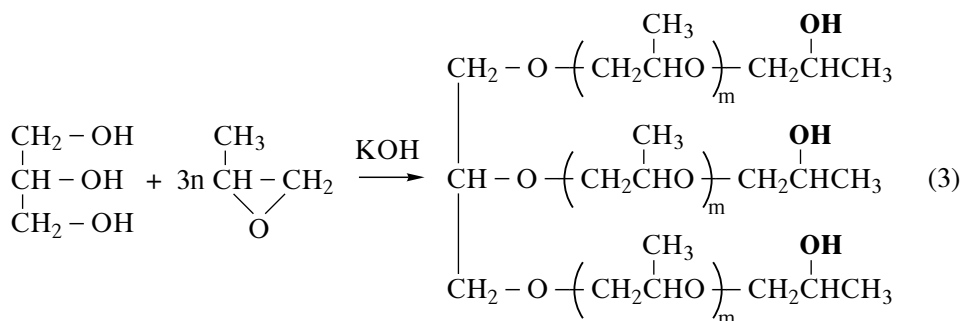
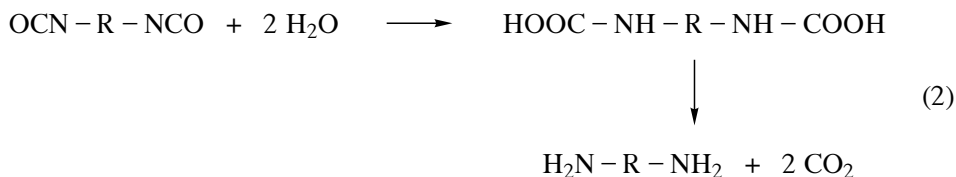
Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης είναι η παρασκευή αφρού πολυουρεθάνης, με την τεχνική της διόγκωσης με αέριο, που παράγεται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού από μία αντίδραση που γίνεται παράλληλα με την αντίδραση πολυμερισμού. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το διογκωτικό αέριο είναι το διοξείδιο του άνθρακα.

Η παρασκευή της πολυουρεθάνης που θα γίνει στο εργαστήριο στηρίζεται στην αντίδραση μιας τριόλης και ενός διισοκυανικού εστέρα

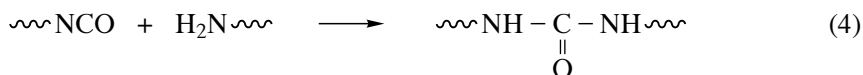


Η αλκοόλη $\text{X}(\text{OH})_3$ είναι μία oligομερής πολυαιθερική τριόλη, η οποία παράγεται από γλυκερίνη και προπυλενοξείδιο σύμφωνα με την αντίδραση (3). Η διόγκωση² προκαλείται από το διοξείδιο του άνθρακα, που παράγεται από την αντίδραση του διισοκυανικού εστέρα με το νερό που προσθέτεται στο μίγμα μονομερών.³

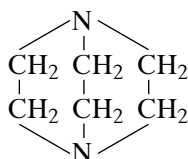


όπου $m = n - 1$

Η διαμίνη που παράγεται αντιδρά επίσης με το διισοκυανικό εστέρα σύμφωνα με την αντίδραση (4), οπότε ο αφρός της πολυουρεθάνης που τελικά προκύπτει περιέχει εκτός από ουρεθανικές ομάδες ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$) και ομάδες ουρίας ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$).



Η αντίδραση παρασκευής της πολυουρεθάνης καταλύεται από την παρουσία τριτοταγών αμινών, όπως είναι η τριαιθυλενοδιαμίνη και αλάτων μετάλλων με οργανικά οξέα, όπως ο οκτανοϊκός κασσίτερος.



Τριαιθυλενοδιαμίνη
(1,4-διαζαδικυκλο[2,2,2]οκτάνιο)

Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Πολυαιθερική τριόλη (M.B. ≈ 3.000).
- Τολουενοδιισοκυανικός εστέρας (μίγμα ισομερών 2,4- και 2,6- σε αναλογία 80:20).
- Τριαιθυλενοδιαμίνη.
- Οκτανοϊκός κασσίτερος.

Πειραματικό

Ζυγίζονται 10 g πολυαιθερικής τριόλης μέσα σε πλαστικό ποτήρι των 100 mL και προσθέτονται η τριαιθυλενοδιαμίνη (20 σταγόνες) και ο οκτανοϊκός κασσίτερος (5 σταγόνες).

Αναδεύεται καλά το μίγμα με γυάλινη ράβδο και προσθέτονται προσεκτικά 4,5 mL τολυενοδιισοκυανικού εστέρα αποφεύγοντας κάθε επαφή ή εισπνοή. Αναδεύεται και πάλι το μίγμα μέχρι να παρατηρηθεί αφρισμός οπότε αφήνεται να διογκωθεί η πολυουρεθάνη με τη βοήθεια του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται.

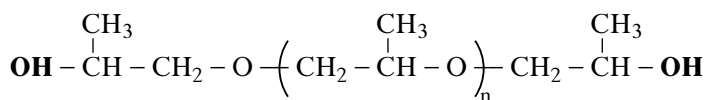
Ο αφρός της πολυουρεθάνης που παράγεται παίρνει το σχήμα του δοχείου μέσα στο οποίο γίνεται ο πολυμερισμός. Το δοχείο με την πολυουρεθάνη αφήνεται στον απαγωγό για 24 h για να συμπληρωθεί η αντίδραση (σκλήρυνση).⁴

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

- Αποκολλήστε τον αφρό της πολυουρεθάνης από το δοχείο πολυμερισμού. Με ένα ξυράφι κόψτε ένα μικρό κομμάτι αφρού σε κανονικό γεωμετρικό σχήμα (κυβικό). Υπολογίστε τον όγκο του, ζυγίστε το και υπολογίστε την πυκνότητα της πολυουρεθάνης που παρασκευάσατε σε kg/m^3 .⁵

Επεξηγήσεις

- Προσοχή!** Ο τολυλενοδιισοκυανικός εστέρας είναι τοξικός. Πρέπει να αποφεύγεται η επαφή του με το δέρμα και η εισπνοή του. Για το λόγο αυτό όλη η εργασία θα γίνει στον απαγωγό με μεγάλη προσοχή φορώντας προστατευτικά γάντια πολυαιθυλενίου.
- Ο αφρός που παράγεται με την τεχνική αυτή έχει ανοικτές κυψελίδες. Εάν θέλουμε να παραχθεί αφρός με κλειστές κυψελίδες χρησιμοποιείται ένας υδρογονάνθρακας χαμηλού σημείου ζέσεως όπως το πεντάνιο (σ.ζ. 35°C), ο οποίος εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της εξώθερμης αντίδρασης πολυμερισμού. Έτσι παράγονται οι μονωτικές πλάκες πολυστυρενίου.
Για καλύτερη μόνωση (μικρότερη θερμική αγωγιμότητα ($0,018\text{--}0,022 \text{ kcal/m}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$) χρησιμοποιείται ο αλογονωμένος υδρογονάνθρακας τριχλωροφθορομεθάνιο (CFCl_3).
- Στην άσκηση δεν θα προσθέσετε νερό, διότι αυτό έχει προστεθεί στον ένα από τους δύο καταλύτες πολυμερισμού, την τριαιθυλαμίνη.
- Η πολυουρεθάνη που παράγεται με τα αντιδραστήρια που προαναφέρθηκαν είναι δύσκαμπτη (Rigid polyurethane foam). Εάν θέλουμε να παραχθεί εύκαμπτη αφρώδης πολυουρεθάνη (Flexible polyurethane foam) η τριόλη θα πρέπει να αντικατασταθεί μερικώς ή ακόμη και ολικώς με μία διόλη την πολυπροπυλενογλυκόλη,



Εάν δηλαδή θα είναι εύκαμπτη ή δύσκαμπτη η πολυουρεθάνη εξαρτάται, όπως είναι φυσικό, από το βαθμό διασταύρωσης.

- Η πυκνότητα των εύκαμπτων πολυουρεθανικών αφρών κυμαίνεται από $20\text{--}60 \text{ kg/m}^3$ και βρίσκουν εφαρμογή ως υλικό συσκευασίας, γέμισμα επίπλων, μονώσεις σωληνώσεων, διάφορα σφονγγάρια κ.ά.

Η πυκνότητα των δύσκαμπτων αφρών κυμαίνεται από $30\text{--}300 \text{ kg/m}^3$ και χρησιμοποιούνται με τη μορφή κυρίως μονωτικών πλακών για μονώσεις κτιρίων, ψυγείων, καταψυκτών, αυτοκινήτων, πλοίων ψυγείων, κ.ά.

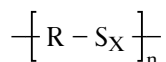
6

Παρασκευή συνθετικού ελαστικού (Thiokol A)

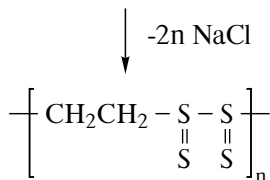
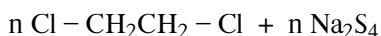
Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης είναι η παρασκευή ενός συνθετικού ελαστικού από σταδιακό πολυμερισμό.

Το thiokol A ή πολυ(αιθυλενοτετρασουλφίδιο) είναι το απλούστερο μέλος μιας κατηγορίας συνθετικών ελαστικών γνωστών ως πολυσουλφιδικών ελαστικών με γενικό τύπο,



και παρασκευάζεται σύμφωνα με την αντίδραση:

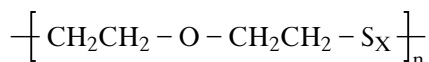


Thiokol A

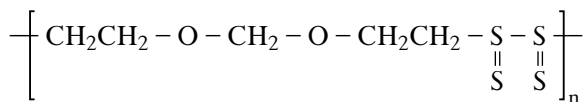
Τα πολυσουλφιδικά ελαστικά παρασκευάζονται με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης χλωριωμένων υδρογονανθράκων ή αιθέρων, που περιέχουν στο μόριό τους τουλάχιστον δύο άτομα χλωρίου ως δραστικές ομάδες, με πολυσουλφίδια του νατρίου ή ασβεστίου. Παρουσιάζουν σε σχέση με τα άλλα συνθετικά ελαστικά χαμηλότερες γενικά μηχανικές αντοχές, αλλά έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής, είναι ελάχιστα διαπερατά από αέρια και ατμούς και πολύ σταθερά στους διαλύτες (βενζίνη, κηροζίνη, ορυκτέλαιο, κ.ά.) στο φως και στην οξείδωση.

Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων τους παρουσιάζουν μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον, παράγονται στη βιομηχανία σε μεγάλες ποσότητες και χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατασκευή δοχείων, σωλήνων, στεγανωτικών δακτυλίων και παρεμβισμάτων, που έρχονται σε επαφή με βενζίνη, πετρέλαιο, κηροζίνη και άλλους υδρογονάνθρακες.

Από τους διαφόρους τύπους ελαστικών thiokol που κυκλοφορούν στην αγορά και χαρακτηρίζονται κυρίως από το είδος του αλκυλενίου που περιέχουν, οι περισσότεροι γνωστοί είναι τα Thiokol A, B, ST και FA.



Thiokol B



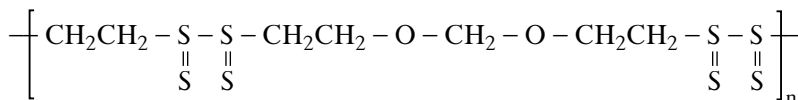
Thiokol ST

Το thiokol αυτό είναι ένα διακλαδωμένο πολυσουλφιδικό ελαστικό που παράγεται από τη δι-2-χλωροαιθυλοφορμάλη,



με περίπου 2% 1,2,3-τριχλωροπροπάνιο ως τριδραστικό μέσο διακλάδωσης.

Για το Thiokol FA όπως φαίνεται και από την επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα συμπολυμερές που παράγεται από τη δι-2-χλωροαιθυλοφορμάλη, διχλωροαιθάνιο και τετραθειούχο νάτριο και χρησιμοποιείται ως στεγανωτικό στα παράθυρα των αυτοκινήτων και των αεροπλάνων.



Thiokol FA

Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Ένυδρο θειούχο νάτριο ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, υδατικό διάλυμα 30%).
- Στοιχειακό θείο (άνθη θείου).
- 1,2-Διχλωροαιθάνιο $d = 1,26 \text{ g/dL}$.
- Καθαρό σαπούνι.

Πειραματικό¹

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 250 mL, εφοδιασμένη με κάθετο ψυκτήρα, προσθέτονται 100 mL διαλύματος ένυδρου θειούχου νατρίου (περιεκτικότητα σε Na_2S : 9,75 g (0,125 mol), 12,02 g (0,375 mol) θείου και πέτρα βρασμού. Θερμαίνεται το μίγμα μέχρι βρασμού για 10 min για την παρασκευή του τετραθειούχου νατρίου.² Διαλύονται 0,1 g σαπουνιού³ σε 5 mL αποσταγμένου νερού και προσθέτονται στο διάλυμα του τετραθειούχου νατρίου. Ψύχεται η φιάλη στους 70-75 °C και προσθέτονται σταδιακά, μέσα σε 15 min και με σύγχρονη ανάδευση 9,8 mL (0,125 mol) διχλωροαιθανίου.⁴ Θερμαίνεται η φιάλη σε υδρόλουτρο στους 80 °C⁵ για μία ώρα με σύγχρονη ανάδευση.

Το τέλος της αντίδρασης γίνεται αντιληπτό από τον πλήρη αποχρωματισμό του διαλύματος και τη συσσωμάτωση του κίτρινου ελαστομερούς στον πυθμένα της φιάλης.

Αφαιρείται το υδρολόουτρο, αφήνεται η φιάλη να ψυχθεί, αποχύνεται το μεγαλύτερο μέρος του διαλύματος σε αποχέτευση του απαγωγού και προσθέτονται 100 mL αποσταγμένο κρύο νερό. Πιέζεται η ελαστική μάζα στη φιάλη με γυάλινη ράβδο. Προσθέτονται μερικές σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλείνης και εξουδετερώνεται η αλκαλικότητα⁶ του προϊόντος με αραιό υδροχλωρικό οξύ και προσθέτονται 2 mL οξέος επιπλέον.

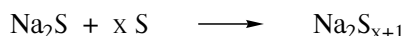
Ανακινείται η φιάλη για μερικά λεπτά και αποχύνεται το υγρό. Πλένεται το πολυμερές με άφθονο νερό, πιέζεται με τα δάκτυλα και μεταξύ φύλλων διηθητικού χαρτιού και ξηγίζεται.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

- Υπολογίστε την απόδοση του πολυμερισμού.
- Προσέξτε την εμφάνιση, τη συνεκτικότητα και την οσμή του πολυμερούς που παρασκευάσατε.
- Συγκρίνατε τη συνεκτικότητα που παρουσιάζει το ελαστικό αμέσως μετά την απομόνωσή του και μετά από πίεση με τα δάκτυλα για αρκετό χρονικό διάστημα.

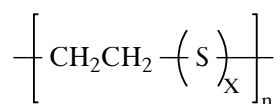
Σημείωση

- Στο εργαστήριο θα χρησιμοποιηθεί αντί του θειούχου νατρίου, το καυστικό νάτριο, εξαιτίας της χαμηλότερης τιμής του (μέθοδος G.R. Petit).
- Στην εσφυρισμένη κωνική φιάλη θα προστεθούν 40 mL αποσταγμένο νερό στα οποία θα διαλυθούν 5 g καυστικό νάτριο και στο διάλυμα θα προστεθούν 6,5 g θείου. Το μίγμα θα θερμανθεί για 45 min με επαναρροή, ενώ όλη η υπόλοιπη διαδικασία θα είναι η ίδια με αυτή που αναφέρεται στην περίπτωση χρησιμοποίησης θειούχου νατρίου.
- Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι κατά την κατεργασία του θείου με αλκάλια γίνεται μία σειρά αντιδράσεων και τα κυριότερα προϊόντα που προκύπτουν είναι θειοθειικά άλατα και πολυσουλφίδια.



Πολυσουλφίδια

Οπότε η σύσταση του πολυσουλφιδικού ελαστικού thiokol A που παράγεται με τη μέθοδο αυτή, θα πρέπει να αποδοθεί με τον ακόλουθο τύπο:



και δεν θα υπολογιστεί η απόδοση του πολυμερισμού.

Επεξηγήσεις

1. Η πολυσυμπύκνωση του 1,2-διχλωροαιθανίου με το τετραθειούχο νάτριο γίνεται με την τεχνική του πολυμερισμού αιωρήματος κατά την οποία το διχλωροαιθάνιο βρίσκεται με τη μορφή σταγονιδίων μέσα σε ορισμένο όγκο νερού που περιέχει διαλυμένο το τετραθειούχο νάτριο.

Η αντίδραση γίνεται στη διεπιφάνεια του υδατικού διαλύματος και των σταγονιδίων του διχλωροαιθανίου.

Η πολυσυμπύκνωση πρέπει να γίνει στον απαγωγό, εξαιτίας της τοξικότητας του διχλωροαιθανίου, αλλά και διότι μερικά δείγματα του μπορεί να περιέχουν υδροχλώριο, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό του εξαιρετικά τοξικού υδροθείου.

2. Το χρώμα ενός διαλύματος πολυσουλφιδικού νατρίου εξαρτάται από την περιεκτικότητα του άλατος σε θείο. Το διάλυμα του Na_2S είναι άχρωμο, του Na_2S_2 κίτρινο και του Na_2S_4 καστανοκόκκινο.
3. Το σαπούνι όπως και η ανάδευση συντελεί στη σταθεροποίηση του αιωρήματος πολυμερισμού.
4. Ο πολυμερισμός του διχλωροαιθανίου με το τετραθειούχο νάτριο οδηγεί στο σχηματισμό γραμμικού πολυμερούς.

Προκειμένου να παρασκευαστεί πολυμερές που να περιέχει ένα ποσοστό σταυροδεσμών, με στόχο τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων, ένα μέρος του διχλωροαιθανίου (περίπου 2% mol) αντικαθίσταται με ένα τριχλωροπαράγωγο, συνήθως το 1,2,3-τριχλωροπροπάνιο.

5. Η πολυσυμπύκνωση είναι εξώθερμη. Παρόλα αυτά το μίγμα του πολυμερισμού θερμαίνεται σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από το σ.ζ. του διχλωροαιθανίου (σ.ζ. 83,5 °C) για να διευκολυνθεί η επαφή των μονομερών.
6. Η αλκαλικότητα του μίγματος οφείλεται στη μερική υδρόλυση του τετραθειούχου νατρίου.

Εξαιτίας αυτής της υδρόλυσης ένα μεγάλο μέρος από τα άτομα χλωρίου που βρίσκονται στα άκρα των μακρομορίων αντικαθίστανται από υδροξυλικές ομάδες.

Ειδική βιβλιογραφία

- [1] W.J. Roff and J.R. Scott «Fibers, films, plastics and rubbers», Butterworths, London, p. 436 (1971).
- [2] G.R. Petit and G.R. Petit III, J. Chem. Educ., **55**, 472 (1978).

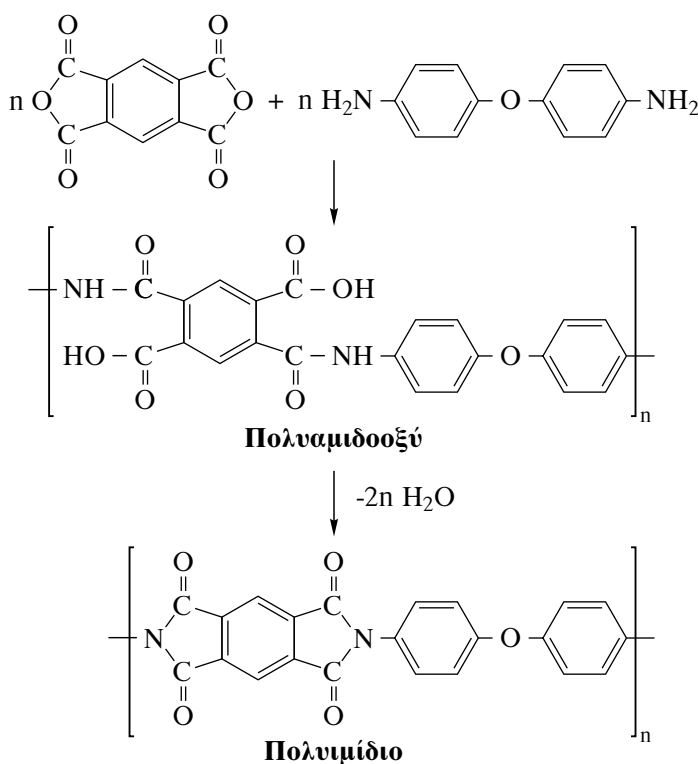
7

Παρασκευή πολυιμιδίου

Εισαγωγή

Το πολυιμίδιο της άσκησης αυτής ανήκει στην κατηγορία των θερμοσταθερών πολυμερών και βρίσκει ευρύτατη εφαρμογή. Γνωστά εμπορεύσιμα προϊόντα είναι τα φίλμς **Kapton** της εταιρίας DuPont και το **Melinex** της ICI.

Τα μονομερή που θα χρησιμοποιηθούν είναι ο πυρομελλιτικός ανυδρίτης και ο 4,4'-διαμινοδιφαινυλαιθέρας. Αν και η αιθερική γέφυρα στη διαμίνη επιφέρει κάποια μείωση στην τελική θερμική αντοχή του πολυμερούς, ωστόσο προτιμάται ο συγκεκρισμός αυτός διότι το πολυμερές αποκτά ευκαμψία και κάποια διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες όπως διμεθυλακεταμίδιο, N-μεθυλοπυρολιδόνη κ.ά.



Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Πυρομελλιτικός ανυδρίτης
- 4,4'-Διαμινοδιφαινυλαιθέρας
- Άνυδρη πυριδίνη
- Διμεθυλακεταμίδιο
- N-Μεθυλοπυρολιδόνη

Πειραματικό

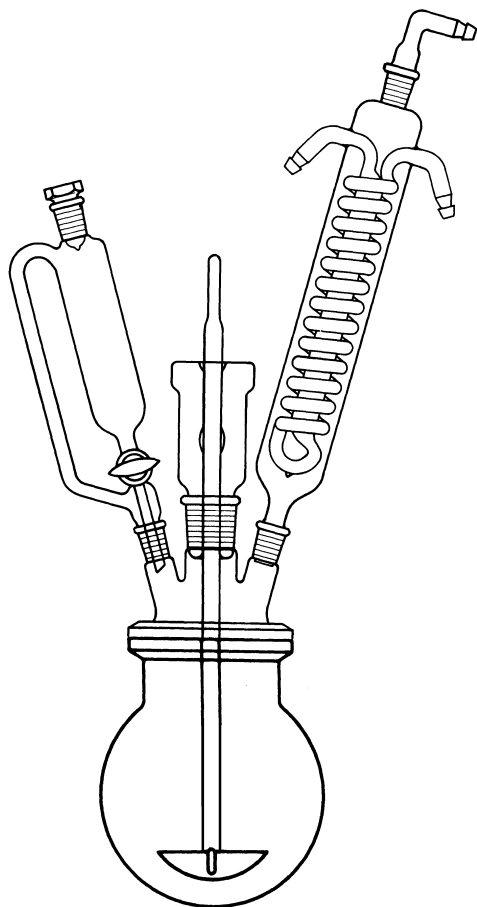
Στη συσκευή πολυσυμπύκνωσης εφοδιασμένη με σφαιρική φιάλη 2 L, που ει-
κονίζεται στο σχήμα 1.6 και έχει προξηρανθεί σχολαστικά,¹ εισάγονται 66,7 g (0,33
mol) 4,4'-διαμινοδιφαινυλαιθέρα,² 665 mL πυριδίνη,³ ενώ ταυτόχρονα ένα ελαφρό
ρεύμα αζώτου αφήνεται να περνά μέσα από τη συσκευή.

Το διάλυμα ψύχεται στους 10-15 °C και 69,8 g (0,32 mol ή 0,97 ισοδύναμα) πυ-
ρομελλιτικού ανυδρίτη,⁴ προσθέτονται σε τέσσερις περίπου ισόποσες δόσεις. Μετά
από κάθε προσθήκη αφήνεται τόσος χρόνος ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση.⁵
Όποτε χρειαστεί εφαρμόζεται εξωτερική ψύξη έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην
υπερβεί τους 40 °C. Ο πολυμερισμός περατώνεται με προσεκτική προσθήκη πολύ
μικρών ποσοτήτων 10% διαλύματος διανυδρίτη σε πυριδίνη.

Στο ισοδύναμο σημείο το ιξώδες του διαλύματος αυξάνεται ξαφνικά, γιατί θα

πρέπει να προσεχθεί η πέραν της
ισοδύναμης ποσότητας προσθήκη, η
οποία θα καταλήξει στη δημιουργία
τρισδιάστατης δομής (gel).

Το διάλυμα του πολυαμιδοοξέος,
που παράγεται στο πρώτο αυτό στά-
διο είναι περιεκτικότητας περίπου
17% και μπορεί να χυθεί σε γυάλινη
πλάκα και να εισαχθεί σε πυριατήριο
κενού με θερμοκρασία η οποία θα
ανέλθει βαθμιαία μέχρι τους 300 °C,
όπου θα απομακρυνθεί ο διαλύτης
και θα ακολουθήσει η κυκλοποίηση
(αυτό είναι το δεύτερο στάδιο), δη-
λαδή η μετατροπή του πολυαμιδοο-
ξέος σε πολυιμιδικό φιλμ.



Σχήμα 1.5 Συσκευή πολυσυμπύκνωσης.

Επεξηγήσεις

1. Η συσκευή προξηραίνεται με διο-
χέτευση ξηρού αδρανούς αερίου
(άζωτο ή αργό) και προσαγωγή
γυμνής φλόγας λύχνου επάνω σε
όλη την εξωτερική επιφάνειά της.
2. Ο 4,4'-διαμινοδιφαινυλαιθέρας
προξηραίνεται στους 100 °C σε
κενό και πρέπει έχει σημείο τήξε-
ως μεταξύ 186 και 187 °C.

3. Η πυριδίνη προετοιμάζεται με απόσταξη της παρουσία μηλεϊνικού ανυδρίτη και πέρασμά της δια μέσου στήλης γεμάτης με μοριακά κόσκινα 5 Å. Η περιεχόμενη υγρασία δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 100 ppm.
4. Ο πυρομελλιτικός ανυδρίτης ξηραίνεται στους 180 °C για 24 h σε πυριατήριο κενού, που μπορεί να διέρχεται ένα μικρό ρεύμα αζώτου.
5. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης γίνεται φανερή από την εξαφάνιση των στερεών κόκκων του ανυδρίτη.

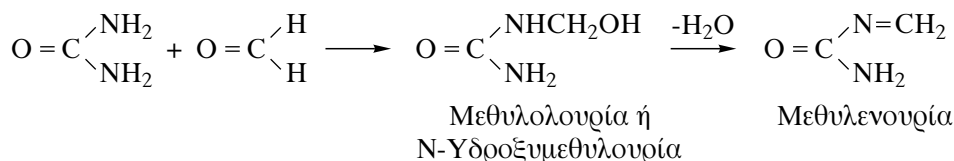
8

Παρασκευή ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης (U-F)

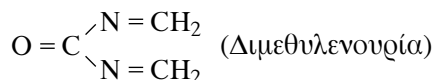
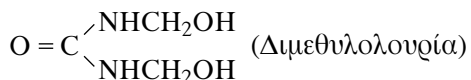
Εισαγωγή

Σκοπός της άσκησης είναι η παρασκευή μιας θερμοσκληραινόμενης ρητίνης και η χρησιμοποίησή της ως κόλλας. Με τον όρο **ρητίνη** συνήθως εννοούμε το πολυμερές, που η δομή του δεν είναι γραμμική, αλλά μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων του υπάρχουν δεσμοί (γέφυρες), δηλαδή αναφερόμαστε στα δικτυωμένα πολυμερή (**crosslinked polymers**). Ως **θερμοσκληραινόμενα πολυμερή (thermo-setting polymers)** χαρακτηρίζονται τα πολυμερή εκείνα, τα οποία με θέρμανση μπορούν να μετατραπούν σε δικτυωμένα, οπότε δεν διαλύονται σε κανένα διαλύτη και δεν τήκονται. Τα τελευταία είναι γνωστά ως **θερμοσκληρυνμένα (thermosets)**. Σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνμένα τα **θερμοπλαστικά πολυμερή (thermoplastic polymers)** είναι γραμμικά πολυμερή, τα οποία με τη θέρμανση τήκονται και διαλύονται συνήθως σε αρκετούς διαλύτες.

Για την παρασκευή των ρητινών, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με σταδιακές αντιδράσεις είτε με αλυσιδωτές, απαιτείται η χρησιμοποίηση μονομερών από τα οποία το ένα τουλάχιστον θα πρέπει να παρουσιάζει δραστηριότητα μεγαλύτερη από 2, όπως για παράδειγμα η ουρία (NH_2CONH_2). Αυτή συμπεριφέρεται ως τετραδραστικό μονομερές, (μπορούν να αντιδράσουν κάτω από ορισμένες συνθήκες και τα 4 άτομα υδρογόνου των δύο αμινοομάδων). Η συμπύκνωση της ουρίας με τη φορμαλδεΐδη είναι μία τυπική αντίδραση πυρηνόφιλης προσβολής της φορμαλδεΐδης από την ουρία



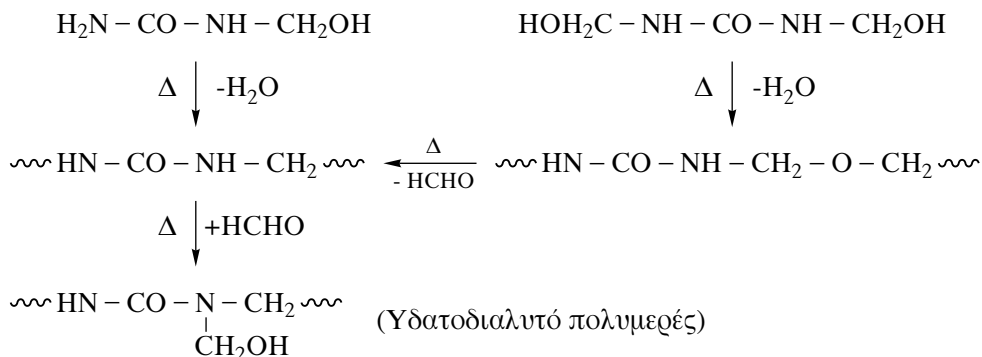
Η προσβολή αυτή καταλύεται από οξέα τα οποία πρωτονιώνουν το καρβονυλικό οξύγονο ($\text{HO}^+ = \text{CH}_2$), ή βάσεις που αποσπούν πρωτόνιο από την ουρία (HN^-CONH_2). Όταν χρησιμοποιηθεί περίσσεια φορμαλδεΐδης τότε παίρνονται και τα διαπαράγωγα της ουρίας:



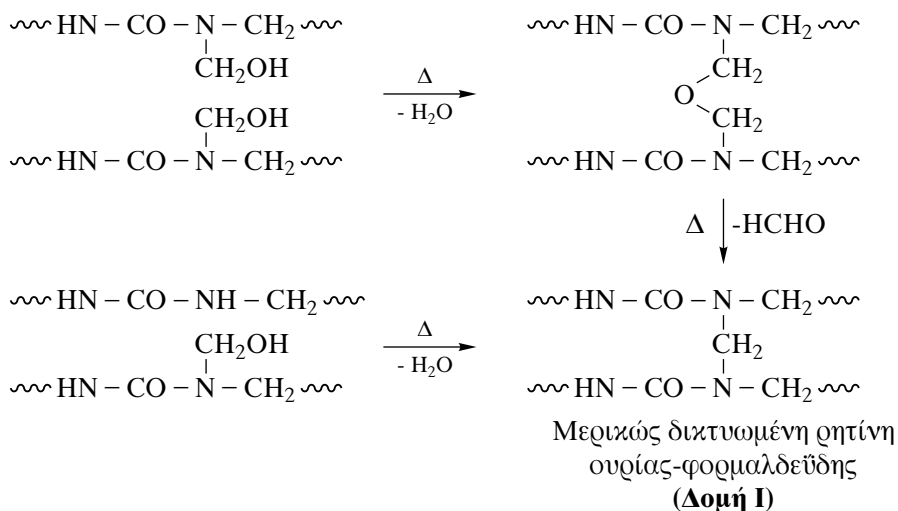
Ανάλογα με το pH του διαλύματος πολυσυμπύκνωσης, ευνοείται ο σχηματισμός των μεθυλολουριών (αλκαλικό ή ουδέτερο περιβάλλον), ή των μεθυλενουριών (όξινο περιβάλλον).

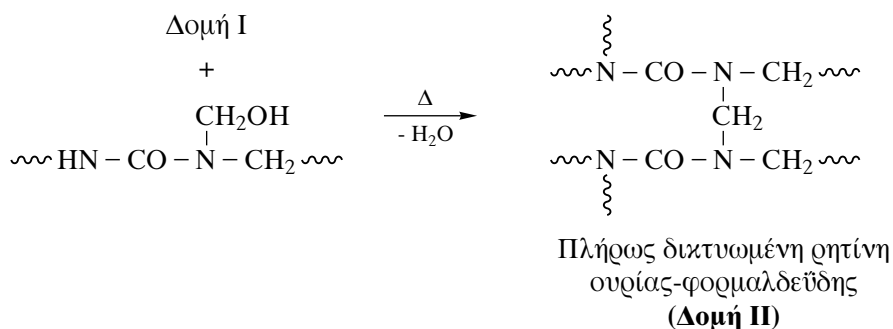
Αλκαλικό ή ουδέτερο περιβάλλον:

Η ουρία σε αλκαλικό ή ουδέτερο περιβάλλον και με περίσσεια φορμαλδεΰδης δίνει ως κύρια προϊόντα τις υδατοδιαλυτές μονο- και διμεθυλοουρίες, οι οποίες στη συνέχεια με θέρμανση συμπυκνώνονται με σύγχρονη αποβολή νερού και δίνουν γραμμικά πολυμερή:



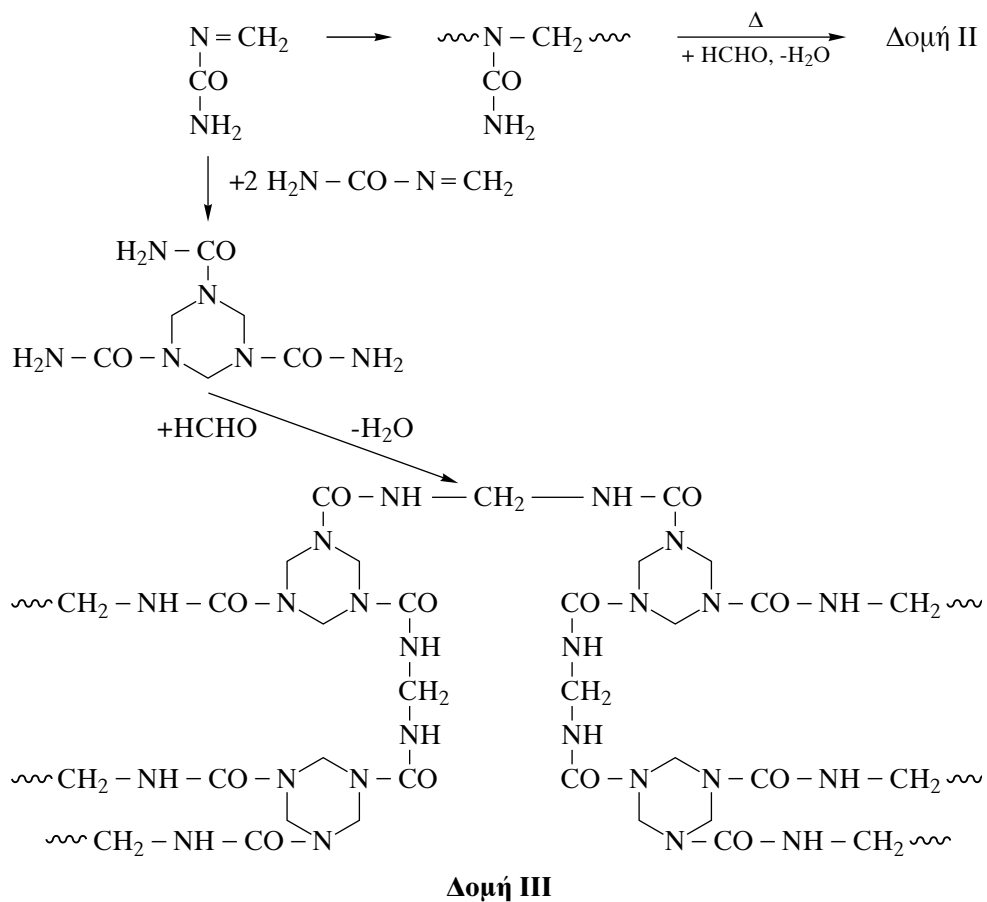
Τα πολυμερή αυτά μετατρέπονται από γραμμικά σε δικτυωμένα, με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (σκλήρυνση). Η σκληρότητα του τελικού πολυμερούς εξαρτάται από τη θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σκλήρυνση.





Σε όξινο περιβάλλον:

Η ουρία σε όξινο περιβάλλον και με περίσσεια φορμαλδεΰδης δίνει ως κύρια προϊόντα τις αδιάλυτες στο νερό μεθυλενουρίες, οι οποίες πολυμερίζονται αμέσως για να δώσουν η μονομεθυλενουρία πολυμερή με τη δομή II και πιθανόν τη δομή III και η διμεθυλενουρία πολυμερή με τη δομή II



Στην πράξη η πολυσυμπύκνωση ουρίας-φορμαλδεϋδης γίνεται συνήθως σε αλκαλικό περιβάλλον με περίσσεια φορμαλδεϋδης και τα γραμμικά πολυμερή που παίρνονται χρησιμοποιούνται:

α) Ως υδατικά διαλύματα (κόλλες) που σκληρύνονται στη διάρκεια της χρησιμοποίησής τους με την προσθήκη ως σκληρυντή το χλωριούχο αμμώνιο και εφαρμογή θέρμανσης.

β) Με τη μορφή σκόνης που μορφοποιείται με την εφαρμογή θέρμανσης και πίεσης σε διάφορα αντικείμενα κυρίως ηλεκτρολογικού εξοπλισμού. Η σκλήρυνση πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης.

Πειραματική εργασία

Αντιδραστήρια

- Ουρία.
- Φορμαλδεϋδη.
- Αμμωνία (πυκνό υδατικό διάλυμα).
- Οξαλικό οξύ (κορεσμένο διάλυμα)
- Υδροχλωρικό οξύ (πυκνό διάλυμα).
- Φουρφουρυλική αλκοόλη ή N,N - διμεθυλοφορμαμίδιο.
- Ξυλάλευρο.
- Χλωριούχο αμμώνιο (υδατικό διάλυμα 5%).

Πειραματικό

A. Σε μικρό ποτήρι ζέσεως εισάγονται 2 g ουρίας, 8 mL φορμαλδεϋδης, 1 mL διαλύματος αμμωνίας και θερμαίνονται για 10-15 min μέχρι να ελαττωθεί ο όγκος του περιεχομένου στο 1/3.¹ Σταματά η θέρμανση, αφήνεται το παχύρευστο υγρό να ψυχθεί ελαφρά και μεταφέρεται περίπου η μισή ποσότητα σ' ένα δεύτερο ποτήρι ζέσεως. Οξυνίζεται το περιεχόμενο του ενός ποτηριού με διάλυμα οξαλικού οξέος και θερμαίνονται και τα δύο ποτήρια σε υδρόλουτρο (50-60 °C) για 10-15 min. Παρατηρούνται οι διαφορές στο περιεχόμενο των ποτηριών. Ψύχονται τα ποτήρια, προσθέτονται στο καθένα 3-4 mL νερό και συγκρίνεται η διαλυτότητα των προϊόντων στη θερμοκρασία δωματίου και μετά από θέρμανση.

B. Σε μικρό ποτήρι ζέσεως εισάγονται 2 g ουρίας και 3 mL φορμαλδεϋδης και θερμαίνονται προσεκτικά για να διαλυθεί η ουρία.² Μεταφέρεται ένα μέρος από το διάλυμα σε άλλα δύο ποτήρια, στο ένα από τα οποία προσθέτεται και μία σταγόνα υδροχλωρικού οξέος,³ ενώ στο άλλο 2-3 σταγόνες οξαλικού οξέος.³ Παρατηρούνται οι αλλαγές στο περιεχόμενο των τριών σωλήνων. Θερμαίνεται ο σωλήνας που δεν περιέχει οξύ, μέχρι να αρχίσει να βράζει το διάλυμα και παρατηρούνται οι αλλαγές. Ελέγχεται η διαλυτότητα σε ψυχρό και θερμό νερό του λευκού προϊόντος που παράγεται.

Γ. Σε μικρό ποτήρι εισάγονται 2 g ουρίας, 5 mL φορμαλδεΰδης, 1 mL διαλύματος αμμωνίας και θερμαίνονται προσεκτικά μέχρι να ελαττωθεί ο όγκος του διαλύματος στο 1/3.¹ Σταματά η θέρμανση και στο παχύρευστο υγρό προσθέτεται 1 mL διμεθυλοφορμαμίδιου και 0,5 g ξυλάλευρο. Αναδεύεται το μίγμα με γυάλινο ραβδάκι και θερμαίνεται στους 90 °C για 15 min. Αφήνεται να ψυχθεί στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και προσθέτεται 1 mL διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου 5%. Ένα μέρος του παραπάνω μίγματος, μετά από καλή ανάδευση, χρησιμοποιείται για την κόλληση δύο τεμαχίων ξύλου,⁴ ενώ το υπόλοιπο μεταφέρεται πάνω σ' ένα φύλλο χαρτιού και αφήνεται να στερεοποιηθεί χωρίς θέρμανση. Τα δύο τεμαχία ξύλου με την κόλλα τοποθετούνται σε πυριατήριο 80 °C, όπου παραμένουν περίπου για 1 h.

Παρουσίαση αποτελεσμάτων

- Αναφέρατε τις διαφορές που παρατηρήσατε στο περιεχόμενο των δύο ποτηριών (μορφή, διαλυτότητα στο ψυχρό και θερμό νερό). Προσπαθείστε να δώσετε τις πιθανές δομές που κυρίως πρέπει να έχουν τα πολυμερή που παρασκευάσατε.
- Αναφέρατε τις παρατηρήσεις σας για τη συμπεριφορά των περιεχομένων των τριών ποτηριών. Τι συμπέρασμα βγάζετε; Ποιά είναι η πιθανή δομή των πολυμερών που πήρατε;

Επεξηγήσεις

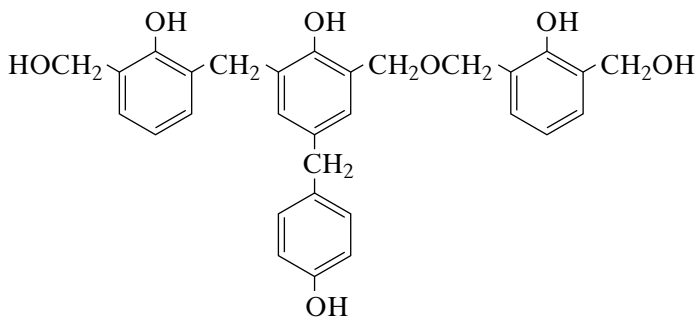
1. Θα πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στη μείωση του όγκου του διαλύματος στο 1/3. Μεγαλύτερη μείωση συνεπάγεται δημιουργία τρισδιάστατου προϊόντος και πρόωγη σκλήρυνση, οπότε το πείραμα θα πρέπει να επαναληφθεί, αφού πλύνετε το ποτήρι σχολαστικά όσο γίνεται γρηγορότερα. Η επιτυχία της συμπίκνωσης αυτής προϋποθέτει τη χρησιμοποίηση μικρού ποτηριού ζέσεως (50 ή 100 mL).
2. Η θέρμανση αυτή είναι στιγμιαία, μόνο για να διαλυθεί η ουρία στην φορμαλδεΰδη χωρίς να ακολουθήσει συμπίκνωση.
3. Η προσθήκη των οξέων να γίνει στον απαγωγό με το ποτήρι στραμένο προς στο εσωτερικό του απαγωγού. (πιθανή εκτίναξη του περιεχομένου). Να φοράτε οπωσδήποτε προστατευτικά γυαλιά.
4. Η κόλληση των τεμαχίων ξύλου θα είναι περισσότερο επιτυχής, εάν χρησιμοποιήσετε τη λαβίδα του ψυκτήρα για τη σύσφυγξή τους για όσο χρόνο παραμένουν στο πυριατήριο.

9 Παρασκευή ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης (P-F)

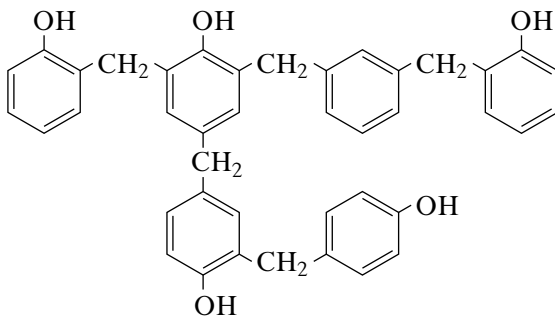
Εισαγωγή

Η φορμαλδεΐδη συμπυκνώνεται με τη φαινόλη τόσο σε *άλκαλικό* όσο και σε *όξινο* περιβάλλον, όπως στη περίπτωση της ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης. Οι *ο-* και *π-* θέσεις του φαινολικού δακτυλίου, που είναι ενεργές, δίνουν αρχικά γραμμικά ευδιάλυτα και εύηκτα πολυμερή, τα οποία στη συνέχεια με δικτύωση μετατρέπονται σε τριδιάστατα, δηλαδή αδιάλυτα και άηκτα προϊόντα.

Στην *αλκαλική* πολυσυμπύκνωση, η οποία γίνεται συνήθως με περίσσεια φορμαλδεΐδης (P:F 1:1,5) τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι συνήθως χαμηλού μοριακού βάρους 300-700 και οι φαινολικοί δακτύλιοι συνδέονται με οξυδιμεθυλενικές γέφυρες ή ακόμη και μεθυλενικές. Τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα χαρακτηρίζονται ως “Resole”.



Στην *όξινη* πολυσυμπύκνωση η αναλογία φαινόλης /φορμαλδεΐδης είναι 1:0,8, οι συνδέουσες γέφυρες μόνο μεθυλενικές ομάδες, ενώ δεν υπάρχουν υδροξυμεθυλο-ομάδες για την συνέχιση της συμπύκνωσης. Τα ενδιάμεσα αυτά προϊόντα, μοριακού βάρους 1200-1500, χαρακτηρίζονται ως Novolac.



Για την περαιτέρω συμπύκνωση απαιτείται προσθήκη επιπλέον φορμαλδεΐδης συνήθως με τη μορφή εξαμεθυλενοτετραμίνης.

Πειραματική εργασία

A. Παρασκευή ρητίνης P-F τύπου Resole

Αντιδραστήρια

- Φαινόλη
- Υδατικό διάλυμα φορμαλδεΰδης 37%
- Οκταένυδρο υδροξείδιο του βαρίου
- Θεικό οξύ 10%

Πειραματικό

Γυάλινος αντιδραστήρας των 500 mL, όμοιος με αυτόν που εικονίζεται στο σχήμα 1.6, εφοδιάζεται με ψυκτήρα, μηχανικό αναδευτήρα, θερμομέτρο και σωλήνα σιφωνισμού, ο οποίος οδηγεί σε παγίδα για την παραλαβή των δειγμάτων που πρόκειται να ελεγχθούν. Στον ανωτέρω αντιδραστήρα, προσθέτονται 94 g (1,0 mol) πρόσφατα αποσταγμένης φαινόλης, 123 g υδατικού διαλύματος φορμαλδεΰδης 37 % (1,5 mol) και 4,7 g οκταενύδρου υδροξειδίου του βαρίου. Το μίγμα αναδεύεται και θερμαίνεται με ελαιόλουτρο στους 70 °C για 2h. Όταν η ανάδευση σταματήσει εμφανίζονται δύο στοιβάδες. Προσθέτεται μία ικανή ποσότητα 10 % θεικού οξέος για να φέρει το pH στο 6-7. Στη συνέχεια εφαρμόζεται κενό με υδραντλία¹ και απομακρύνεται το νερό δια μέσου του ψυκτήρα επαναροής, ο οποίος τώρα τοποθετείται πλαγίως για να δουλέψει το όλο σύστημα ως κλασματήρας. Η θερμοκρασία δεν επιτρέπεται να υπερβεί τους 70 °C. Δείγματα όγκου 1-2 mL παραλαμβάνονται από τον αντιδραστήρα με τη βοήθεια του σωλήνα σιφωνισμού και ελέγχονται για το χρόνο στον οποίο επέρχεται η δικτύωση (gel time)². Η πολυσυμπύκνωση (αφυδάτωση) θα πρέπει να σταματήσει όταν ο χρόνος δικτύωσης γίνει μικρότερος των 10 sec.

Το προϊόν αυτό χαρακτηρίζεται ως **ρητίνη Α-σταδίου (resole)**, η επιπλέον θέρμανση οδηγεί σε πολυμερές το οποίο θερμαινόμενο μαλακώνει, αλλά δεν τήκεται και δεν είναι πλέον διαλυτό, πρόκειται για την **ρητίνη Β-σταδίου (resitol)**. Το τελικό προϊόν, που δημιουργείται με ακόμη περισσότερη θέρμανση, είναι σκληρό, αδιάλυτο και άτηκτο και χαρακτηρίζεται ως ρητίνη **С-σταδίου (resite)**.

Εάν η ρητίνη του Α-σταδίου αναμιχθεί με ξυλάλευρο, άσβεστο και πιγμέντα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με τη μορφή σκόνης ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή αντικειμένων με τη βοήθεια καλουπιού σε θερμαινόμενη πρέσσα. Το τελικό προϊόν θα έχει τη δομή resite.

Επεξηγήσεις

1. Το κενό που θα επικρατεί κατά τη διάρκεια της απόσταξης θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50 mm Hg.
2. Ως gel time λαμβάνεται ο χρόνος κατά τον οποίο το δείγμα πιέζοντάς το με σπάτουλα επάνω σε θερμή επιφάνεια στους 160 °C μετατρέπεται σ' ένα ελαστικό άτηκτο στερεό.

Πειραματική εργασία

B. Παρασκευή ρητίνης P-F τύπου Novolac

Αντιδραστήρια

- Φαινόλη.
- Διένυδρο οξαλικό οξύ.
- Οξείδιο του μαγνησίου.
- Ξυλάλευρο.
- Υδατικό διάλυμα φορμαλδεΐδης 37%.
- Εξαμεθυλενοτετρααμίνη.
- Στεατικό μαγνήσιο ή ασβέστιο.

Πειραματικό

Στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή της ρητίνης resole, εισάγονται 130 g (1,38 mol) πρόσφατα αποσταγμένης φαινόλης, 13 mL νερό, 92,4 g υδατικού διαλύματος φορμαλδεΐδης 37 % (1,14 mol) και 1 g διένυδρου οξαλικού οξέος. Το μίγμα αναδεύεται με επαναρροή για 30 min. Προσθέτεται 1 g επιπλέον οξαλικού οξέος και η θέρμανση με επαναρροή συνεχίζεται για 1 ακόμη ώρα. Το μίγμα ψύχεται με την προσθήκη 400 mL νερού και αφήνεται να διαχωριστεί για 30 min και απομακρύνεται η υπεράνω υδατική στοιβάδα με απόχυση ή σιφωνισμό. Τοποθετείται ο ψυκτήρας επαναρροής πλαγίως για απόσταξη με κενό και θερμαίνεται ο αντιδραστήρας, οπότε αποστάζει το νερό μέχρι να φθάσει η θερμοκρασία τους 120 °C, ενώ το κενό βρίσκεται μεταξύ 50-100 mm Hg.

Η ρητίνη novolac που παράγεται με αυτόν τον τρόπο είναι περίπου 140 g και διαλύεται στην αλκοόλη. Από την ανωτέρω ρητίνη, 46 g αλέθονται και αναμιγνύονται με 44,6 g ξηρό ξυλάλευρο (80-100 mesh), 6,7 g εξαμεθυλενοτετρααμίνης, 2,0 g οξείδιο του μαγνησίου και 1,0 g στεατικό μαγνήσιο ή ασβέστιο. Το μίγμα αλέθεται σε σφαιρόμυλο, για καλύτερη ομογενοποίηση και στη συνέχεια εισάγεται σε καλούπι και θερμαίνεται στους 160 °C και πίεση 150 at για 5 min. Από την ανωτέρω διεργασία παράγεται ένα σκληρό και ανθεκτικό υλικό.



10 Παρασκευή ρητίνης μελαμίνης- φορμαλδεΐδης (M-F)

Εισαγωγή

Η συμπίκνωση της μελαμίνης με την φορμαλδεΐδη έχει μελετηθεί διεξοδικά. Το σιροπιώδες προϊόν που θα παρασκευαστεί στην άσκηση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον εμποτισμό χαρτοπολτού για την παραγωγή διαφόρων αντικειμένων με μορφοποίηση σε καλούπια, κυρίως όμως διαφόρων φυλλοειδών προϊόντων (laminates), όπως η γνωστή μας φορμάικα. Η ξηρή ρητίνη είναι κατάλληλη ως συνδετική ύλη στην βιομηχανία των μοριοσανίδων, όπου πέρα από το ρόλο της αυτό μπορεί να αποτελεί μία ωραία και κυρίως ανθεκτική επικάλυψη (μελαμίνη) όπως είναι γνωστή στο εμπόριο.

Πειραματική εργασία

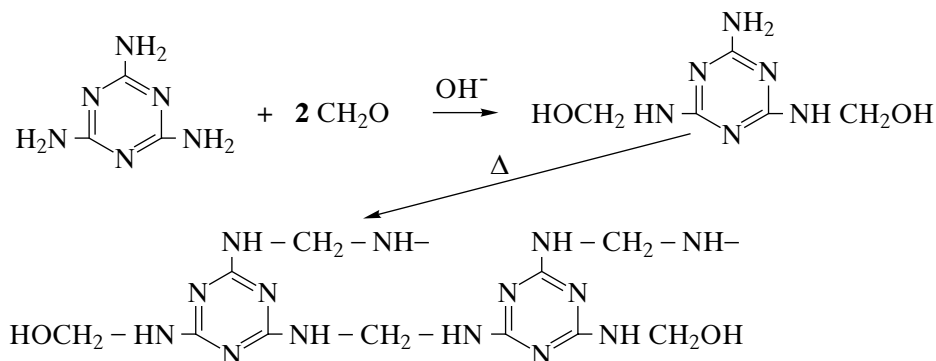
Αντιδραστήρια

- Φορμαλδεϋδη 37%
- Μελαμίνη
- Ισοπροπανόλη
- 2N καυστικό νάτριο
- Αιθανόλη

Πειραματικό

250 g (3,09 moles) καθαρού¹ υδατικού διαλύματος φορμαλδεϋδης (37%) εισάγονται σε τριλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL εφοδιασμένη με μηχανικό αναδευτήρα, ψυκτήρα επαναρροής και θερμομέτρο. Το pH του διαλύματος² ρυθμίζεται στο 8,0-8,2 με την προσθήκη περίπου 0,4 mL 2N NaOH. Στη συνέχεια προστίθενται 189 g (1,5 moles) μελαμίνης³ με σύγχρονη ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται επί 30-40 min, διατηρώντας μία σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με θερμομανδύα εφοδιασμένο με μεταβλητό μετασχηματιστή. Όταν η θερμοκρασία φθάσει στους 100 °C και συμπληρωθεί το παραπάνω διάστημα συνεχίζεται η θέρμανση με επαναρροή για 10 min. Έπειτα απομακρύνεται ο μανδύας και αφήνεται η σιροπιώδης ρητίνη να ψυχθεί στους 80-85 °C σε διάστημα 10-15 min χρησιμοποιώντας ένα κρύο υδρόλουτρο. Η ρητίνη διατηρείται στην θερμοκρασία αυτή μέχρις ότου η αντίδραση συμπληρωθεί. Ο χρόνος αυτός μπορεί να κυμαίνεται από 1 - 2 ώρες.

Το pH και ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης παρακολουθούνται περιοδικά με ειδική δοκιμή (Hydrophobe Test)⁴. Το pH διατηρείται στο 8,8-9,2 στους 25 °C. Η δοκιμή για την εκτίμηση της ποσότητας των υδρόφοβων στερεών γίνεται κάθε 10 min μέχρις ότου πάρει την τιμή 21-25 %.⁵ Το ιξώδες διάλυμα ψύχεται και ρυθμίζεται το pH στο 9,2-9,4 με προσθήκη περίπου 0,3mL 2N NaOH. Για καλύτερη σταθερότητα διατηρείται στους 40 °C και για ακόμη καλύτερη αραιώνεται σε μία περιεκτικότητα στερεών 50%⁶ χρησιμοποιώντας νερό, ή ένα μείγμα νερού και αλκοόλης (αιθανόλη ή ισοπροπανόλη).⁷



Χαρακτηρισμός

Η ιξώδης ρητίνη μπορεί να ξηραθεί σε πυριατήριο κενού στους 50 °C σε 24 ώρες. Η μοριακή αναλογία του ξηρού προϊόντος είναι 2:1 (φορμαλδεϋδη/μελαμίνη). Η ρητίνη είναι ένα μίγμα μονομερών και διμερών μεθυλολομελαμινών με την ακόλουθη σύσταση:

Υδροφοβα στερεά (%)	Σύσταση μίγματος				
	\overline{M}_n	Σε αριθμό		Σε βάρος	
		Μονομερές	Διμερές	Μονομερές	Διμερές
25	230	74	26	60	40

Τα μόρια της τριαζίνης συνδέονται με μεθυλενικές γέφυρες που σχηματίζονται με την αποβολή μορίου ύδατος από μία μεθυλολοομάδα και μία αμινοομάδα ή ιμινοομάδα.

Ο σχηματισμός αιθερικών γεφυρών μεταξύ δύο μεθυλολοομάδων με αποβολή μορίου ύδατος, όπως στις ρητίνες U-F και P-F γίνεται εξαιτίας των ήπιων αλκαλικών ή ακόμη και όξινων συνθηκών που πρέπει να επικρατούν κατά την διεργασία του πολυμερισμού και της δικτύωσης των αμινορητινών.

Επεξηγήσεις

1. Το διάλυμα της φορμαλδεϋδης θα πρέπει να περιέχει λιγότερο από 2% μεθανόλη.
2. Το pH μετρείται με ηλεκτρόδιο νάλον στους 25 °C.
3. Εάν χρησιμοποιηθεί ανακρυσταλλωμένη μελαμίνη στη θέση της εμπορευσίμης, το pH της φορμαλδεϋδης θα πρέπει να ρυθμιστεί στο 8,4-8,6 πριν την εισαγωγή στον αντιδραστήρα της μελαμίνης.
4. Η δοκιμή των υδροφοβων συστατικών (Hydrophobe Test) πραγματοποιείται ως εξής:

20±0,2 g του ιξώδους διαλύματος της ρητίνης εισάγεται σε ποτήρι των 250 mL και προστίθεται σε αυτό νερό σε ποσότητες του 1 mL μέχρις ότου ληφθεί ένα διαρκές λευκό θόλωμα στους 30±0,5 °C. Το % ποσοστό των υδροφοβων στερεών (Hydrophobe Solids- H.S.) στη μέγιστη αραίωση υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\% \text{ H.S.} = \frac{A}{A+C} \times B$$

όπου: A = βάρος του δείγματος της ρητίνης σε g.

B = % θεωρητική ποσότητα στερεών η οποία ισούται με 64.

C = Όγκος νερού σε mL που απαιτείται για την δημιουργία θολού μίγματος.