

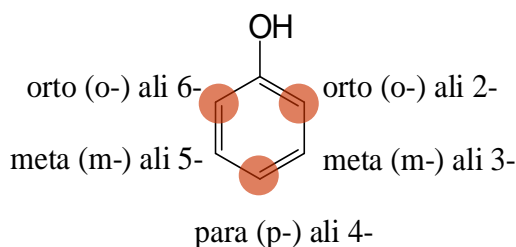
## FENOL-FORMALDEHIDNE SMOLE

(fenol-formaldehidni polimeri, fenolne smole, kratica PF)

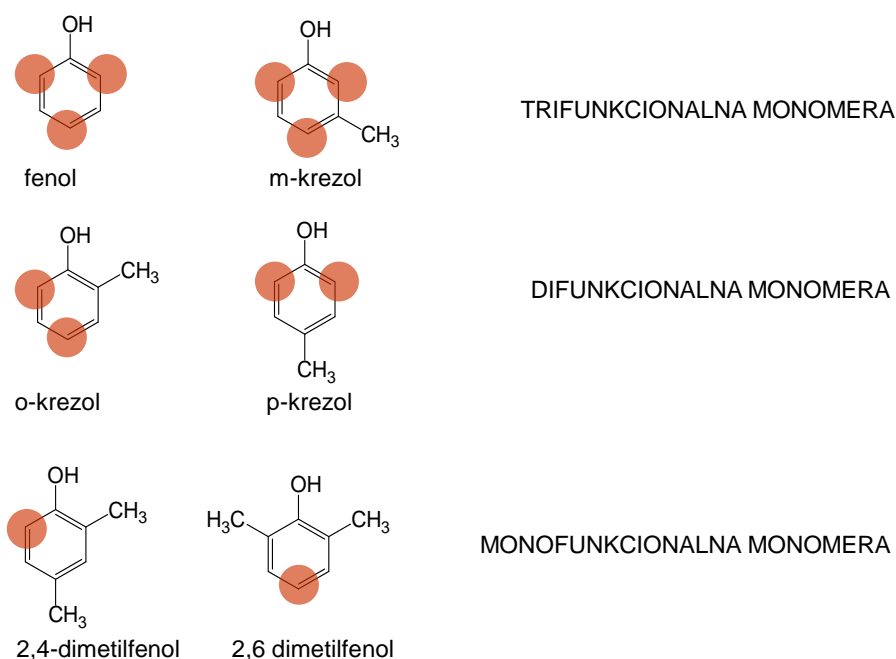
PF smole so prvi sintetični polimeri, ki so jih začeli izdelovati industrijsko (BAKELIT, 1910).

PF smole nastajajo pri stopenjski polimerizaciji (polikondenzacija) fenolov in aldehydov, od katerih sta najbolj znana predstavnika fenol in formaldehid.

Fenoli in njegovi derivati lahko reagirajo z aldehydi na **orto (2,6)** in **para (4)** mestu aromatskega obroča glede na fenolno hidroksilno skupino.



Slika: Reaktivna mesta na fenolu



Slika: Funkcionalnost različnih monomerov

V vodni raztopini je formaldehid (HCHO) pretežno v hidratirani obliki – metandiol oz. metilenglikol (HO-CH<sub>2</sub>-OH).

V PF sistemu potekajo naslednje reakcije:

- Adicija formaldehida na fenol
- Nastanek oligomerov
- Zamreženje. Pri zamreženju nastane duromer.

Hitrosti adicije formaldehida na fenol in nastanka oligomerov sta odvisni od pH vrednosti medija. V kislem nastajajo PF smole, ki jih imenujemo **novolaki**, v alkalnem pa nastajajo PF smole, ki jih imenujemo **rezoli**.

Novolake zamrežujemo z dodatkom spojin, ki sproščajo formaldehid. Saj so oligomeri praktično brez funkcionalnih skupin, preko katerih bi lahko potekalo zamreženje.

Rezole, ki imajo veliko število metilolnih skupin ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) lahko zamrežujemo brez dodatkov pri višjih temperaturah ( $130\text{-}200^\circ\text{C}$ ), ali pa z dodatkom katalizatorjev (kisline,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) pri nižjih temperaturah.

PF izdelki so odporni proti visokim temperaturam, kemikalijam in vlagi, imajo dobre električne lastnosti in manjšo gorljivost. Fenolne smole so krhke, zato se večinoma uporabljajo v kombinaciji s polnili ali nosilnimi plastmi, ki izboljšajo mehanske lastnosti, vendar poslabšajo odpornost proti plamenu. Izdelki so temno obarvani.

Predelava in uporaba:

- Novolaki: mase za stiskanje (izdelki za široko potrošnjo, deli aparatov), smole za ulivanje (livarstvo), vezivo za abrazivne materiale in zavorne obloge (skupaj z rezoli)
- Rezoli: impregnacija nosilnih plasti (elektro-, strojna in pohištvena industrija), veziva v lesni industriji in gradbeništvu, premazi (industrija barv in lakov), izolacijski materiali (pene, plasti iz steklenih ali mineralnih vlaken), dodatki kavčukom (zamreževala), ....



Slika: Uporaba fenol-formaldehidnih smol

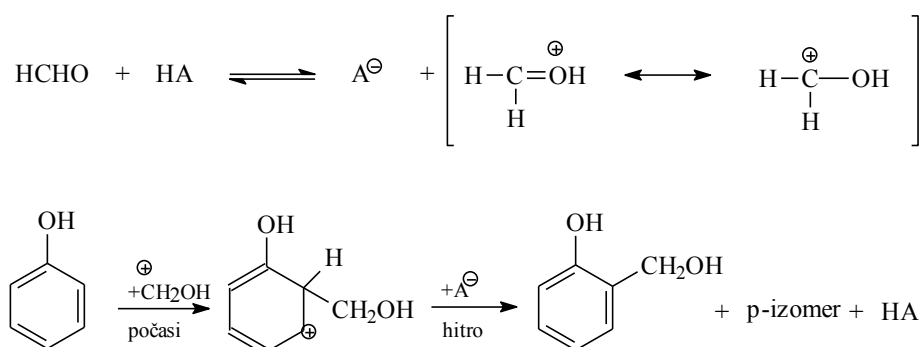
## Sinteza novolaka

### Pogoji pri sintezi:

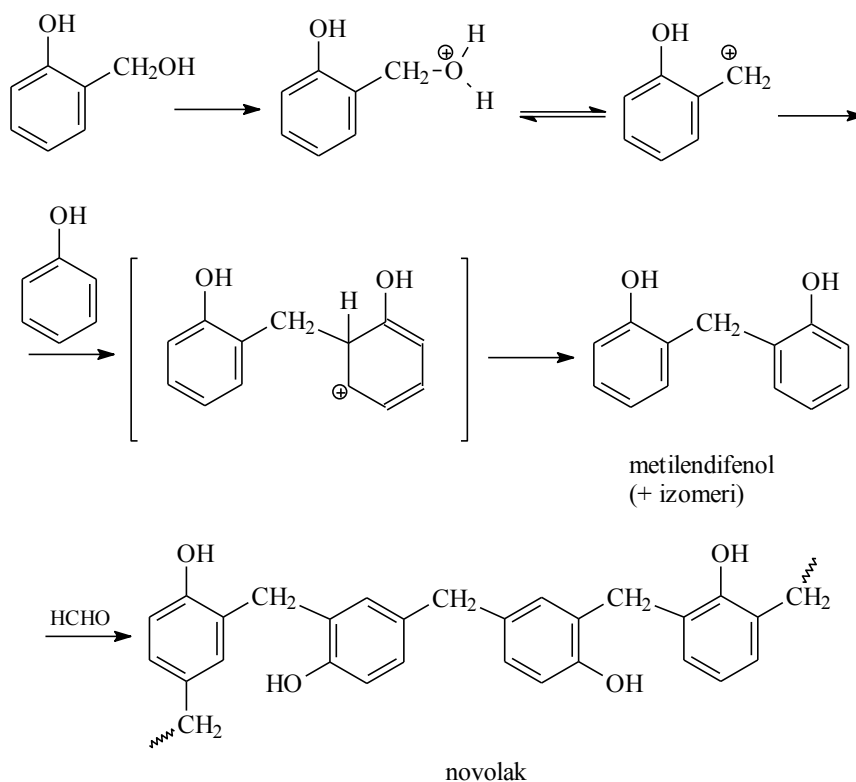
- pH = 1 – 4
- Pribitek fenola; molsko razmerje fenol/formaldehid = 1/0,7-0,85
- Katalizatorji: oksalna kislina, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p-toluensulfonska kislina

### Potek reakcije:

1. Nastanek karbokationa in adicija karbokationa na fenol:

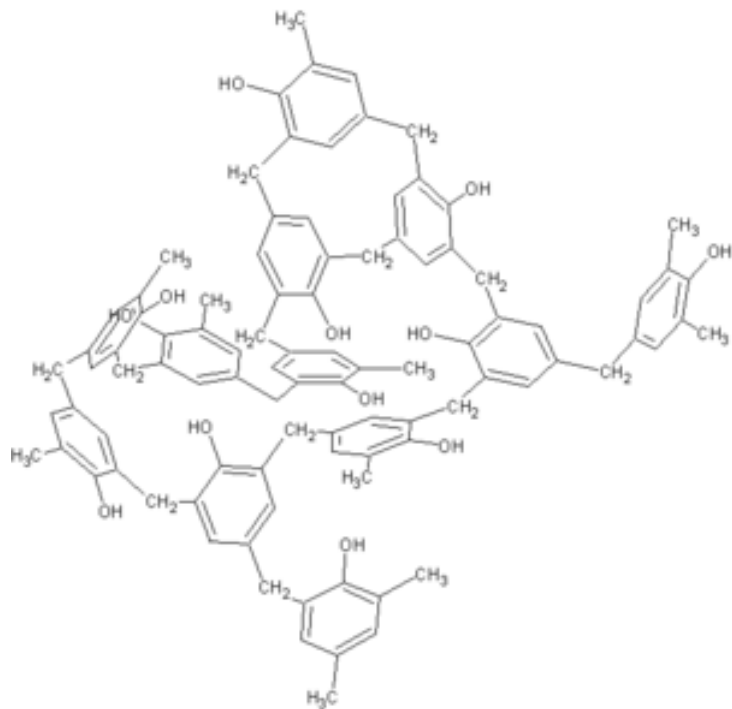


2. Rast verige: Molekule hidroksimetilfenola so v kislem mediju zelo reaktivne in nestabilne, takoj reagirajo s preostalim fenolom in tvorijo metilendifenole. Metilendifenoli reagirajo z dodatnim formaldehidom in dobimo novolak. Vezi med fenolnimi molekulami so **izključno metilenske**.



3. Zamreženje: poteka z dodatkom heksametilentertamina (HMTA), ki v vodi razpade na amoniak in formaldehid.

Zamrežen novolak je duromer.



Slika: Zamrežen novolak

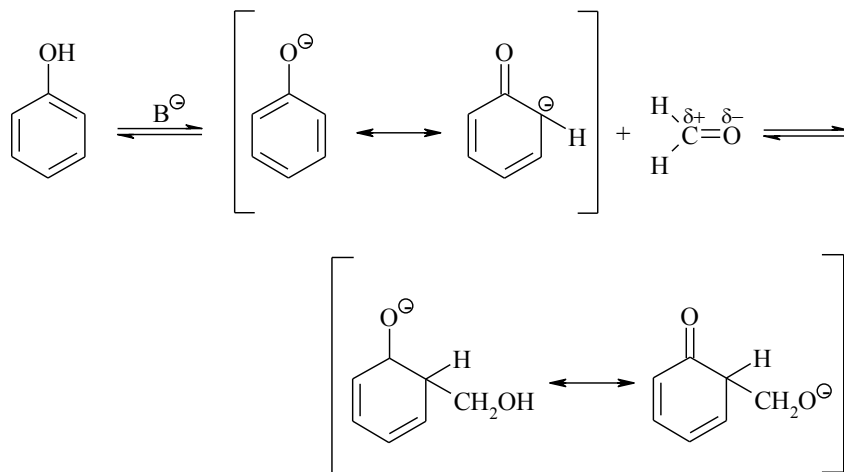
## Sinteza rezola

### Pogoji pri sintezi:

- pH = 7 – 11
- Pribitek formaldehida; molsko razmerje fenol/formaldehid = 1/1,5 - 3,0
- Katalizatorji: NaOH, NH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, CaO, MgO, BaO, terciarni amini

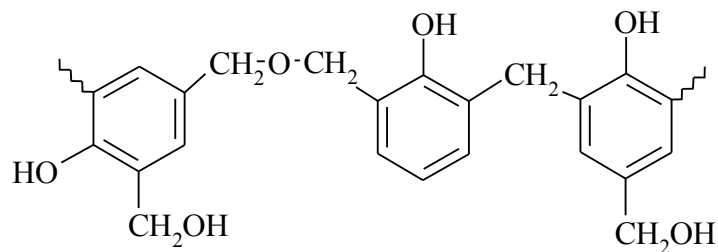
### Potek reakcije:

#### 1. Nastanek karboaniona in adicija formaldehida na karboanion

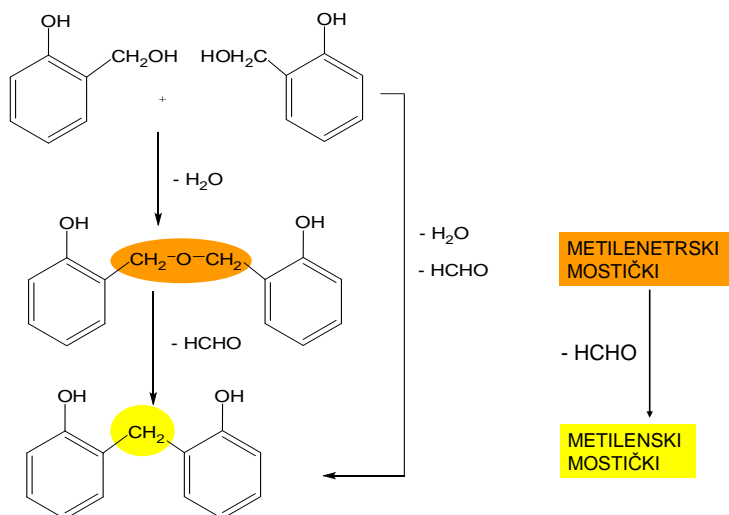


Hidroksimetilne skupine so pretežno vezane na orto položaj, vendar so zaradi prebitka formaldehida na en fenol vezane po dve ali tri  $-CH_2OH$  skupine. Produkti so tako mono-, di- in trihidroksimetil fenoli. Nastale  $-CH_2OH$  skupine so relativno stabilne v alkalnem mediju.

2. Rast verige (kondenzacija): Pri nadaljnji stopenjski polimerizaciji (reakciji  $-CH_2OH$  skupin) nastanejo molekule rezola s prostimi hidroksimetilnimi skupinami. Rezol vsebuje metilenetske in metilenske mostičke.



Slika: Rezol



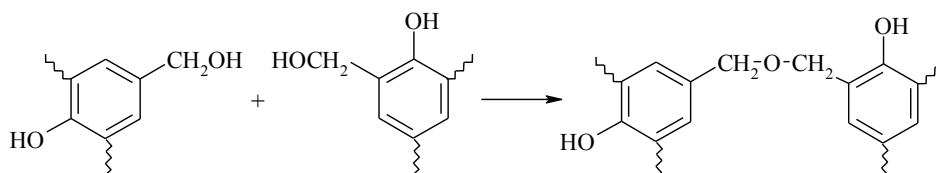
Slika: Polikondenzacija, nastanek metilenetrskih in metilenskih mostičkov

### 3. Zamreževanje:

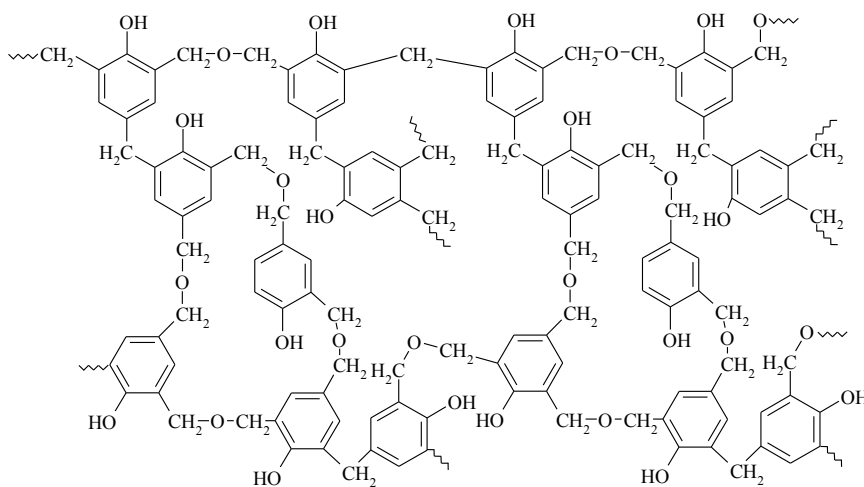
- Pod vplivom povišane temperature ( $130-200^{\circ}C$ )
- Z dodatkom anorganskih in organskih kislin pri sobni temperaturi

Zaradi prostih hidroksimetilnih skupin se tekoča rezolna smola nepravilno zamreži v trd polimer pri  $130^{\circ}C$  tudi brez dodatka katalizatorja. Pri tem se makromolekule rezola povežejo med seboj sprva z dimetiletrskimi mostički, z nadaljnjim segrevanjem pa se odcepi formaldehid, in pri tem nastanejo termodinamično stabilnejši metilenski mostički.

Zamrežen rezol je duromer.



Slika: Zamreževanje rezola



Slika: Zamrežen rezol