

Jakintza-arloa: KIMIKA

Erresol motako erretxina fenolikoen eraketaren zinetika

Egilea: **GONZALO ASTARLOA AIERBE**

Urtea: 1999

Zuzendaria: IÑAKI MONDRAGON EGAÑA

Unibertsitatea: UPV/EHU

ISBN: 978-84-8438-700-8



Hitzaurrea

Erresol motako erretxina fenolikoaren eraketaren zinetika ikerketa lana 1995. urtean hasi nuen Bakelite Ibérica, S.A. enpresaren ikerketa premiei erantzuna eman nahian eta nire esperientzia akademikoan jasotako ikertzeko grina asetzeko gogoz. Enpresa kimiko honek erretxina fenolikoak eta horien deribatuak Hernanin eta Lantaronen zituen lantegietan produzitzen zituen. Lantegi hauek enpresa alemaniar batenak ziren eta bertan zeuden ikerketa laborategi nagusiak.

Helburu nagusia erretxina fenolikoaren oinarritzko kimika aztertzea zen. Aldagai ezberdinen eraginpean, monomeroek nola eta zein abiaduratan erreakzionatzen zuten aurrepolimeroak osatuz ikertzea, alegia. Tesi hau ikerketa prozesu luzeago baten lehenengo pausua izan zen. Ondoren etorri ziren erretxina fenolikoaren ondoko polimerizazio eta aplikaziotan zitutuen eraginak aztertzeko lanak.

Tesia unibertsitatearen eta industriaren arteko elkarlan bat zenez, bi zuzendari nituen, bata euskalduna eta bestea ez. Iñaki Mondragonekin eztabaidak beti euskaraz ziren eta berak eman zidan tesia euskaraz idazteko behar nuen bultzadaxoa.

Nire lasaitasunerako, ez nuen inongo eragozpenik izan eta ondo onartua izan zen ideia. Izan ere, euskara maila zientifikoan aldarrikatzea nahi nuen.

Tesiaren defentsa aldibereko itzulpen zerbitzuarekin egin behar izan nuen, epaimahaian kanpotarrak zeudelako. Horrek beste zailtasun bat gehitu bazion ere, lau urtetako lana euskaraz azaltzea amaiera ezin hobea izan zen. Gaur egun, enpresa bertan dihardut lanean erretxina fenolikoekin eta zorionez euskaraz jarduten gara eztabaidetan.

2020ko apirilean

Gonzalo Astarloa Aierbe

ERRESOL MOTAKO ERRETXINA FENOLIKOEN ERAKETAREN ZINETIKA

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA / UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Industri Ingeniaritza Teknikorako Unibertsitate Eskola. Donostia



*Kimika zientzietan Doktore maila lortzeko
Gonzalo Astarloa Aierbek aurkeztua*

Ingeniaritza Kimikoaren eta Ingurugiroaren Saila

Donostia, Urtarrila 1999

NA 1089320
NGA 1082280



ERRESOL MOTAKO ERRETXINA FENOLIKOEN ERAKETAREN ZINETIKA



EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA / UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Industri Ingeniaritza Teknikorako Unibertsitate Eskola Donostia



Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco



Kimika zientzietan Doktore maila lortzeko
Gonzalo Astarloa Aierbek aurkeztua

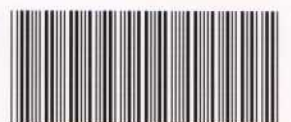
Ingeniaritza Kimikoaren eta Ingurugiroaren Saila



Donostia, Urtarrila 1999

- 1. UPV/EHU - Tesis y d. a.
- 2. Fenoles
- 3. Reacciones químicas - Velocidad
- 4. Catalisis
- 5. Catalizadores

E.T.S.I.I. e I.T./I.T.I.G.E.T.
BIBLIOTECA UPV / EHU LIBURUTEGIA
Nº Registro 33062... Fecha 7-VII-03
Nº Entrada 36836... Dpto. BIQA...
Sig. T. 288



002163624

TESIAREN ZUZENDARIAREN ONESPENA AURKEZPENERAKO

IÑAKI MONDRAGON EGAÑA Doktore Jaunak,
GONZALO ASTARLOA AIERBE Doktoregai Jaunak INGENIARITZA
KIMIKOAREN ETA INGURUGIROARENA Sailean buruturiko : ERRESOL
MOTAKO ERRETXINA FENOLIKOEN ERAKETAREN ZINETIKA Doktorego -
Tesiaren Zuzendari gisa, aipatu Doktorego-Tesiaren aurkezpena baimentzen dut,
berorren defentsarako beharrezkoak diren baldintzak ditu eta.

Donostian, 1998ko urtarrilaren 21ean

TESIAREN ZUZENDARIA

Sinaturik: IÑAKI MONDRAGON EGAÑA



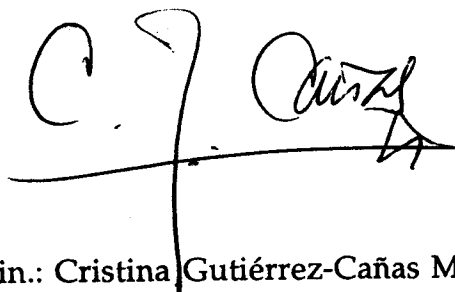
SAILAREN ADOSTASUNA

Sailak, 1998ko abenduaren 21ean eginiko bileran, jarraian aipaturiko izenburua duen Doktorego-Tesiaren irakurketa tramiterako onartzea erabaki da: ERRESOL MOTAKO ERRETXINA FENOLIKOEN ERAKETAREN ZINETIKA, IÑAKI MONDRAGON EGAÑA Doktore Jaunak zuzendua eta GONZALO ASTARLOA AIERBE Jaunak Sail honen aurrean aurkeztua.

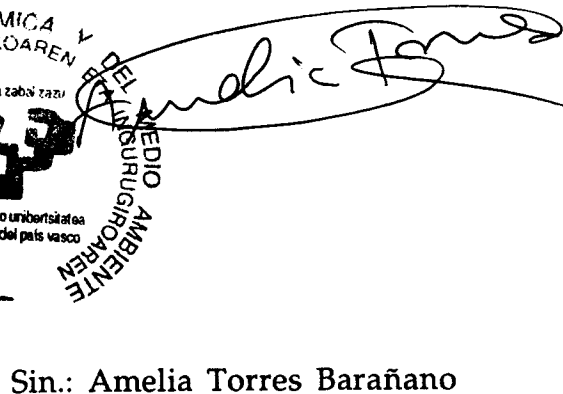
BILBOn, 1999ko urtarrilaren 8an

O.E. SAILAREN ZUZENDARIA

SAILAREN IDAZKARIA


Sin.: Cristina Gutiérrez-Cañas Mateo




Sin.: Amelia Torres Barañano

DOKTORE-GRADUAREN AKTA
DOCTOREGO-TESIAREN DEFENTSAREN AKTA

GONZALO ASTARLOA AIERBE DOKTOREGAI JAUNA TESIAREN
IZENBURUA: ERRESOL MOTAKO ERRETXINA FENOLIKOEN ERAKETAREN
ZINETIKA

Errektore Jaunak goian aipaturiko Doktorego-Tesia kalifikatzeko izendaturiko epaimahaiak, Akta hau izenpetzen duten partaideek datako egunean osatua, doktoregaiak defentsa egin eta formulatu zaizkion objekzioak entzun ondoren, _____ z kalifikazio hau eman du:



_____n, a ____ de _____ de 19__

Mahaiburua

Idazkaria,

Sin.: _____

Sin.: _____

1. Mahaikidea,

2. Mahaikidea,

3. Mahaikidea,

Sin.: _____

Sin.: _____

Sin.: _____

Doktoregaiak,

Sin.: GONZALO ASTARLOA AIERBE

Aitta ta amarentzat

Aurkibidea

	Aurkibidea	1
1. Atala	Sarrera	3
2. Atala	Katalizatzaile mota ezberdinen eragina	27
3. Atala	Formaldehido / fenola (F/P) erlazio molarraren eragina	51
4. Atala	pH eta katalizatzaile kantitatearen eragina	67
5. Atala	Kondentsazio tenperaturaren eragina	79
6. Atala	Modelizazioa	93
7. Atala	Ondorio orokorrak eta etorkizuneko ikerketa abiapuntuak	113
8. Atala	Eranskinak	119
	Laburpena / Resumen	143
	Argitalpenak	149
	Eskerrak	151

I. Atala

Sarrera

I.I. Sarrera

Erretxina fenolikoak merkaturatu ziren lehenengoetariko erretxina termoegonkorak dira. Beste plastiko motekin konparatuz propietate bereziak azaltzen dituzte, bero eta soinu isolatzaileak dira, egonkortasun termiko, kimiko eta dimensionalaz gain, propietate mekaniko onak dituzte. Ondorioz, industriako atal askotan dituzte aplikazioak, adibidez automobilgintzan, medikuntzan, garraioetan, moldeorako konposatuetan, osagai elektriko eta elektronikoetan, egurrekin eta zuntz mota ezberdinetako konpositeetan, etab.

Erretxina fenolikoak fenol bat eta aldehido baten (gehienetan formaldehidoa) nahasketa berotuz sortzen diren erreakzioen ondorio dira. Hasierako formaldehido / fenola (F/P) kontzentrazio erlazioa eta katalizatzaile motaren arabera (basikoa ala azidoa) bi familietan banatu daitezkeen aurrepolimeroak eratzen dira:

- erresolak: ingurune basikoan eta $F/P = 1-3$ arteko erlazioarekin sintetizatutako erretxinak dira. Baldintza hauetan sortutako aurrepolimeroa mono- edota polihidroximetilfenol motako konposatuez eratuta dago. Ondoren, berotasuna edota sustantzia azido ala basiko baten aplikazioz sendotutako polimero tridimentsional, disolbaezin eta urtuezin batean bihurtzen da.

- nobolakak: $F/P < 1$ eta ingurune azidopean sintetizatutako erretxinak dira. Eratzen diren produktuak erresolak baino pisu molekular bajuagoko eta adar gutxiagoko kate linealak dira. Sendotzeko, beharrezkoa duten formaldehidoa jarriko duen konposaturen bat (gehienetan hexametilentetramina, HMTA) gehitu behar zaie.

Tesi honetan, Bakelite Ibérica-k erretxina fenolikoengan egiten ari den ikerketa zabalaren lehenengo pausuetariko bat argitaratzen da; erresol motako erretxina fenolikoaren sintesian eragina duten parametroen ikertze lana azaltzen delarik. Historian zehar guztiz landu ez diren hutsuneak betetzeko edota aurkeztutako lanen emaitzak ziurtatzearen premia, aurrepolimeroaren eraketan kontrolatu behar diren parametro erabakiorrak aztertu dira: katalizatzaile mota, hasierako F/P erlazio molarra, pH-a eta katalizatzailearen kantitatea eta kondentsazio tenperatura. Lan honen atal bakoitzean parametro hauen eragina aztertzen da; aurrepolimeroak baldintza kontrolatuean

sintetizatu ziren, kasu bakoitzean aztertzeaz zegoen parametroa aldatuz. Erretxina hauen azterketarako teknika analitiko ezberdinak erabili dira. Kromatografia likidoz (HPLC) aurrepolimeroen konposatu ezberdinak banatu ziren eta ondoren karbonozko espektroskopia nuklear magnetikoaren (^{13}C NMR) bidez identifikatu. Azken teknika hau bukaerako aurrepolimeroei ere aplikatu zitzaizen sareatze maila eta kateen mota ezberdinak ikusteko asmoz. Fenol askearen kontzentrazioaren aldaketan oinarrituz, erretxina fenolikoaren bilakaera tenperatura ezberdinetan gordeta jarraitzeko gas kromatografia (GC) erabili da. Teknika esperimental guzti hauen zehaztasunak *3. eraskinean* azaltzen dira.

Horrela, lan honen bigarren atalean, erresolen aurrepolimeroen lehenengo konposatuen eraketan katalizatzaile mota ezberdinek duten eragina aztertzen dira. Lehen eta bigarren mailako metalen hidroxidoen ordezkari bezala sodio hidroxidoa (monobalentea) eta bario hidroxidoa (bibalentea), trietilamina eta trietanolamina amina erakoen artean eta zink azetatoa (azidoa izan arren) metaladunen artean aukeratu ziren. Hasierako pH = 8,0 (zink azetatoaren kasuan ezik), tenperatura 80°C eta F/P erlazioa finko mantendu ziren erretxina guztietan.

Hirugarren atalean, F/P erlazio molarraren aldaketa aztertu zen. Trietilaminaz katalizatutako eta baldintza berberetan (hasierako pH = 8,0 eta 80°C) sintetizatutako baina F/P 1,0 eta 2,6 artean zuten bost aurrepolimero azaltzen dira.

Formaldehido eta fenol nahasketaren hasierako egoerak baldintzatzen duen hasierako katalizatzaile kantitate eta pHaren eragina aztertzen da laugarren atalean. Gehitutako trietilaminaren kantitatearen arabera erretxinaren eraketaren zinetikak erakusten dituen aldaketak aztergai dira.

Bostgarren atalean, hasierako F/P = 1,8 finko mantenduz, trietilaminaz katalizatutako eta lau tenperatura ezberdinetan (60°C, 80°C, 95°C eta errefluxuan = 98-102°C) sintetizatutako erretxinak aztertzen dira.

1.2. Erreaktiboak

Ikertutako erresolen aurrepolimeroen sintesian fenola eta formaldehidozko ur disoluzioa (37 %) erabili dira. Bakelite Ibérica entpresan erretxinak egiteko erabiltzen diren berberak. Ondoren erreaktibo hauen zehaztasun batzu aurkezten dira:

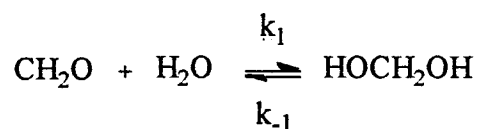
Fenola (pisu molekularra, MW = 94,1; urtze puntua, MP = 40,9°C; lurruntze puntua, BP = 181,8°C; $pK_a(25\text{ }^\circ\text{C}) = 10,00$)⁽¹⁾

Fenolek, hidroxilo taldea nukleo aromatikoari lotuta duten konposatu aromatikoaren familia bat osatzen dute. Beste alkoholak ez bezala, azido ahulak dira eta sodio hidroxidozko ur disoluziotan errez disolbatzen diren arren, disolbaezinak bihurtzen dira sodio karbonatotan. Fenol gehienak, alkilfenol batzu ezik, solido koloregabeak dira. Fenola disolbatzaile organikoen nahiko disolbatzen da, baina ez da oso disolbagarria hidrokarbono alifatikotan⁽¹⁾.

Erabilitako fenolaren purutasun maila 99 %-koa izan da. Formaldehidoarekin nahastu aurretik fenola urtu egiten zen egoera likidoan nahasketa hobea lortzeko.

Formaldehidoa (37 % ur disoluzioa)

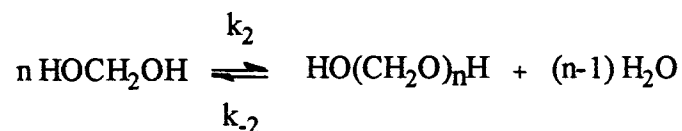
Formaldehidoa gas narritagarri, garratz eta garden bat da. Ur disoluzioan polimetilenglikola eta bere oligomeroen nahasketa bat bezala existitzen da, formaldehidoaren molekularren ($\text{CH}_2 = \text{O}$) kontzentrazioa 0,01 % baino txikiagoa delarik.



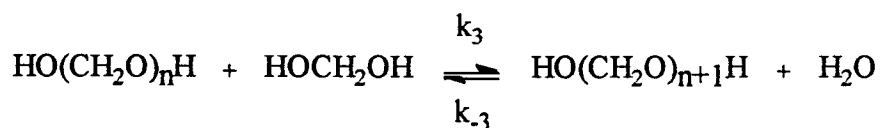
Metilenglikolaren deshidratazioaren oreka konstantea 10^{-4} eta $30 \cdot 10^{-4}$ arteko balioa du 0°C eta 64°C tarteko tenperatura eta pH = 3-an.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(\text{CH}_2\text{O})_{\text{aq}} (\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}}{(\text{HOCH}_2\text{OH})_{\text{aq}}}$$

Bestalde, metilenglikola bere oligomeroekin orekan azaltzen da disoluzioan:



$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$



$$K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$

Oreka konstanteak esperimentalki⁽²⁾ kalkulatu ziren: $K_2 = 0,33$ eta $K_3 = 0,21$.

Polioximetilenglikolak metilenglikolaren kondentsazioaren bitartez eratzen dira. Orokorrean, n-ren balioa 1 eta 7 tartean izaten da, disoluzioaren tenperatura, formaldehidoaren kontzentrazioa eta egonkortzailearen arabera⁽³⁾. Pisu molekular altuagoen eraketa gertatzen denaren susmorik ez dago⁽⁴⁾. Giro tenperaturan formalina disoluzioak 5 % inguruko metilenglikola baino gehiago ez du izaten⁽⁴⁾. Metilenglikolaren adizioaz gain pisu molekular altuagoko polimeroak ere fenolera adizionatzen dira konposatu hemiformalak eratuz⁽⁴⁻⁶⁾.

Formaldehidoaren ur disoluzioaren egonkortasuna lortzeko metanola gehitzen zaio. Metanolak formalina disoluzioak bi eratan egonkortzen ditu: alde batetik, dagokien glikolak baino disolbagarriagoak diren hemiazetal motako kateak eratzen dira, hauspeaketa ekidituz;



eta bestetik, depolimerizazioa bultzatuz, hau da polioximetilenglikol kate luzeak zatituz⁽³⁾.



Uretan disolbagarriak diren hemiazetalen eraketak, pisu molekular bajuko polioximetilenglikolen kontzentrazioa gutxitzen du, orekak azken konposatu hauen sortzearen norabidean bideratuz, hots, depolimerizazioa errezatuz.

pH alkalinoetan, Cannizzaro erreakzioa jarraituz, formaldehidoa, bera eta basearen kontzentrazioen arabera, azido formiko eta metanoletan edota hidrogeno eta azido formikotan deskonposatzen da^(7,8). Ondoren azido formikoa karbonato eta bikarbonato ioietan deskonposatzen da⁽⁷⁾. Formaldehido disoluzioek azido formikozko aztarnak (~0,05 %) dituzte⁽¹⁾.



1.3. Katalizatzaileak

Fenola / formaldehido nahasketen pH-a finkatzeko katalizatzaile mota ezberdinak erabili dira tesi honen zehar. Kasu bakoitzean, katalizatzailearen ezaugarrien arabera, egoera ezberdinetan gehitu dira sustantzia hauek. Horrela, hidroxidoei dagokienez sodio hidroxidoa uretan disolbatu zen 50 % ur disoluzioa eratuz, eta bario hidroxidoa zortzihidrato erako solido egoeran gehitu zen ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Bestalde, zink azetato katalizatzaile azidoa bihidrato

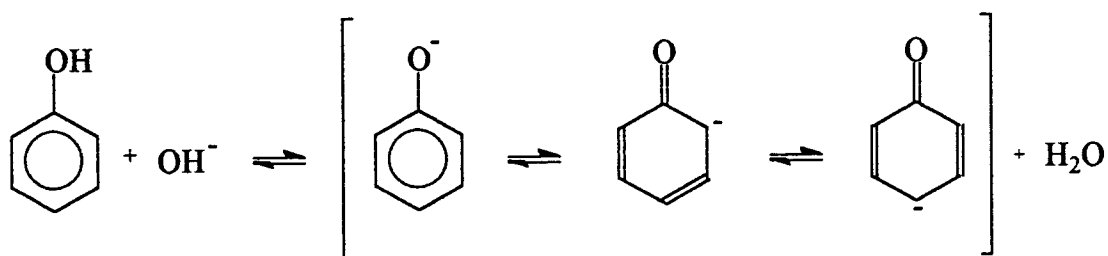
erako solido egoeran erabili zen $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Amina motako katalizatzaileak egoera likidoan gehitu ziren, trietanolaminaren purutasuna 85 %-koa zen bitartean trietilaminak 99 %-koa zuen.

Aurrepolimeroen sintesian gehitutako katalizatzaile kontzentrazioa fenol molekiko $4 \cdot 10^{-3}$ eta $4 \cdot 10^{-2}$ mol tartean izan zen nahasketa bakoitzaren ezaugarri berezien arabera.

1.4. Erreakzioak

Hasierako formaldehido / fenol erlazio molar eta katalizatzaile motaren arabera erresol edo nobolaka motako erretxina fenolikoak sintetiza daitezkeela esan da lehenago. Lan honetan ingurune basikoan eratutako aurrepolimeroen jarraipena egin da, beraien sintesiaren zehar garrantzitsuak ziren ezaugarriak aztertuz. Beraz, erresolen aurrepolimeroen eraketan gertatzen diren erreakzioak soilik azaltzen dira ondoren.

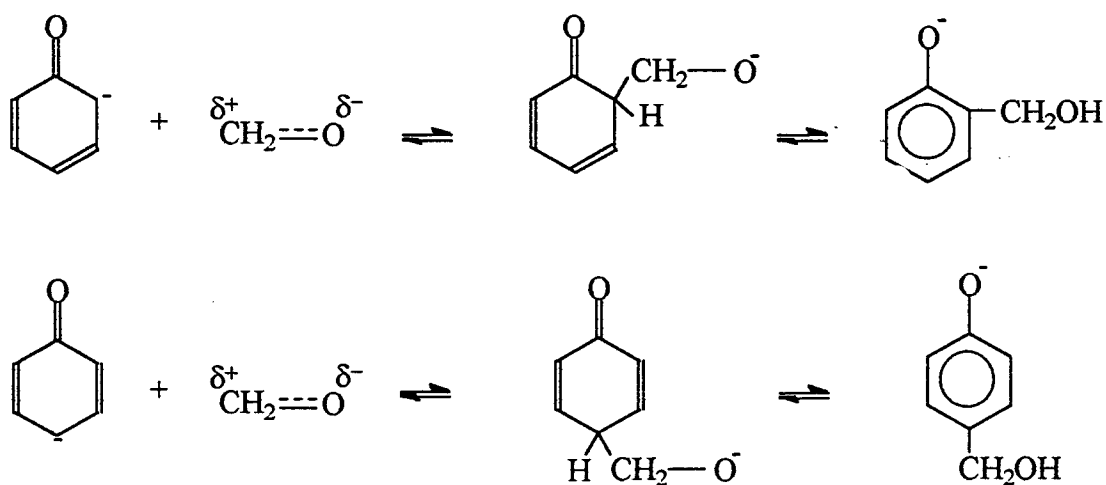
- Adiziozko erreakzioak:



1.1. Irudia. Fenolato ioien eraketaren erreakziobidea.

Katalisi basikoan eta hidroxilo taldeen presentzian fenolak OH taldeko protoia galdu egiten du ioi fenolatoa eratuz. Ioi honen forma erresonanteak, 1.1. irudian ikusten den bezala, orekan mantentzen dira eta bitartekari bezala parte hartzen dute hurrengo erreakzioan, hots formaldehidoaren adizioan (1.2. irudia). Formaldehidoaren adizioa eraztun fenolikoko *orto* eta *para* posizioetan gertatzen da, baldintza hauen menpean ez da *meta* posizioetan hidroxialkilaziorik gertatzen. Forma kinoidalak protoiaren desplazamenduz

egonkortzen dira. Karga negatiboa *para* posizioan duen forma kinoidala *orto* posizioan duena baino egonkorragoa dela frogatua izan da⁽¹⁾. Formaldehidoaren adizio erreakzioen ondorioz sortzen diren lehen produktuak **1.2. irudiko** hidroximetilfenolak (2-HMP eta 4-HMP) dira. Konposatu hauek erreakziobide berdina jarraituz bigarren eta hirugarren formaldehidozko adizioetan parte hartzen dute, dihidroximetilfenolak (2,4-DHMP eta 2,6-DHMP) eta trihidroximetilfenola (2,4,6-THMP) eratuz. **1.3. irudian** formaldehidoaren adizioaren ondorioz sortzen diren produktuak azaltzen dira.



1.2. irudia. Fenolato ioiengan formaldehidoaren adizio erreakziobidea.

Fenolato eta metilenglikolaren arteko erreakzioan, azkenak zer nolako forma hartzen duen argi ez egon arren⁽⁹⁾, ikertzaile batzuek⁽¹⁰⁻¹²⁾ metilenglikolaren parte hartze zuzena onartzen duten bitartean beste batzuek ez dute formaldehidoaren itxura zehazten^(7,13,14). Ur disoluzioan espezie nagusia metilenglikola dela frogatu zen. CH₂=O-ren kontzentrazioa argitaratu diren erreakzioen abiadura konstanteak azaltzeko kontzentrazio bajuegia da. Horrela, ur disoluzioan formaldehidoaren erreaktibitatea azaltzeko bi oreka proposatu ziren⁽¹⁾:

- lehenengoan, metilenglikolaren espezie disoziatu eta kargatua sortzen dela proposatzen da.

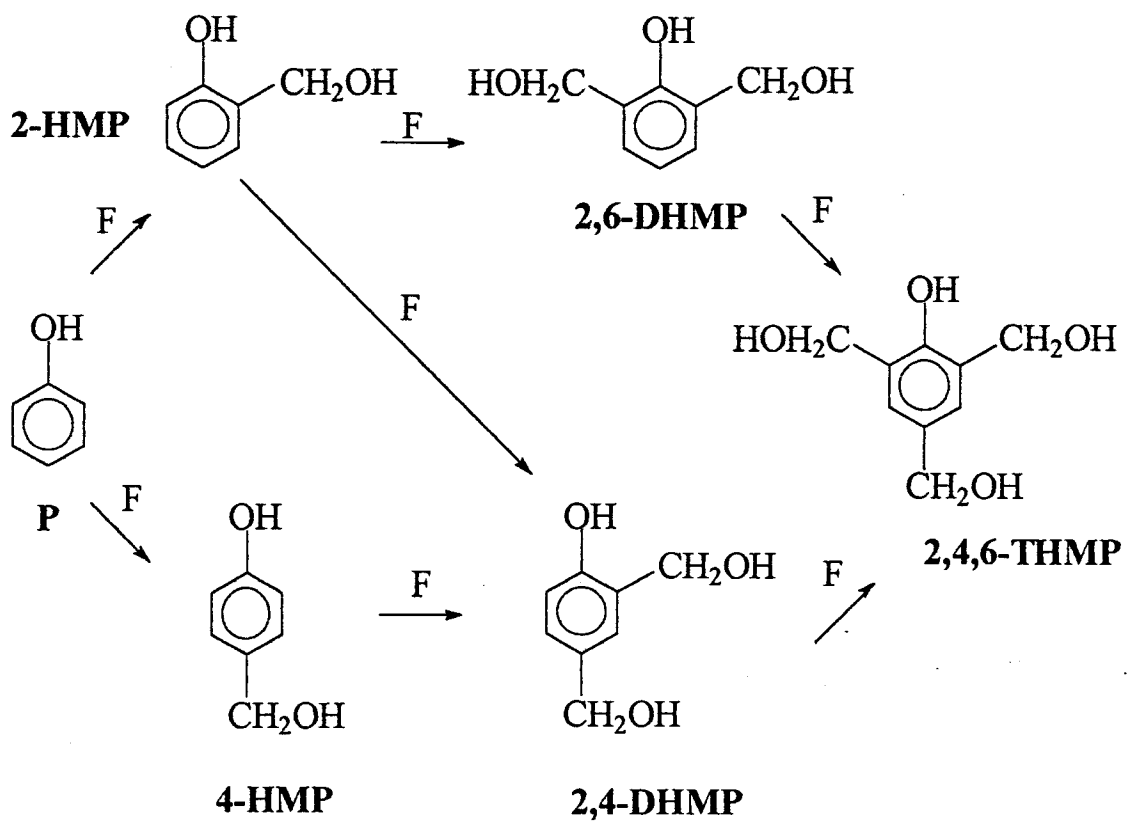


- bigarren kasuan, deshidratazioz formaldehido molekularren espezie ionizatua sortzean oinarritzen da.

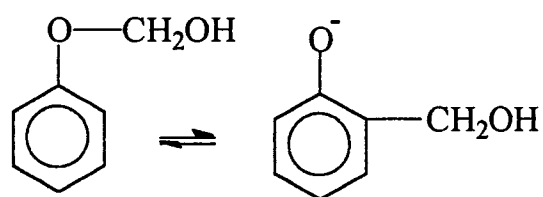


Formaldehidoaren adizioa ingurune urtsuan azaltzeko beste erreakziobide batzu proposatuak izan dira. Fenolaren hemiformalen eraketan oinarritzen da erreakziobide hau. Hemiformal hau hidroximetilfenolatoan bihurtzen da **1.4. irudian** ikusten den bezala. Erreakziobide hau ez litzateke posible izango talde fenolikoa eterifikatuta balego. Dena dela, bide hau ez da guztiz zuzena baldintza basikotan tartekari bezala fenolato ioi nukleofiloek betezen duten papera aski garrantzitsua bait da.

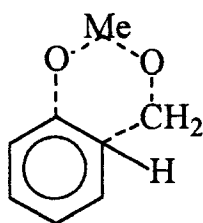
Emaitza esperimental askok adizio erreakzioen tartekarien itxura **1.2. irudian** ikus daitekena baino nahasiagoa dela azaltzen dute. Katalizatzailearen arabera formaldehidoaren adizioa *orto* ala *para* posizioetaruntz bideratzen da⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. *Orto / para* erlazioa 1,1-tik (pH = 8,7) 0,38-ra (pH = 13,0) aldatu daiteke. Lehen eta bigarren mailako metalen hidroxidoek, pH ertainetan, formaldehidoaren adizioa *orto* posizioeruntz bideratzen dute ondoko segidaren arabera: K < Na < Li < Ba < Sr < Ca < Mg. Ondorengo beste ikerketa batzuek⁽¹⁷⁾ antzerako ondorioak atera zituzten, *orto*-runtz adizioa Ba(OH)₂ > NaOH > Na₂CO₃ ordenean erretzen dela frogatuz. Bestalde, King et al.-ek⁽¹⁸⁾ sodio hidroxido eta trietilamina katalizatzaileek ez dutela eraginik *orto / para* erlazioan adierazi zuten NMR eta GPC teknikak erabiliz. Trantsizio metalen hidroxidoek ere *orto* zuzentzaileak dira. Gero eta katioiaren kelatoa eratzeko ahalmena altuagoa izan adizioa *orto* posizioetan errezago gertatzen da. Peer-ek^(15,16) Fe, Cu, Cr, Ni, Co, Mn eta Zn ioien zuzentze efektua kelato erako tartekari baten eraketaren bidez azaltzen du (**1.5. irudia**). Azido borikoak ere *orto* zuzentze efektu altua du.



1.3. irudia. Adiziozko erreakzioen produktuak.

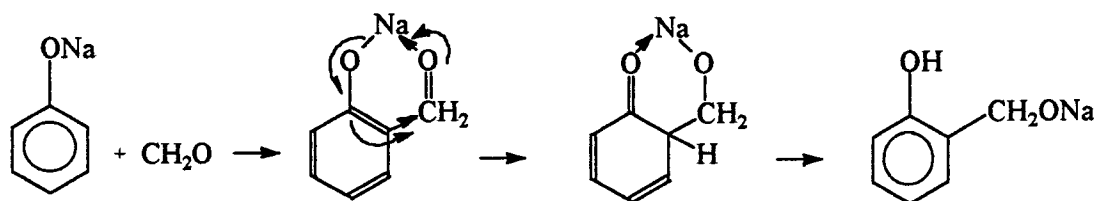


1.4. irudia. Hemiformalek bideratutako erreakziobidea.



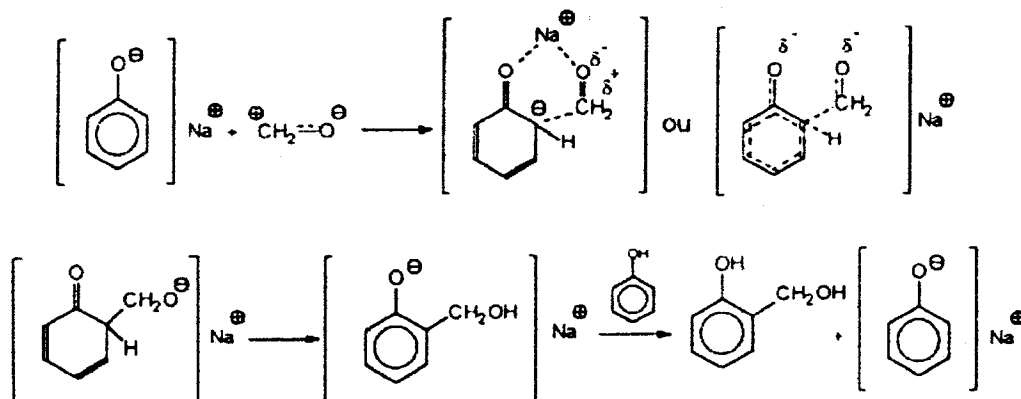
1.5. irudia. Kelato erako tartekaria.

Bestalde, Price-k⁽¹⁹⁾ sodio katioiaren presentzian fenolak, katioiak eta formaldehidoak sortzen duten kelatoaren bidez ematen dela adizioa proposatu zuten (1.6. irudia). Erreakziobide honek 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) eraketa azaltzen du soilik, eta ez 4-hidroximetilfenolarena (4-HMP). Ondoren, De Jong eta De Jong-ek⁽²⁰⁾, Peer-ek⁽¹⁵⁾ eta Grenier-Loustalot-ek⁽²¹⁾ gaurko egunetan, eskema berbera jarraituz 1.7. irudian azaltzen den adizioaren beste erreakziobide bat proposatu zuten.



1.6. irudia. Sodio katioiak eratzen duen kelato erako tartekariaren erreakziobidea.

Erreakziobide guzti hauean katalizatzailearen katioiak garrantzi nabarmena duela ikus daiteke. Formaldehidoaren adizioa *orto* posizioan katalizatzaile motaren eraginpean dago, katioien tamaina eta kargaren arabera lortzen da adizioa eraztun fenolikoko posizio hauean⁽¹⁷⁾. Kelato erako tartekariaren presentzia adizioa *orto*-n gertatzeko bidea dela dirudi, baina adizioa *para* posizioan gertatzeko 1.2. irudiko fenolato ioien eraketa beharrezkoa da.

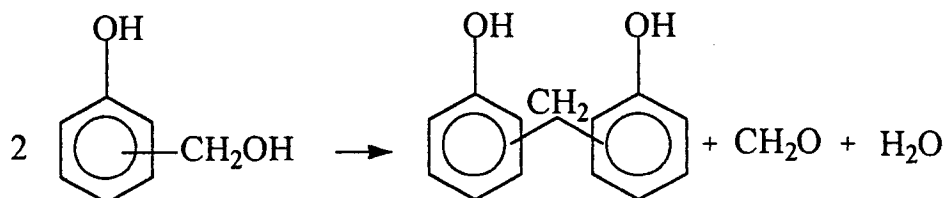


1.7. irudia. De Jong eta De Jonge-k⁽²⁰⁾, Peer-ek⁽¹⁵⁾ eta Grenier-Loustalot-ek⁽²¹⁾ proposatutako erreakziobidea.

- Kondentsaziozko erreakzioak:

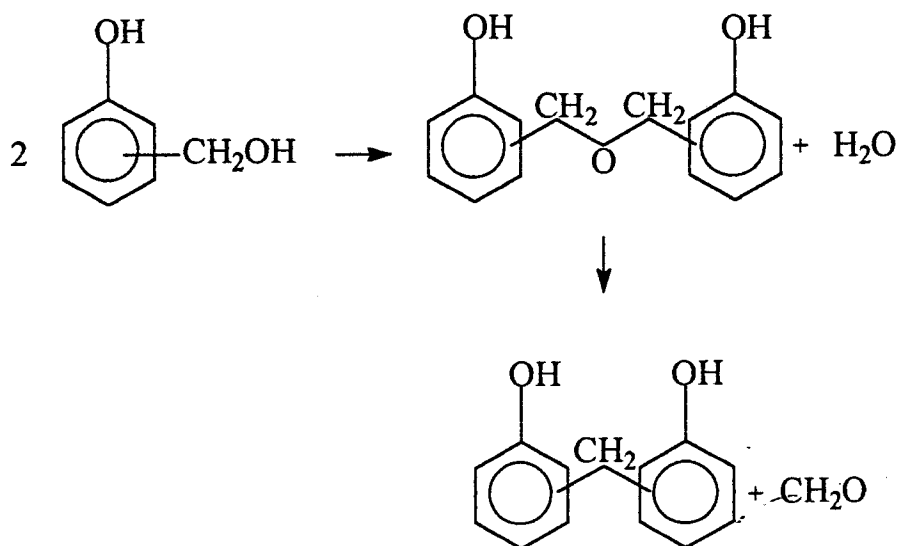
Formaldehidoaren adiziozko erreakzioez gain, hidroximetilfenolen artean edota hidroximetilfenol eta fenolaren artean erreakzio baldintza arruntetan, 60-100°C, kondentsazio erreakzioak gertatzen dira aurrepolimeroaren eraketa sortaraziz. 60°C azpitik eta pH altuetan kondentsazio erreakzioak arbuigarriak dira⁽¹⁾. Hidroximetilfenolen artean gertatzen diren kondentsaziozko erreakzioak azaltzeko hiru erreakziobide proposatu ziren^(1,12-14,22,23).

a) bi hidroximetilo taldeen arteko erreakzioa metano erako zubiak eratzeko. Formaldehidoa eta ura askatzen dira albo produktu bezala



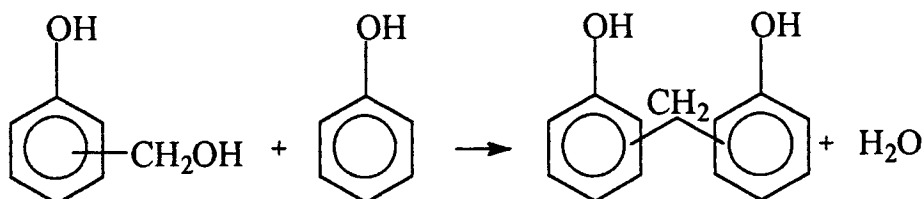
1.8. irudia. Metileno loturen eraketa hidroximetilo taldeen arteko kondentsazio erreakzioz.

- b) bi hidroximetilo taldeen arteko erreakzioa eter erako zubiak eratzeko. Ondoren eter zubiak metileno zubietan bihurtzen dira formaldehidoa askatuz (1.9. irudia).



1.9. irudia. Eter loturen eraketa eta ondorengo metileno zubietara eraldaketa hidroximetilo taldeeen arteko kondentsazio erreakzioz.

- d) Hidroximetilo talde baten eta beste eraztun fenolikoko hidrogeno baten arteko erreakzioa metileno zubiak eratzeko (1.10. irudia).



1.10. irudia. Metileno loturen eraketa hidroximetilo talde baten eta eraztun fenolikoko posizio aske baten arteko kondentsazio erreakzioz.

Baldintza basiko sendoetan difenilmetanoen eraketa da nagusi (a), dibenzileterren eraketa (b) oso ahula delarik^(7,24-26). Ordea, erresolen sendotze baldintza arruntenpean, 130°C-rainoko temperatura eta pH neutro ala azido ahula, eter zubien eraketa oso garrantzitsua bihurtzen da. Ikertzaile batzuek⁽¹⁾ 130-150°C temperatura tartean gehien bat metileno zubiak eratzten direla diote,

eta beste batzuek⁽¹⁷⁾ 160°C-tan eter zubiak ezegonkortu eta metileno loturetan bihurtzen direla frogatu zuten. Dena dela, 180°C baino temperatura altuagoetan metileno zubien proportzioa gutxitzen hasten da deskonposaketa termiko eta oxidazio erreakzioengatik.

Kondentsazio erreakzioen ondoren erreakzionatu gabe gelditzen diren hidroximetilo talde gehienak eraztun fenolikoko *orto* posizioetan ageri dira *para* posizioaren erreaktibotasun altuagoagatik⁽⁷⁾. Dena dela, metileno eta eter erako zubien, eta hidroximetilo taldeeen posizio eta proportzioak hasierako formaldehido / fenola erlazio molarra, pH-a, katalizatzailea eta temperatura bezalako sintesiko parametroen menpe daude⁽²⁷⁾.

Yeddanapalli *et al.*-ek⁽²⁸⁾ bi hidroximetilfenol (HMP) arteko kondentsazioa, HMP bat eta fenolaren artekoa baino azkarrago burutzen dela frogatu zuten. Hidroximetilo taldeak kondentsazio erreakzioengan aktibatze efektu nabarmena du.

Eratzen diren eter zubien eta metileno zubien arteko erlazioa parte hartzen duten hidroximetilfenolen egituraren eta erreakzio baldintzen eraginpean dago.

1.5. Aminaz katalizatutako erresolak

Amoniako katalizatutako erresolek beste guztiengandik pisu molekular altuagoan eta azaltzen duten kolore horixkan bereizten dira. Kolore hau, zeina hexametilentetraminaz (HMTA) sendotutako nobolaken ezaugarri ere den, azometino (CH = N) taldearen ondorio da. Aurrepolimero hauek amina primarioak, amina sekundarioak eta benzoxazina motako egiturak eratzen dituzte⁽²⁹⁻³¹⁾. Pizzi *et al.*-ek⁽³²⁾ formiamida azkartzaile bezala erabiltzerakoan, beronen disoziazioaren ondorioz eratutako amoniakoak eraztun fenolikoetako hidroximetilo taldeekin elkartu eta amina primario eta sekundarioak sortzen dituela, eraztunak elkarlotuz, frogatu zuten.

Sojka-k⁽³³⁾ HMTA eta fenolaren arteko erreakzioak aztertuz, hasiera batean HMTAren kontzentrazioaren guxitze azkarra eta benzilaminen eraketa ikusi zituen. Amina hauek gehien bat sekundarioak ziren, zenbait tertziarioekin eta primario oso gutxirekin. Aminaren ordezkatzeko erreakziobidea ia erabat *orto*

posizioetan gertatzen da eta benzoxazinek tartekari bezala jokatzeko dutela dirudi.

Fenolak, aldehido eta aminen arteko erreakzioa Mannich erreakzioa bezala ezagutzen den aminoalkilazio erreakzioa dela kontsidera daiteke⁽¹⁾.

Zinetikoki, amoniakoz katalizatutako erresolak lehen mailako erreakzioak jarraitzen dituzten eratze prozesuak dira.

Amoniakoz katalizatutako erresolen pisu molekularren banaketa beste erresolengandik oso desberdina da. Amina tertziarioek sodio hidroxidoz katalizatutako erresolen egitura antzerako, baina *orto* posizioan ordezkaketa altuagoa duten aurrepolimeroak eratzen dituzte⁽¹⁾. King *et al.*-ek⁽¹⁸⁾ trietilaminaz eta sodio hidroxidoz katalizatutako eta baldintza berberetan sintetizatutako erresolak konparatu zituzten. Trietilaminaren erresolek sodio hidroxidodunen erresolek baino eter motako zubi gehiago zituzten, hots sendotze prozesuan bi-erreakziobide bereizten zituzten katalizatzailearen arabera.

1.6. Erreakzio zinetikak

Konposatu alkalinoz katalizatutako erretxina fenolikoen zinetikak lantalde anitzen aztergai izan dira^(2,14,15,20,34-37). Orokorrean, bigarren mailako erreakzioak gertatzen direla ondorioztatu zen, amoniakoarekin ezik, zeinak lehen mailako erreakzioa jarraitzen duen. Erreakzio abiadura azaltzen duen espresioa ondokoa da:

$$\text{Erreakzio abiadura} = k [P^-] [\text{metilenglikola}]$$

non, k abiadura konstantea, $[P^-]$ fenolato ioien kontzentrazioa eta $[\text{metilenglikola}]$ metilenglikolaren kontzentrazioa diren.

Adiziozko lehen konposatuen eraketari buruzko argitaratutako datuak ugariak dira^(1,11,14,34,35,38,39). Lantalde bakoitzak erabilitako lan baldintza ezberdinen ondorioz (tenperatura, katalizatzaile mota eta kantitatea, F/P, disolbatzaileen polaritatea, etab.) konstante zinetikoen balioak ere aldakorrak dira. **1.1 Taulan** abiadura konstanteen balioak aztertu daitezke.

Hidroximetilfenolen eraketaren abiadura pH-aren eraginpean dago pH = 5-tik gora. Amina tertziario eta amonio hidroxido kuaternarioek sodio hidroxidoarekin konpara daitezkeen aktibitatea dituzten bitartean, mono- eta dietilamina edo amoniakoa basikotasun ahulagoarengatik katalizatzaile eskasagoak dira.

Eraztun fenolikoaren *para* posizioak *orto*-k baino formaldehidoarekiko afinitate altuagoa azaltzen du. Dena dela, 2-HMP gehiago sortzen da *para* bakoitzeko bi *orto* posizio bait daude^(34,35,38).

Abiadura konstanteak ordezkapenaren mailarekin handitzen dira hidroximetilo talde bat *para* posizioan dagoenean ezik. Ondorengo ikerketek⁽¹¹⁾, Freeman *et al.*-ek⁽³⁴⁾ ziotenaren aurka, hidroximetilo taldearen presentziak *para* posizioan ez duela efektu handirik beste posizioengan zioten eta bai oster, ordezkapena *orto* posizioetan gertatzen denean, eratzen diren hidrogeno zubi intramolekularren ondorioz.

Difenilmetano (DPM) motako konposatuenganako formaldehidoaren adizioa Francis *et al.*-ek aztertu zuten⁽⁴⁰⁾. Erreaktiboen *orto,para*-DPM-a da, *para,para*-DPM eta *orto,orto*-DPM-en aurretik. Azken honen erreaktibotasun bajaran arrazoi nagusia era ionizatuan eratzen duen kelatoan dago. Alkali kontzentrazio bajeetan DPM-enganako formaldehidoaren adizioen abiadura konstantea hidroximetilfenolen kondentsazioen konstanteen maila berberekoak diren bitartean, alkali kontzentrazio altuagoetan adizioa igo egiten da eta kondentsazioa ahuldu⁽¹⁾.

Bestalde, abiadura konstanteengan hasierako baldintzen aldaketek duten eragina ere aztertua izan da. Grenier-Loustalot *et al.*-ek⁽¹⁴⁾ hasierako formaldehido / fenola erlazio molarraren (F/P) eragina aztertu zuten eta prozesua formaldehidoaren kontzentrazioa handitzean azkartu egiten dela ondorioztatu zuten. Kondentsazio eta adizio erreakzioen abiaduren arteko erlazioa pH, F/P eta tenperatuararen menpe dago. pH basikoetan adizioa kondentsazioa baino azkarragoa da⁽⁴¹⁾. Konposatu erduekin egindako ikerketetan hidroximetilfenolen arteko kondentsazioa, fenolarekin erreakzioa baino bost-hamar aldiz azkarragoak izatera heltzen direla frogatu zen^(27,35,39).

1.1. Taula. Adizio erreakzioen abiadura konstante erlatiboak. Adizioa *orton* unitate bezala hartu zen

Abiadura konstanteak	Erreaktiboa → Produktua	Freeman eta	Zsavitsas eta	Eapen eta
		Lewis ⁽³⁴⁾	Beaulieu ⁽³⁸⁾	Yeddanapalli ⁽³⁹⁾
k ₁	P → 2-HMP	1,00	1,00	1,00
k ₂	P → 4-HMP	1,18	1,09	1,46
k ₃	2-HMP → 2,6-DHMP	1,66	1,98	1,75
k ₄	2-HMP → 2,4-DHMP	1,39	1,80	3,05
k ₅	4-HMP → 2,4-DHMP	0,71	0,79	0,85
k ₆	2,4-DHMP → 2,4,6-THMP	1,73	1,67	2,04
k ₇	2,6-DHMP → 2,4,6-THMP	7,94	3,33	4,36
k _{1/2}		1,70	1,83	
Lan baldintzak				
Tenperatura (°C)		30	30	30
[P] (mol / l)		1,8	4,71	
[F] (mol / l)		5,94	9,189	
[Na ⁺] (mol / l)		1,80	9,369·10 ⁻²	
pH		12	8,2	8,2

Sebenik *et al.*-ek⁽⁴²⁾ sodio hidroxidoaren kontzentrazioak $F/P = 1$ erlaziodun erresolen aktibazio energiengan duen eragina ikertu zuten. Aktibazio energiak, bai adizio erreakzioentzako eta bai kondentsazio erreakzioentzako, txikitu egiten ziren katalizatzaile kantitatea handitzean. Kondentsazio erreakzioen abiadura konstanteak eta aktibazio energiak adizio erreakzioenak baino bajuagoak zirela azaldu zuten.

Katalizatzaile alkalino ezberdinen eragina aurrepolimeroen eraketaren zinetikan aztertua izan da literaturan⁽²¹⁾. Katioi mono- eta bivalenteen hidroxidoen arteko konparaketan, katioiaren karga eta erradioak aurrepolimeroaren eraketaren zinetikan eragiten duela frogatua gelditu zen.

Kondentsazio erreakzioekiko hidroximetilo talde batek efektu aktibatzailea du, eta gainera talde hau *para* posizioan badago *orto*-n baino errektiboagoa izango da, azken posizio honetako hidroximetilo taldeak fenolaren hidroxiloarekin eratu dezakeen hidrogeno zubien edota arazo esterikoen ondorioz.

Francis eta Yeddanapalli-k⁽³⁹⁾ katalizatzaile kontzentrazio bajeetan eraztunetako posizio askeen kondentsazioarekiko erreaktibotasunen maila ikertu zuten.

Bestalde, bi eraztunen arteko metileno loturak eratzeko erreakzioak orden hau jarraitzen du: *para,para* > *orto,para* > *orto,orto*⁽³⁶⁾.

Gaur egun, erretxina fenoliken azterketan, teknika analitikoek berrikuntzen ondorioz aurrera pausuak garrantzitsuak dira ematen. Analisi kuantitatibo zehatzagoez gain, erretxinen konposatuen eta eraketa prozesuen analisi kualitatiboetan hobekuntzak lortzen ari dira^(6,32,43-47). Ondorioz, erretxina fenoliken aplikazioen eremua zabaltzen ari da etengabe, batez ere erretxina eta beste material (egurra, zuntzak, polimeroak, etab.) batzuen konbinaketetatik eratzen diren materiale konposatuen arloan.^(13,48-50)

Errepaso bibliografiko bat eginez hasierako baldintza anitzen eragina erresolen aurrepolimeroen eta ondorengo sendotze erreakzioen erreakziobide eta zinetikan ikertuak izan direla ikusten da. Dena dela, horrenbeste erreakzio ezberdinez osatutako eta horrenbeste parametroen eragina jasaten duen eratze prozesuak ematen du ikertzen jarraituz gero, argitaratutako lanak osatu eta hutsuneak betetzeko. Beraz, tesi honen zehar hasierako sintesi parametroen eragina eraketa prozesuaren erreakziobide eta zinetikarengan duten eraginaren ikerlana aurkezten da.

1.7. Erreferentziak

1. Knop A. eta Pilato L. A., 'Phenolic Resins', Springer-Verlag, Berlin, 1985.
2. Larroque S., 'Mécanismes et cinétiques de polymérisation de systèmes phenol / formaldéhyde. Etudes spectroscopiques et chromatographiques', Ph. D. Tesia. Université de Pau et des Pays de L'Adour, 1994.
3. Dankelman W. eta Daemen J. M. H., *Anal.Chem.*, **48**, 401 (1976).
4. Pethrick R. A. eta Thomson B., *Br. Polym. J.*, **18**, 380 (1986).
5. Méchin B., Hanton D., Le Goff J. eta Tanneur J. P., *Eur. Polym. J.*, **20**, 333 (1984).
6. Fisher T. H., Chao P., Upton C. G. eta Day A. J., *Magn. Reson. Chem.*, **33**, 717 (1995).
7. Kim M. G., Wu Y. eta Amos L. W., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3275 (1997).
8. Ashby E. C., Doctorovich F., Liotta C. L., Neumann H. M., Barefield E. K., Konda A., Zhang K., Hurley J. eta Siemer D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1171 (1993).
9. Zavitsas A. A. eta Beaulieu R. D., *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings and Plastic Preprints*, **27**, 100, (1967).
10. Drumm M. F. eta Le Blanc J. R., *Kinetic Mech. Polymers*, **3**, 1957 (1972).
11. Zavitsas A. A., Beaulieu R. D. eta Leblanc J. R., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, 2541 (1968).
12. Christiansen A. W. eta Gollob L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2279 (1985).
13. Kenny J. M., Pisaniello G., Farina F. eta Puzziello S., *Thermochim. Acta*, **269/270**, 201 (1995).

14. Grenier-Loustalot M. F., Larroque S., Grenier P., Leca J. P. eta Bedel D., *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
15. Peer H. G., *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 851 (1959).
16. Peer H. G., *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 825 (1960).
17. So S. eta Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205 (1990).
18. King P. W., Mitchell R. H. eta Westwood A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1117 (1974).
19. Price C. C., 'Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds', Interscience Publishers, New York, 1946.
20. De Jong J. I. eta De Jonge J., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 497 (1953).
21. Grenier-Loustalot M. F., Larroque S., Grande D., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **37**, 1363 (1996).
22. R. T. Jones, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1801 (1983).
23. So S. eta Rudin A., *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **23**, 403 (1985).
24. Woodbrey J. C., Higginbottom H. P. eta Culbertson H. M., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **3**, 1079 (1965).
25. Werstler D. D., *Polymer*, **27**, 750 (1986).
26. Méchin B., Hanton D., Le Goff J. eta Tanneur J. P., *Eur. Polym. J.*, **22**, 115 (1986).
27. Chuang I. S. eta Maciel G. E., *Macromolecules*, **24**, 1025 (1991).
28. Yeddanapalli L. M. eta Francis D. J., *Makromol Chem.*, **55**, 74 (1962).
29. Kopf P. W. eta Wagner E. R., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.* **11**, 939 (1973).
30. Zinke A. eta Hanus F., *Monatsh. Chem.*, **78**, 311 (1948).
31. Hultsch K., *Chem. Ber.*, **82**, 16 (1949).

32. Pizzi A., Garcia R. eta Wang S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 255 (1997).
33. Sojka S. A., Wolfe R. A. eta Guenther G. D., *Macromolecules*, **14**, 1539 (1981).
34. Freeman J. H. eta Lewis C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2080 (1954).
35. Yeddanapalli L. M. eta Eapen K. C., *Makromol Chem.*, **119**, 4 (1968).
36. Pal P. K., Kumar A. eta Gupta S. K., *Polymer*, **22**, 1699 (1981).
37. Pal P. K., Kumar A. eta Gupta S. K., *Br. Polym. J.*, **12**, 121 (1980).
38. Zavitsas A. A., *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings and Plastic Preprints*, **26**, 93, (1966).
39. Francis D. J. eta Yeddanapalli L. M., *Makromol Chem.*, **125** 119 (1969).
40. Francis D. J. eta Yeddanapalli L. M., *Makromol Chem.*, **119**, 17 (1968).
41. Moragues J., 'Analyse, étude cinétique et transformations structurales de résoles. Relations structures-propriétés', Ph. D. Tesia. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994.
42. Sebenik A., Vizovisek I. eta Lapanje S., *Eur. Polym. J.*, **10**, 273 (1974).
43. Luuko P., Alvila L., Holopainen T., Rainio J. eta Pakkanen T. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1805 (1998).
44. Holopainen T., Alvila L., Rainio J. eta Pakkanen T. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2175 (1998).
45. Darby S. P., Landrum D. B. Eta Coleman H. W., *J. Thermophys. Heat Trans.*, **12**, 520 (1998).
46. Balcerowiak W., Hetper J., Kaledkowski B. eta Gryta M., *Thermochim. Acta*, **320**, 209 (1998).
47. Shipp D. A. eta Solomon D. H., *Polymer*, **38**, 4229 (1997).
48. Böttcher A. eta Pilato L. A., *SAMPE J.*, **33**, 35 (1997).

49. Schmidt R. G. eta Frazier C. E., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **18**, 139 (1998).

50. Motawie A. M. eta Sadek E. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1769 (1998).

2. Atala

Katalizatzaile mota ezberdinen eragina

Atal honetan aurkezten den lana ondorengo artikuluetan argitaratu da:

G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, J. L. Egiburu, M. Ormaetxea, and I. Mondragon,
'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC', *Polymer*, 39 (14), 3147-3153 (1998).

G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, M. D. Martin, and I. Mondragon,
'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. II. Barium hydroxide',
Polymer, 39 (15), 3467-3472 (1998).

G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, and I. Mondragon,
'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. III. Zinc acetate'
Polymer, prentsan.

2.1. Sarrera

Fenol/formaldehido motako erretxinak aplikazio industrial anitz dituzten polimero termoegonkorrak dira. Adibidez, bero eta soinu isolatzaile bezala erabiliak izateaz gain, egurrezko konposite, ordenagailu, moldeorako konposatu eta abarretan aplikatzen dira^(1,2). Aurrepolimeroaren formazio eta sendotze erreakzioekin erlazionatuta dauden faktore askok dute eragina erretxina fenolikoaren egitura polimeriko eta propietateengan: hasierako formaldehido / fenola erlazio molarra (F/P), katalizatzaile mota eta kantitatea, pH-a eta kondentsazio tenperatura^(1,3-10).

Fenola eta formaldehidoaren arteko erreakzioa ingurune basikoan bi erreakzio motetan oinarritzen da: alde batetik hidroximetilo taldeen adizioa fenolaren eraztuneko *orto* eta *para* posizio askeetan (ez da adiziorik *meta* posizioetan aurkitu); eta bestetik, hidroximetilo talde baten eta fenolaren eraztuneko posizio askeen arteko kondentsazio erreakzioa metileno erako zubiak (-CH₂-) sortzeko, edota bi hidroximetilo taldeen arteko kondentsazioa metileno eter zubiak (-CH₂-O-CH₂-) emateko. Kondentsazio erreakzio hauen ondorioz ura eta formaldehidoa askatzen dira alboproduktu bezala.

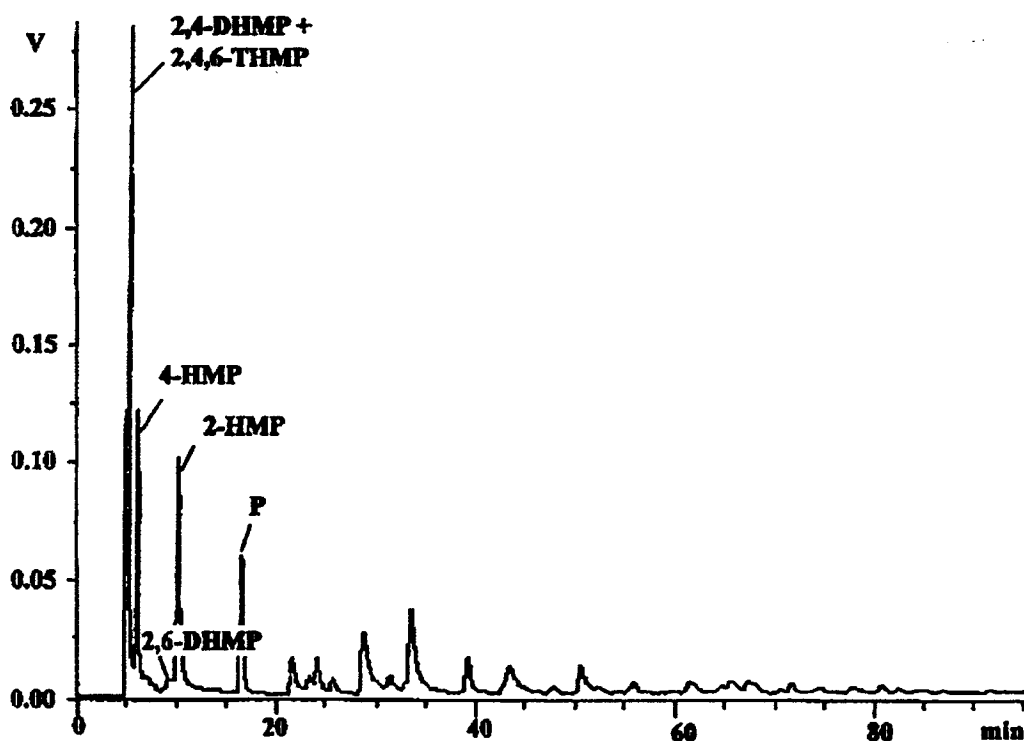
Historian zehar, katalizatzaile desberdinen eragina erretxina fenolikoengan ikertua izan da. Peer-ek⁽¹¹⁾ Cu, Cr, Mn, Ni, eta Co trantsizio metalen hidroxidoen ur disoluzio eta pH = 4-5 tartean eta azido borikoa erabiliz adizioa batez ere *orto* posizioetan gertatzen dela frogatu zuten; So eta Rudin-ek⁽⁵⁾ metilolatzea *para* posizioan, era honetan hobetzen dela demostratu zuten: Ba(OH)₂ < NaOH < Na₂CO₃; eta Grenier-Loustalot *et al.*-ek⁽³⁾ KOH, NaOH, LiOH, Ba(OH)₂, eta Mg(OH)₂ katalizatzaileen eragina adizio eta kondentsazio erreakzioengan ikertu zuten.

Faktore hauek erresol motako erretxina fenolikoetan duten eragina aztertu zen. Atal honetan, F/P = 1,8 erlazio molarrarekin eta 80°C-tan sintetizatutako erresolengan lau katalizatzaile mota ezberdinek duten eragina aurkezten dira. Erabilitako katalizatzaileak sodio hidroxidoa, bario hidroxidoa, trietilamina eta zink azetatoa izan ziren. Lehenengo hiruren kasuan fenola eta formaldehidozko hasierako nahasketaren pH-a 8,0 izan arte gehitu ziren; zink azetatoaren kasuan, ordea, kantitate finko bat gehitu behar izan zen bere

azidotze kapazitatea zela eta. Baita ere, baldintza berdinetan trietanolaminaz katalizatutako beste erresol bat aurkezten da.

2.2. Emaitzak eta eztabaida

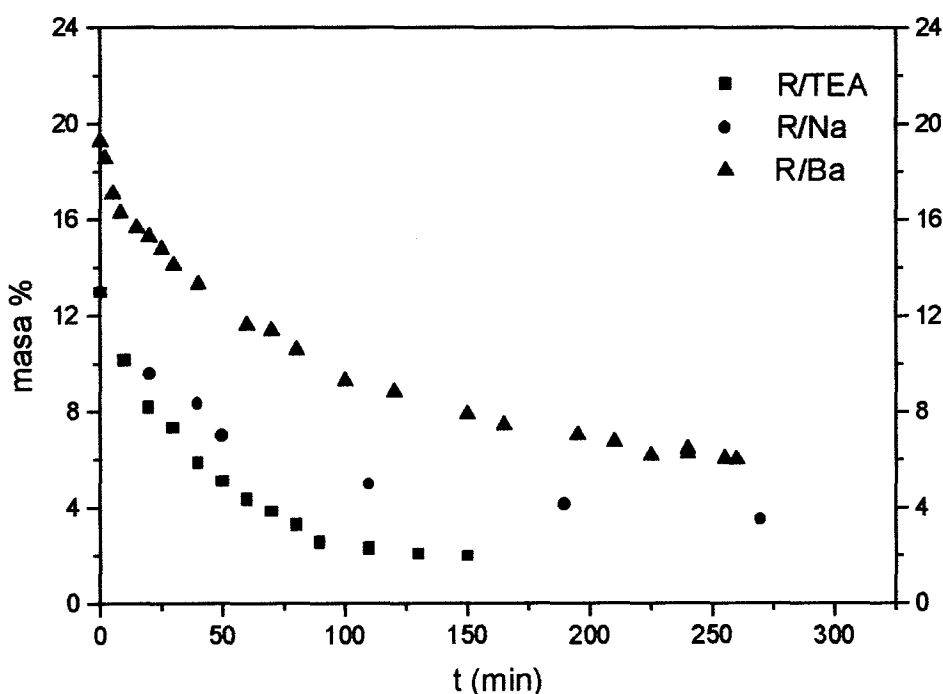
Katalizatzaile motaren eragina erretxina fenolikoen eraketa eta zinetikarengan duten eragina aztertzeko, pH, F/P eta temperaturazko baldintza kontrolatuen menpean sustantzia ezberdinez katalizaturik bost erresol sintetizatu ziren. Erabilitako katalizatzailearen arabera izendatzen dira erresolak: trietilamina (R/TEA), sodio hidroxidoa (R/Na), bario hidroxidoa (R/Ba), zink azetatoa (R/Zn) eta trietanolamina (R/TEoIA).



2.1. irudia. R/Na-ren HPLC-ko kromatograma.

Fenola eta formaldehidozko (37 %) nahastearen pH-a 8,0 izan arte katalizatzailea gehitu zen eta nahasketa 1/1 g/g disolbagarritasuna uretan izan arte 80°C-tan berotu. Disolbagarritasuna uretan, zeinak disolbatzaile eta alkali kopuruaren eragina duen, erretxinaren kondentsazio mailaren menpe dago eta erresolaren pisu molekularren adierazgarri da⁽¹⁾. Erresol bakoitzak

aurrezarritako bukaerako puntura (1/1 g/g disolbagarritasuna uretan) heltzeko denbora ezberdina behar izan zuen: R/Zn-ek 295 minutu behar izan zituen bitartean, R/TEA-arentzat 150 minutu soilik nahiko izan ziren, tartean R/Ba (263 minutu) eta R/Na (270 minutu) gelditu zirelarik. R/Na eta R/Ba-ren iraupen luzearen arrazoi, fenolatoen eraketaren ondorioz hobetutako disolbagarritasunean datza⁽¹⁾. Bestalde, hasierako pH = 8,0 lortzeko katalizatzaile kantitate ezberdina behar izateak ere eragin garrantzitsua du.

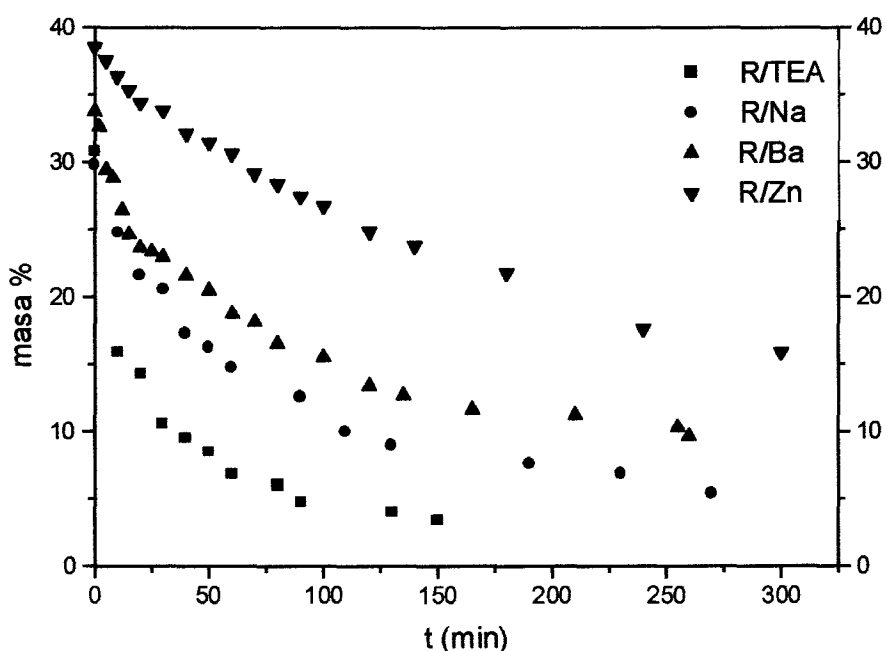


2.2. irudia. Formaldehido askearen bilakaera sintesiaren zehar.

Kondentsazioan zehar nahasteak erakusten zuen kolorea, erresolaren eraketaren erreakziobidea katalizatzaile motaren menpe dagoela agerian jartzen du. Fenolatoen eraketaren ondorioz, OH taldeak dituzten katalizatzaileen erresolek kolore gorri iluna zuten, aminadun erresolak horixka kolorekoak ziren bitartean, hexametilentetraminaz sendotutako nobolaka motako erretxina fenolikoak bezala⁽¹⁾. Amoniako katalizatutako erresolek benzilamina^(6,12-14) eta benzoxazina⁽¹²⁻¹⁴⁾ erako egiturak dituztela proposatu zen. Sojka-k⁽¹⁵⁾, hexametilentetramina eta fenolaren arteko erreakzioak aztertuz, eraturako benzilaminen ordezkapena ia erabat *orto* posizioan ematen dela eta

bitartekari moduan amina bihurtzen diren benzoxazinak eratzen direla iradoki zuen.

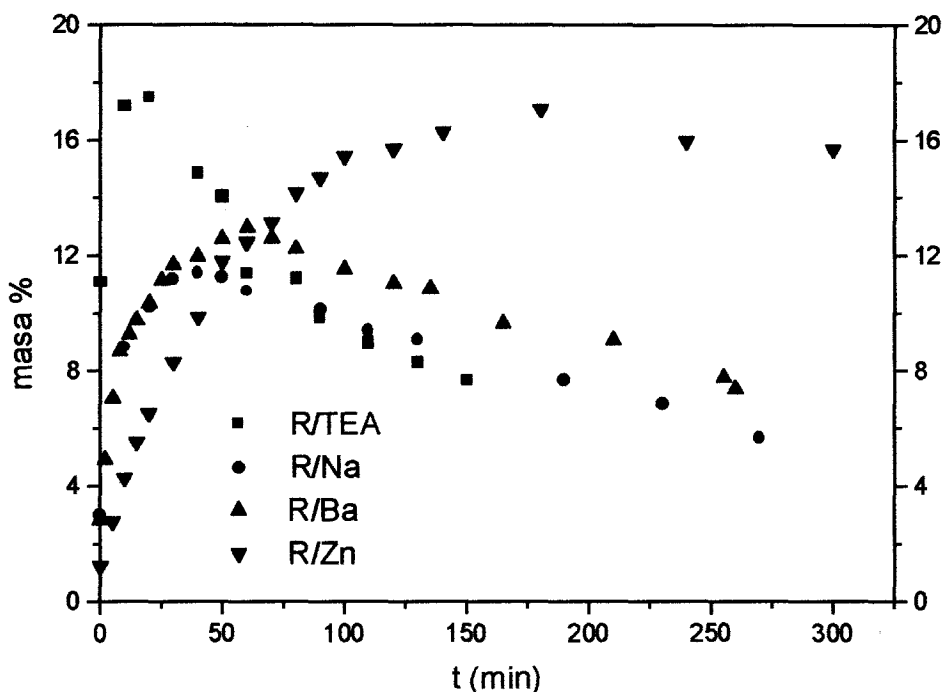
Formaldehido askearen bilakaera analisi kimikoz⁽¹⁶⁾ jarraitu zen eta fenol askearen desagertzea eta adiziozko produktuen eraketa kuantitatiboki aztertzeko kromatografia likidoa (HPLC) erabili. R/Na-ren kromatograman (2.1. irudia) ikusi daitekeen bezala, adiziozko produktuak pisu molekular altuagoko kondentsaziozko produktuen aurretik ateratzen dira.



2.3. irudia. Fenol askearen bilakaera sintesiaren zehar.

Erresolen formaldehido askearen desagertzea kondentsazio denborarekiko 2.2. irudian azaltzen da. R/TEA eta R/Na-ren hasierako baloreak maila berdinean kokatzen diren arren, lehenengoan formaldehidoaren desagertze azkarrago eta altuagoa ematen da, bere sintesi prozesuak bigarrenarenak baino 125 minutu gutxiago iraun arren. Bestalde, R/Ba-k erakusten ditu hasierako eta bukaerako kontzentrazio altuenak: alde batetik, erakusten du formaldehido/fenol hasierako nahastearen 80°C-tarainoko berotze prozesuan ez dela ia formaldehidoaren kontsumorik egon, eta bestetik adizioaren maila eta abiadura baxuagoak izan direla adierazten du. Irudi honetan R/Zn-ren makurrik ez azaltzearen arrazoia formaldehido askearen

balio altuan datza. Erreakzio osoan zehar kontzentrazioa oso gutxi gastatu da eta erabilitako analisi metodoaren mailatik kanpo gelditzen zen; bukaerako balioa %14-koa izanik.



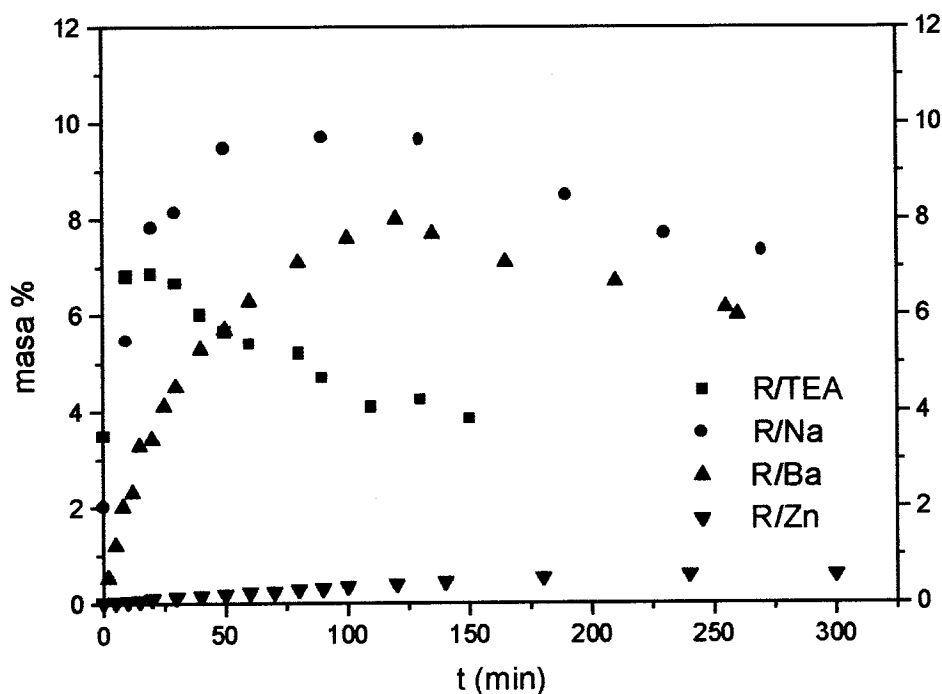
2.4. irudia. 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

Fenol askearen bilakaera formaldehidoaren antzerakoa da (2.3. irudià). Hidroxidoz katalizatutako erresolek antzerako makurrak azaltzen dituzte, R/Na erresolak bukaerako balio bajuagoa duelarik, hots fenola gehiago gastatu da sintesi prozesuaren zehar. R/TEA-ren kasuan, formaldehidoarekin gertatu zen bezala, fenolaren kontsumoa altuago eta azkarragoa izan zen. Kondentsaziozko 80 minutu ondoren trietilaminaz katalizatutako erresolaren fenol kontzentrazioak beste hiruren bukaerako balioa baino kontzentrazio bajuagoa azaldu eta erreakzionatzen jarraitu zuen. Bestalde, R/Zn-ek fenolaren kontsumo oso motela eta ahula azaldu zuen, formaldehidoarekin gertatzen zen bezala. Erreaktiboen desagertze makurrak aztertuz katalizatzaileen artean diferentzia nabarmenak daudela ikus daiteke. Fenol eta formaldehidoaren kontsumo maila ezberdinak formatutako adiziozko produktuen kontzentrazioetan adierazten dira. **2.4. irudian** 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP)

kontzentrazioa sintesiaren zehar kuantitatiboki HPLC-ez jarraituta azaltzen da. Aurretik aztertutakoaren ildotik jarraituz R/Na eta R/Ba-k makur antzerakoak azaltzen dituzte. Formaldehidoaren adizioa *orto* posizioan antzerako mailan ematen da katalizatzaile hauekin. R/TEA eta R/Zn erresolek balio altuagoak sortzen dituzte nahiz eta bigarrenaren fenol eta formaldehido kontsumoak bajuenak izan. Bi erresol hauen artean 2-HMP sortzeko abiadura datza diferentzia nagusia, zink azetatoaren katalizatzeko ahalmena trietilaminarena baino ahulagoa da. **2.5. irudian** 4-hidroximetilfenol (4-HMP) konposatuaren bilakaera sintesiaren zehar azaltzen da. Formaldehidoaren adizioa *para* posizioan hidroxidoz katalizatutako erresoletan lagunduta dagoela ikus daiteke. R/Na-k R/Ba-k baino kontzentrazio maximo altuagoa azaltzen du eta honek R/TEA-rena baino pixkat altuagoa oraindik. R/Zn-aren kasuan ez da ia 4-HMP-rik eratzen, 2-HMP-rekin gertatzen zenaren aurka. Zink azetatoaren *orto* zuzentzaile ahalmena nabarmena dela ondoriozta daiteke azken bi irudi hauetatik. Berrito ere bario hidroxidoaren abiadura motela eta trietilamina eta sodio hidroxidoaren abiadura azkarragoak aipatu daitezke. Hasierako pH = 8,0 lortzeko behar izan ziren kantitate ezberdinek baldintzatzen dituzte portaera hauek.

Formaldehidoa fenolari itsatsi ondoren sortutako produktuak (2-HMP eta 4-HMP) errektibo bihurtzen dira bigarrenko formaldehido molekula baten presentzian. Bigarrenko adizio errektzioaren ondorioz 2,4-dihidroximetilfenola (2,4-DHMP) eta 2,6-dihidroximetilfenola (2,6-DHMP) eratzen dira eta hauetatik 2,4,6-trihidroximetilfenola (2,4,6-THMP) sortzen da. Katalizatzaile bakoitzaren adizio zuzentze ahalmenaren arabera bigarren adizioa *orto* ala *para* posizioetara bideratuta egongo da. **2.6. irudiak** 2,6-dihidroximetilfenolaren (2,6-DHMP) HPLC-ko pikuen azaleraren bilakaera erakusten du. 2-HMP-rekin gorago ikusi ahal izan dugun bezala R/Zn-ek azaltzen du *orto* posizioa zuzentzeko ahalmen handiena. **2.4. irudian** ikusten diren makurren antzera R/TEA-k hidroxidoz katalizatutako erresolek baino kontzentrazio altuago du baina kasu honetan maila askoz apalago batean. Azken hiru erresol hauek portaera antzerakoa adierazten dute bigarren adizioa *orto* askearuntz zuzentzeko orduan. 2,4-dihidroximetilfenola (2,4-DHMP) eta 2,4,6-trihidroximetilfenolaren (2,4,6-THMP) bilakaera **2.7. irudian** azaltzen dira.

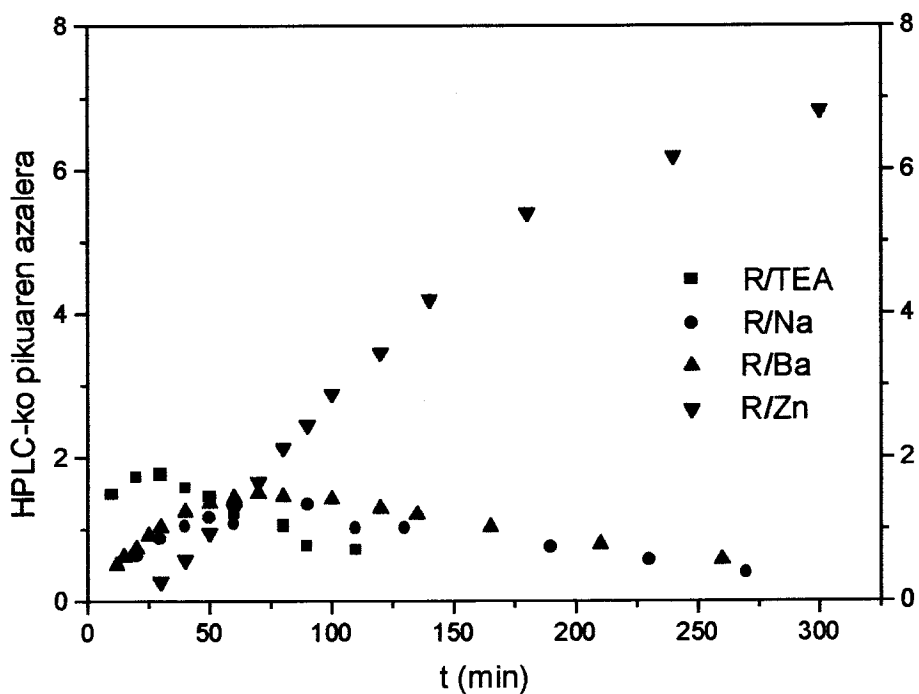
Erabilitako kromatografiako baldintzenpean bi konposatu hauek ez ziren bereizten, beraz beraien bilakaera makur bakar batez adierazten da. R/TEA-k beste erresolek baino kontzentrazio altuagoa lortzen du. Lehenengo adizioa *orto* posizioan gertatzean, bigarrenago formaldehido molekula *para* askean itsastea erreztutagoa agertzen da. R/Na-k eta R/Ba-k ez dute 2-HMP-ren eraketa hain altua lortzen eta ondorioz 2,4-DHMP eta 2,4,6-THMP eratzeko bigarrenago adizioa *orto* posizio askean gertatu behar da. *Orto* posizioak azaltzen dituen zailtasun esteriko eta kimikoak kontutan hartuta, konposatu hauen eraketa galeraztu egiten da neurri batean. R/Zn-aren kasuan argi ikusten da zink azetato katalizatzailearen *orto* zuzentzaile ezaugarriak. 4-HMP-rekin gertatzen zen bezala ez da ia formaldehidorik *para* posizioan gehitzen, nahiz eta *orto* posizioak beteta agertu.



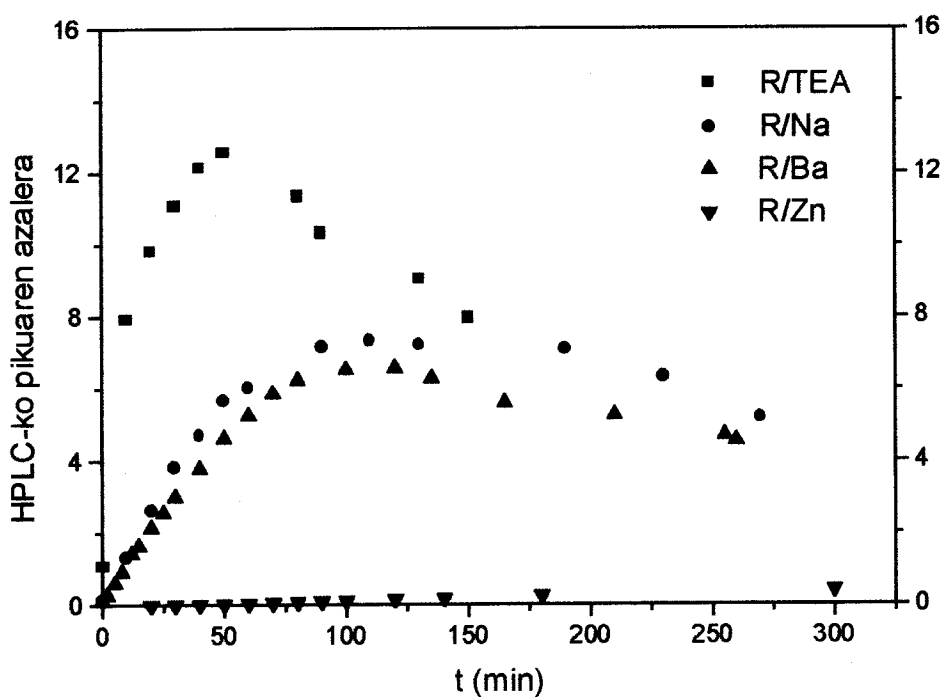
2.5. irudia. 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

De Breet *et al.*-ek⁽¹⁷⁾ formaldehidoaren egitura ur disoluzioetan ez dela formaldehido askearena soilik azaldu zuten, oximetileno eta hemiformalak agertzen dira ere bai. Oximetilenoen adizioa eraztun fenolikoetan **2.8. irudian** azaltzen diren motako hemiformalen sorrera ekar dezakete. Werstler⁽¹⁸⁾ eta

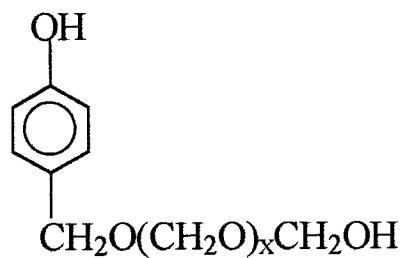
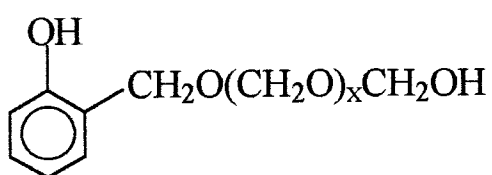
Fisher-en⁽⁶⁾ sodio hidroxidoz eta amoniakoz katalizatutako erresolen ikerketetan oinarrituz **2.9. irudiko** espektruetan oximetileno eta hemiformalei 80-92 ppm zonaldea asignatu dakieke. Hemiformalak formaldehido askearen iturri dira. Eratzun fenolikoari lotutako oximetileno unitatea egonkorra da, ez horrela kateko beste unitateak. Azken hauek egituratik askatu daitezke eta beste eratzun fenolikoekin erreakzionatu. Disoluzioan formaldehido askearen presentzia jarraiazen ondorioz adizio eta kondentsazio erreakzioak une berean gerta daitezke, lehia bat sortuz. Fenol askea edota eratzunetako posizio askeak hidroximetilo taldez beteak izan daitezke.



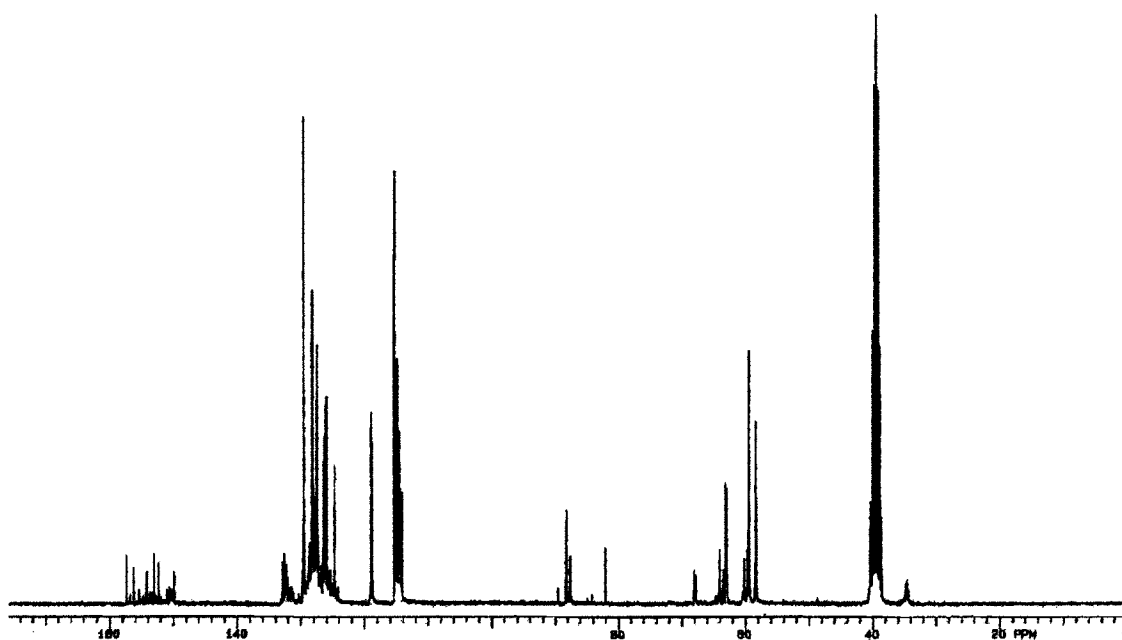
2.6. irudia. 2,6-dihidroximetilfenolaren (2,6-DHMP) bilakaera (HPLC-ko pikua azalera) sintesiaren zehar.



2.7. irudia. 2,4-dihidroxi metilfenola (2,4-DHMP) + 2,4,6-trihidroxi metilfenola (2,4,6-THMP) bilakaera (HPLC-ko pikuaeren azalera) sintesiaren zehar.



2.8. irudia. Sodio hidroxido⁽¹⁸⁾ eta amoniakoz⁽⁶⁾ katalizatutako erresoletan aurkitutako hemiformalak.

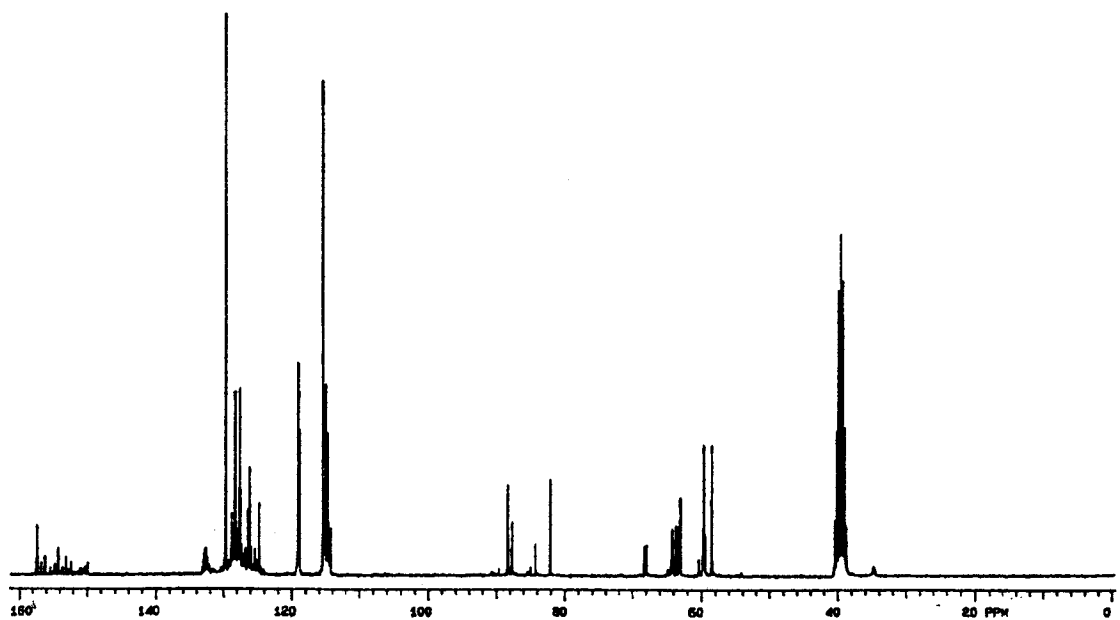


2.9. irudia. R/Na-ren ^{13}C NMR-eko espektrua dmsso deuteratutan.

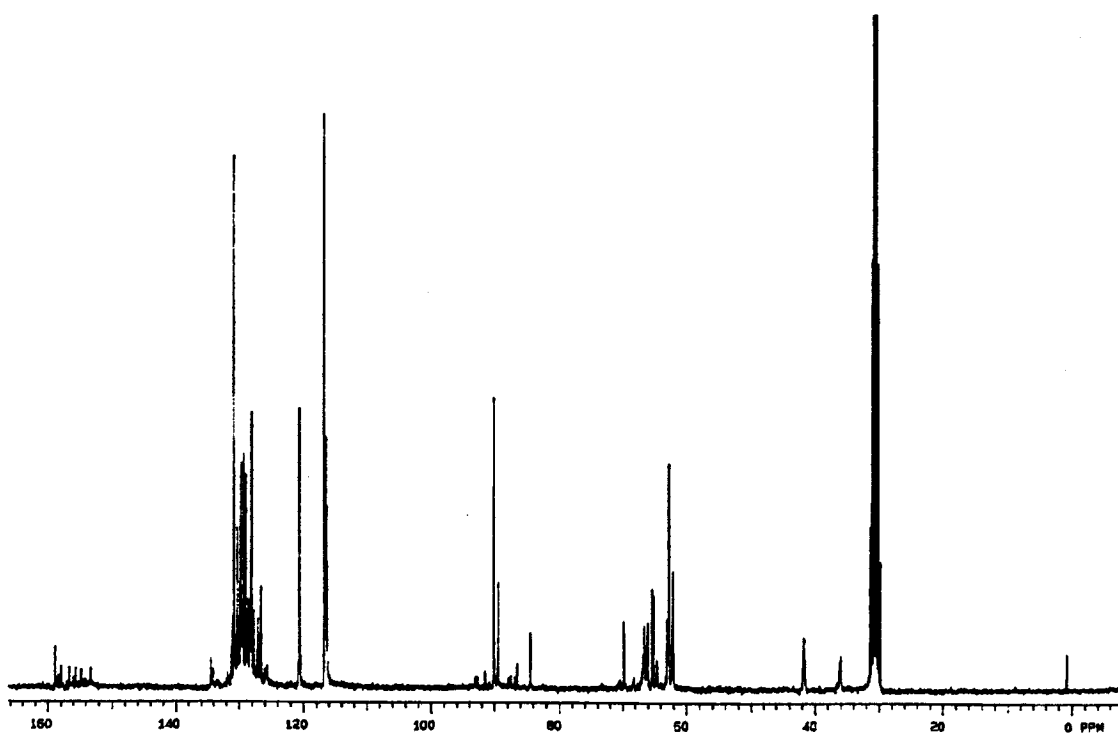
R/Na-ren kondentsazio produktu garrantzitsuenen eraketa HPLC-z jarraitu zen. Laginak "semi-preparative" motako zutabe batez banatu eta ^{13}C -NMR-*ez* analizatu ziren. Lortutako emaitzak ez ziren kasu guztietan behar haina argiak arrazoi ezberdinengatik: piku batzuen banaketa eskasarengatik, solutoen erreakzio eta ebaporazioarengatik fase mobilaren ebaporazio prozesuan eta batutako kontzentrazio bajuegiengatik ere bai. Dena dela, bi eraztuneko konposatu garrantzitsuenak identifikatu ahal izan ziren eta beraien erretentzio denborak ezagunak dira orain. R/Na-n eraturako konposatuak difenilmetano (DPM) erakoak ziren, gehien bat *para,para*-DPM-ak ($\approx 40\text{ppm}$) eta neurri txikiago batean *orto,para*-DPM-ak ($\approx 35\text{ppm}$). R/TEA, R/Na eta R/Ba erresoletan ez ziren *orto,orto*-DPM ($\approx 30\text{ppm}$) motako konposaturik detektatu. Karbono 13-zko NMR espektruetan (2.9. eta 2.10. irudiak) *para,para* zubiak dira nagusi *orto,para* motakoekin batera. Adiziozko produktuen kontzentrazioa handitzen ari zen bitartean kondentsazio produktuak eratzen hasi ziren. Hasieran *para,para* (4,4') motakoak: 2,6,6'-trihidroximetil-4,4'-DPM (1), 2,6-dihidroximetil-4,4'-DPM (2), 2,2',6,6'-tetrahidroximetil-4,4'-DPM (3) eta 2,6'-dihidroximetil-4,4'-DPM (4) eratu ziren eta ez zioten utzi erreakzioaren zehar

hazteari (2.11. irudia). Konposatu hauek, adiziozko produktuen kontzentrazioetan beherakada bat azaldu aurretik sortzen hasi ziren, hau da une honetan adizio eta kondentsazio erreakzioak posizio askeengatik konpetitzen aritu ziren. Beranduago, *orto,para* motako zubidun DPM-ak agertu ziren. Berrito ere *para* posizioaren erreaktibotasun altuagoa frogatuta gelditzen da. Murrizketa esteriko eta hidroxilo talde benziliko eta fenoliken arteko elkarrekintzak direla eta, hidroximetilo taldeek *para* posizioak erasotzen dituzte lehenik *para,para*-DPM-ak eratuz, eta posizio hauek beteta daudenean erasotzen dituzte *orto* posizio askeak *orto,para*-DPM-ak sortuz. R/Zn-ari dagokionez, soilik 2-HMP eta 4-HMP-ren kontzentrazioak gutxitzen hasiak ziren erreakzioa bere bukaerako puntura heltzean, bigarren eta hirugarren adiziozko produktuak eratzen ari ziren oraindik. Formaldehidoaren adizio motelaren ondorioz kondentsazio erreakzioak denboran atzeratuak gelditu ziren eta bukaeran oso kondentsazio produktu gutxi ageri zen disoluzioan. 2.12. irudian R/Zn-aren bi disolbatzaile ezberdinetan egindako ^{13}C NMR-zko espektruak ikusten dira. Aurrekoarekin lotuta dauden zenbait gauza ikus daiteke bertan. Alde batetik, *ipso* zonaldean (160-150 ppm) oso seinale gutxi ageri dira, fenol askea, 2-HMP eta *orto,orto* eta *orto,para* motako metileno zubiei dagozkienak garrantzitsuenak izanik. Konposatu erreaktibatuagoen faltak HPLC-z lortutako emaitzak egiaztatzen ditu. Bestetik, ia detektatu ezinak diren seinaleak ageri dira metileno erako zubien aldean (40-30 ppm). Azetona deuteratutan disolbatutako laginaren espektruan *para,para* motako metileno zubirik ez dela eratu ikus daiteke. Ostera, *orto,orto* motako zubien presentzia dimetilsulfoxido deuteratutan disolbatutako laginaren espektruan ikus daiteke. Espektru bietan *orto,para* loturak sortu direla frogatzen da, *orto* hidroximetilo taldeen kontzentrazio altuak kondentsazioan parte hartzea ekarri zuten, *para,para* loturen eratzea ekidituz.

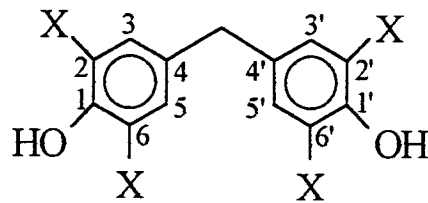
a



b



2.10. irudia. R/Ba-ren ^{13}C NMR-eko espektruak. (a) dmsO deuteratutan (b) azetona deuteratutan.

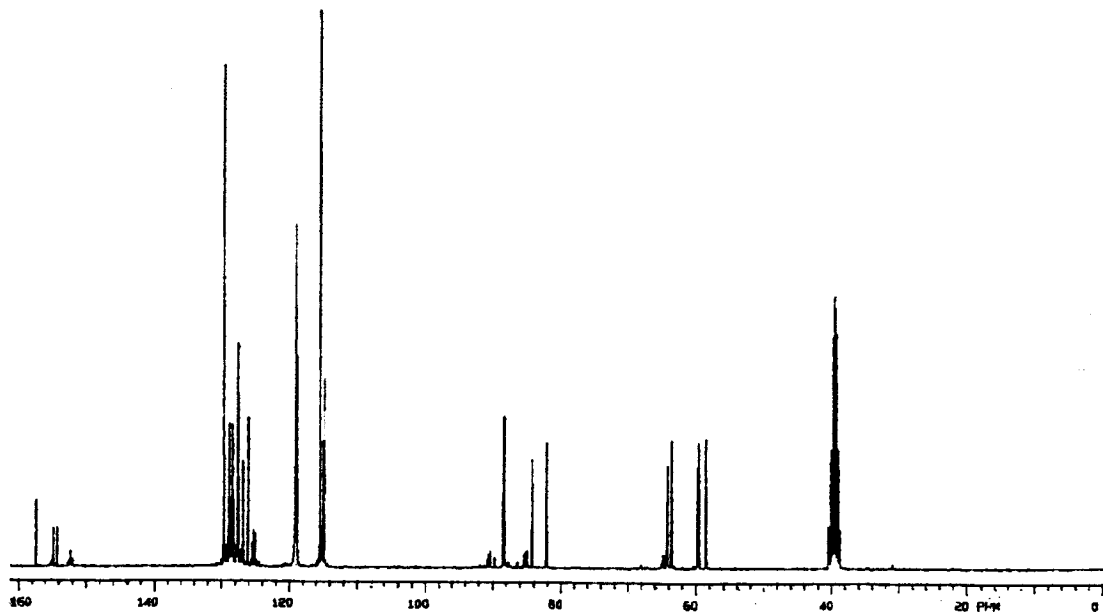


X: CH₂OH alaH

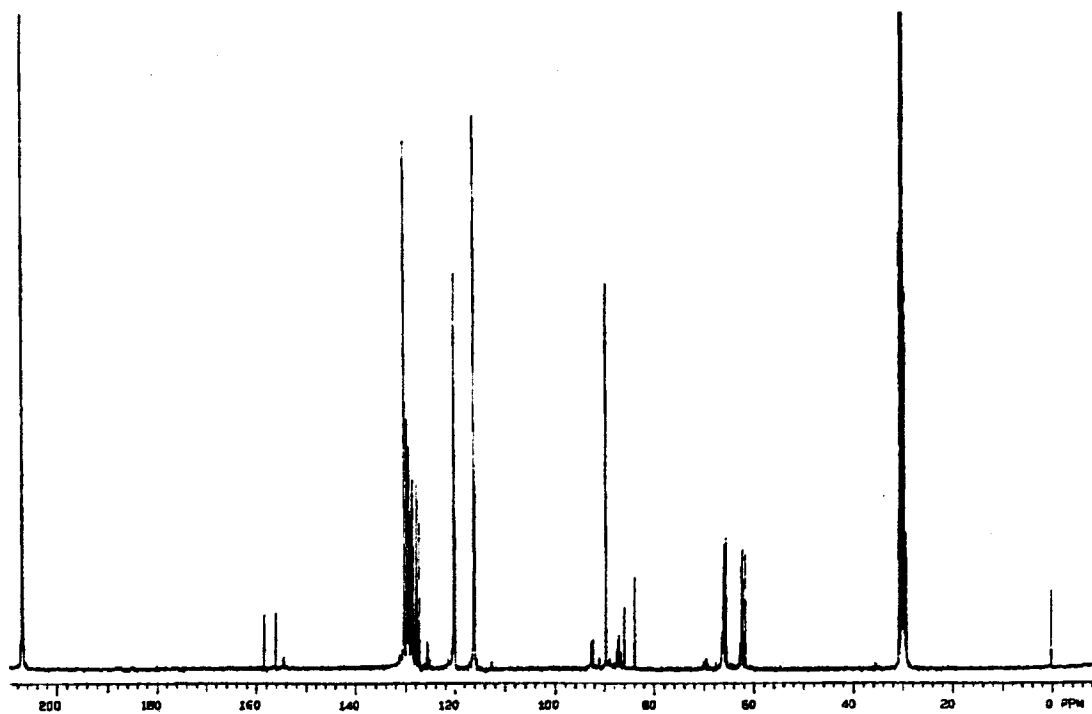
2.11. irudia. Erresoletan azaldutako difenilmetanoak (DPM).

Erresolen egitura aldaketak aztertzeke asmoz, R/Na 0.1/1 g/g disolbagarritasuna uretan izan arte berberotu zen (2.13. irudia). Espero zen bezala pisu molekular altuagoko konposatuak eratu eta fenol askea eta adiziozko produktuen kontzentrazioak gutxitu egin ziren. 2.13. irudian ikus daiteke pisu molekular bajuko konposatuen arteko kondentsazio erreakzioen ondorioz, erretentzio denbora altuko konposatuen kantitatea 1/1 g/g disolbagarritasunekoekin konparatuz gehitu egin dela. *Para,para*-DPM-ak kondentsazio denborarekin gehitu egin ziren *orto,para*-DPM-ak gutxitzen ziren bitartean. *Para* posizioaren kondentsazioarekiko erreaktibotasun altuagoarengaitik *para,para* motako zubiak etengabe eratzen ari dira, *orto,para*-DPM-ak beranduago eta kantitate txikiagoan eratu eta azkarrago desagertzen diren bitartean, *para* posizio aske bat dutelako. Beraz, beste eraztunetako hidroximetilo taldeek posizio aske hauekin erreakziona dezakete kate luzeagoak eratuz. Arazo esteriko eta kimikoengaitik erreakziobide hau *orto* posizioan gertatzea zailagoa suertatzen da. Hiru edo eraztun gehiagoko konposatuen identifikazioa ezinezkoa izan zen bereizketa kromatografiakoa ez zelako laginak batzeko haina ona.

a



b



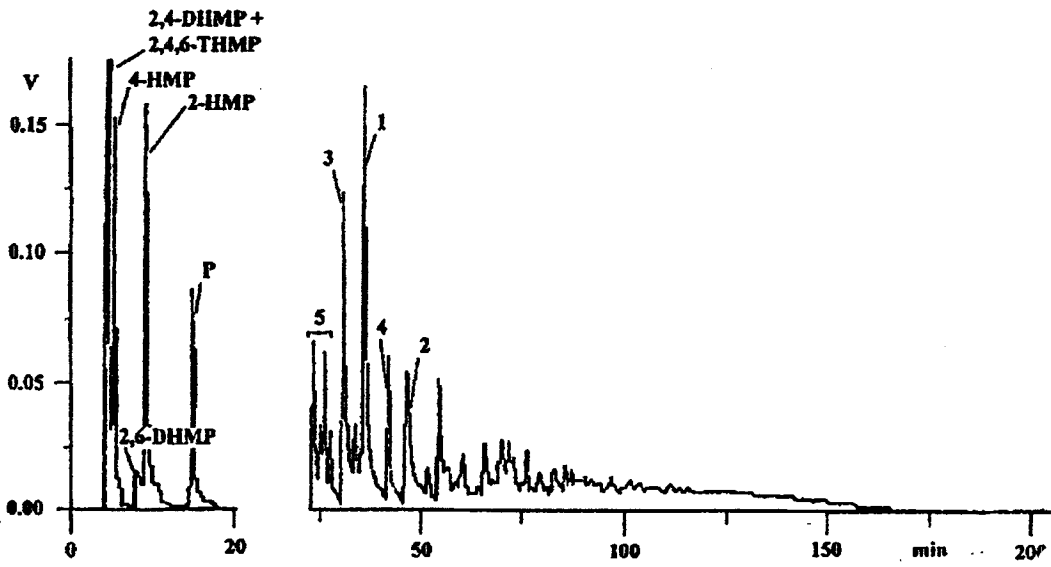
2.12. irudia. R/Zn-ren ¹³C NMR-eko espektruak. (a) dmsso deuteratutan (b) azetona deuteratutan.

Nahiz eta trietilamina, sodio hidroxido eta bario hidroxidoa baino *orto* zuzentzaileagoa bezala azaldu, ez dira kondentsazio produktu ezberdinik sortu; ez dira diferentzia kualitatiborik ikusi ez HPLC-z ezta ^{13}C -NMR-z. Guzti hau Knopek zionerakin bat dator: amina hirutarrek egiturari dagokionez sodio hidroxidoak bezalako aurrepolimeroak eratzen dituzte, *orto* zuzentze altuagoa erakusten dutelarik⁽¹⁾.

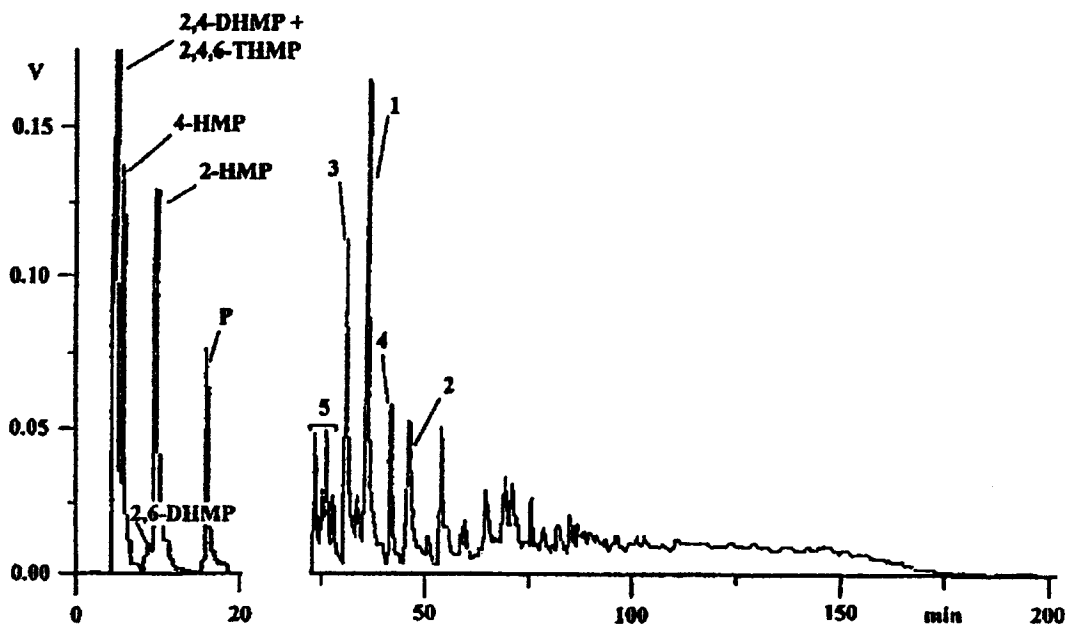
R/TEoIA-ren sintesiak beste erresolak baino askoz luzeago iraun zuen: 631 minutu. ^{13}C -NMR-zko *ipso* aldean (**2.14. irudian**) fenol askearen (157.4 ppm) eta pisu molekular bajuko konposatuen bandek (2-HMP 154.2 ppm eta 4-HMP 156.3 ppm) dominatzen dutela ikus daiteke; kondentsazioa ez zen beste erresoletan haina erreztu (triordezkatutako fenolak 150.0-153.0 ppm). Bukaeran kolore gorrixka hartu arren, R/TEA-k baino denbora askoz luzeagoz kolore horixka azaldu zuen sintesiaren zehar. Katalizatzaileko hidroxilo taldeek eta erreaktiboek izan ditzazketen elkarrekintzak erresolaren aurreratze ahularen arrazoi izan daitezke.

Erresolen erreaktibotasunaren arazoa gordetzean aski ezaguna da. Aurrepolimeroek kolorea aldatzen dute, liskatsuagoak bihurtzen dira eta fenol eta formaldehido askeak kontsumitzen dituzte. R/Ba-ren laginak hiru temperatura ezberdinetan (-20°C, 4°C eta giro temperatura) gorde genituen eta fenol askearen bilakaera gas kromatografiaz denboraren zehar jarraitu. **2.15. irudiak** fenol askearen kontzentrazioa (P) erresolaren sintesi uneko fenolaren kontzentrazioarekiko (P₀) aldaketa denboraren zehar erakusten du. Espero zen bezala, aldaketa nabariena laboratorion, giro temperaturan, gordetako laginak jasan zuen, ondoren 4°C eta -20°C-tan gordetakoek jarraitzen dutelarik. Lehenengoaren kontsumoa 16 % (81 egun pasa ondoren) besteena baino altuago azaltzen da (4-6 %). Beraz, fenol askearen kontsumoa mantendu egiten da baina temperaturaren menpe dago. 0°C inguruko temperatura egokitzat jo daiteke erresolak gordetzeko.

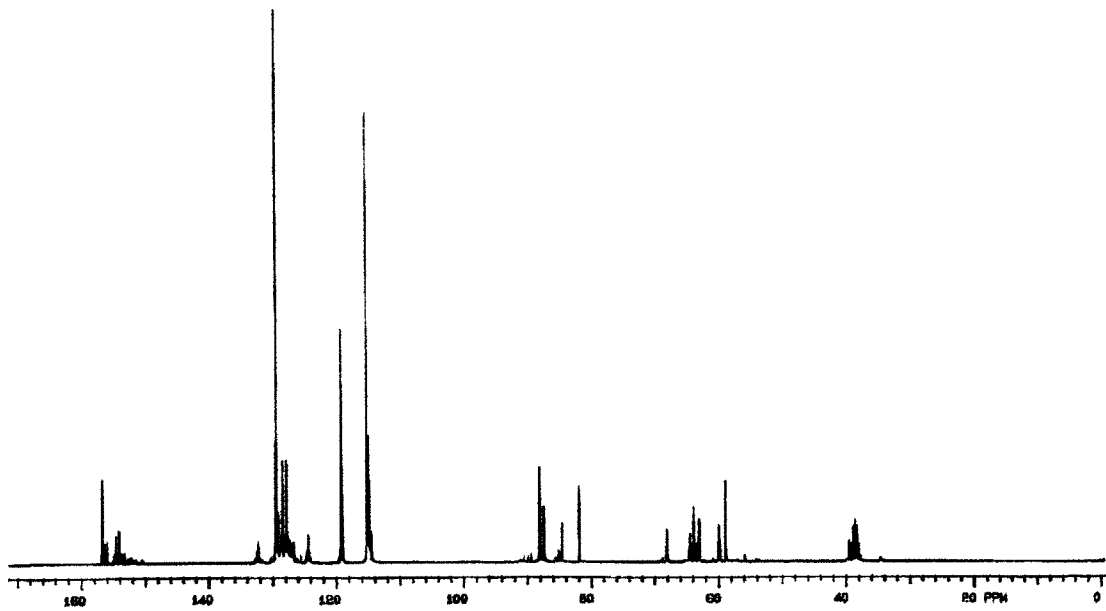
a



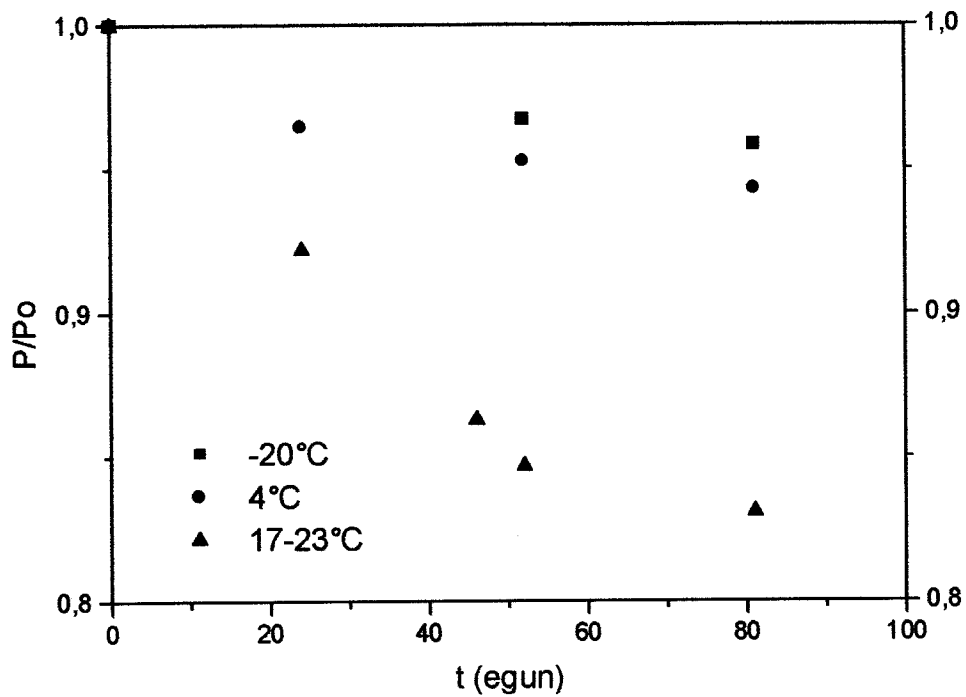
b



2.13. irudia. R/Na-ren HPLC-ko kromatogramak. (a) 1/1 g/g disolbagarritasuna uretan, (b) 0.1/1 g/g disolbagarritasuna uretan.



2.14. irudia. R/TEoIA-ren ^{13}C NMR-eko espektrua dms₂ deuteratutan.



2.15. irudia. R/Ba-ren fenol askearen bilakaera gas kromatografiaz temperatura ezberdinetan gorde ondoren.

2.3. Ondorioak

HPLC erretxina fenolikoaren aurrepolimeroen bilakaera jarraitzeko teknika egokia bezala kontsidera daiteke. Erreaktibo, adiziozko produktu eta pisu molekular bajuko kondentsazio konposatuen kontzentrazioak aztertu daitezke.

Fenola, formaldehidoaren eta eraturako produktuen bilakaera sustantzia ezberdinez katalizatutako erresoletan aztertu ziren. Hidroxilo taldeen presentzia sodio hidroxido eta bario hidroxidoan erretxinei ezaugarri parekoak eman zieten: gorrixka kolorea, kondentsazio denbora antzekoa, kondentsazio produktuak. Dena dela, bario hidroxidoa sodio hidroxidoa baino *orto* zuzentzaileagoa dela ikusi zen. R/Na-n formaldehidoa eraztun fenolikoetako *para* posizioetarantz bideratuagoa zegoen. Bestalde, trietilamina hidroxidoak baino *orto* zuzentzaileagoa bezala azaldu zen, abiadura azkarragoz konposatu gehiago eratuarazi zituelarik.

Hidroxidoen kasuan, adizioaren erreakziobidea fenolatoen eraketan oinarritzen da, OH taldeek hidroxido fenolikoaren protoia askatzen dute karga negatiboa oxigenoan gelditzen delarik. Karga negatibo hau eraztuneko *orto* eta *para* posizioetan banatzen da toki erreaktiboak bihurtuz.

Aminaren kasuan fenolatoaren erreakziobideaz gain *orto* posizioruntz bideratzen duen beste bide bat legoke, zeinak aminaren nitrogenoaren parte hartzea dakarren.

Erreakziobide mota hau zink azetatoaren katalisian ia erabat ematen da. R/Zn-en adizioa *orto* posizioan gertatzen da soilik, ikertutako beste katalizatzaileekin konparatuz ezberdintasun nabarmenak azaltzen ditu: adizioa batez ere *orto*-n, erreakzio abiadura oso motela (katalizatzaile kantitate gehiagoren beharra) eta kondentsazio produktu gutxi eta ezberdinak.

Ikertutako katalizatzaileen *orto* zuzentze ahalmena orden honetan handitzen da: zink azetatoa > trietilamina > bario hidroxidoa > sodio hidroxidoa.

Kondentsazio produktuak ^{13}C NMR-z jarraitu ziren. R/Zn-en izan ezik, eraturako lehenengo produktu nagusiak *para,para*-DPM-ak ziren eta ondoren *orto,para*-DPM-ak. Erresol hauetan ez ziren *orto,orto* motako loturarik azaldu. *Para* posizioko hidroximetilo taldea *orto*-koa baino hidroxilo fenoliko eta benzilikoaren arteko efektu esteriko eta kimikoengaz gutxiago eraginda dago, kondentsazio altuagoan parte hartuz.

R/Na-ren kondentsazio produktuen aldaketak aztertzeko, erretxina 0.1/1 g/g disolbagarritasunerarte berberotua izan zen. *Para,para*-DPM-en kontzentrazio gorakada eta *orto,para*-DPM-en eta eraztun fenoliko bakarradun konposatuen beherakada somatu zelarik. Kondentsazioarekiko *para* posizioak *orto*-k baino erreaktibotasun altuagoa azaldu zuen.

R/TEoIA-k bukaerako puntura heltzeko denbora luzeagoa behar izan zuen, seguraski katalizatzailearen eta eraztun fenolikoen hidroxilo taldeen elkarrekintzengatik. Pisu molekular bajuko konposatuak dira nagusi aurrepolimeroan. Trietanolaminak erresolen katalizatzaile bezala ezaugarri eskasak azaldu zituen.

Hemiformalak eta dibenzilo motako zubiak ere detektatu ziren erresoletan. Konposatu hauek formaldehidoa askearen iturri izan daitezkeenez adizio erreakzioak pisu molekular altuagoko konposatuen kondentsaziozko eraketarekin batera gertatu daitezke edozein momentutan.

Hiru tenperatura ezberdinetan gordetako erretxinen bilakaera gas kromatografiaz jarraitu zen. Erresolek tenperaturarekin jasaten duten aurreratzearekin kontutan izanda, espero zen bezala giro tenperaturan gordetako erretxinak jasan zuen bilakaerarik altuena, 4 eta -20°C-tan gordetako laginak baino aldaketa askoz altuagoa. Zero azpiko tenperaturak dira egokiak erresolak gordetzeko.

2.4. Erreferentziak

1. Knop A. eta Pilato L. A., 'Phenolic Resins', Springer-Verlag, Berlin, 1985.
2. Bötcher A. eta Pilato L. A., *SAMPE J.*, **33**, 35 (1997).
3. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grande D., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **37**, 1363 (1996).
4. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **37**, 939 (1996).
5. So S. eta Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205 (1990).
6. Fisher T. H., Chao P., Upton C. G. eta Day A. J., *Magn. Reson. Chem.*, **29**, 966 (1991).
7. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S. eta Grenier P., *Polymer*, **37**, 639 (1996).
8. Méchin B., Hanton D., Le Goff J. eta Tanneur J. P., *Eur. Polym. J.*, **20**, 333 (1984).
9. Méchin B., Hanton D., Le Goff J. eta Tanneur J. P., *Eur. Polym. J.*, **22**, 115 (1986).
10. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **37**, 955 (1996).
11. Peer H. G., *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 825 (1960).
12. Zinke A. eta Hanus F., *Monatsh. Chem.*, **78**, 311 (1948).
13. Hultsch K., *Chem. Ber.*, **82**, 16 (1949).
14. Kopf P. W. eta Wagner E. R., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **11**, 939 (1973).
15. Sojka S. A., Wolfe R. A. eta Guenther G. D., *Macromolecules*, **14**, 1539 (1981).

16. ISO 9397 Standard, 1987.

17. De Breet A. J. J., Denkleman W., Huysmans G. B. eta de Wit J., *Angew. Makromol. Chem.*, **62**, 7 (1977).

18. Werstler D. D., *Polymer*, **27**, 750 (1986).

3. Atala

Formaldehido / fenola (F/P) erlazio molarraren eragina

Atal honetan aurkezten den lana ondorengo artikuluan argitaratu da:

G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, M. D. Martin, A. M. Etxeberria, and I. Mondragon,

'Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the phenolic resol resin

formation', J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Ed, bidalia.

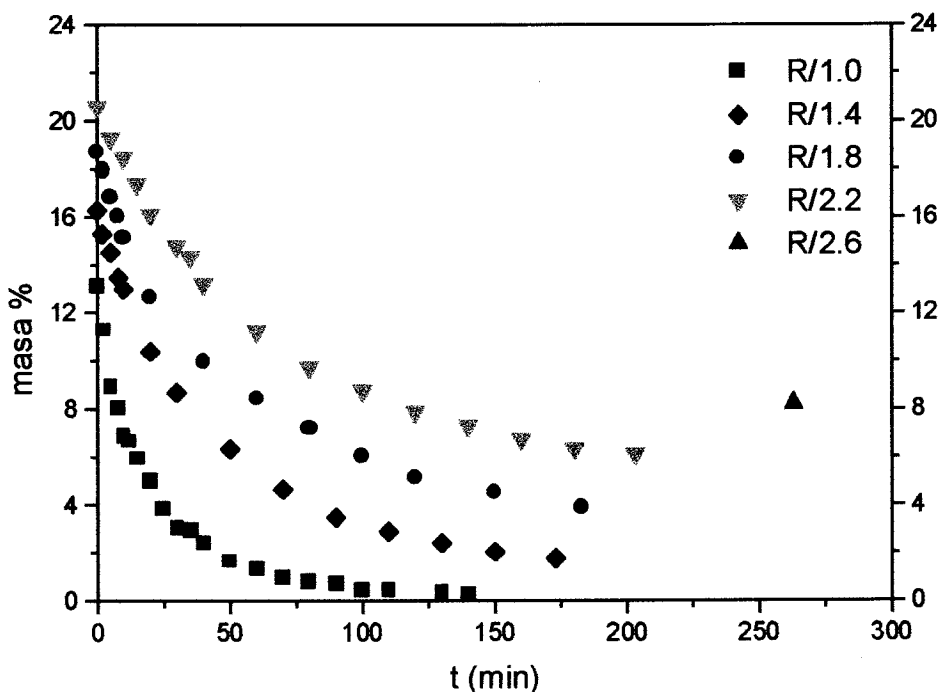
3.1. Sarrera

Erresol motako erretxina fenolikoaren sintesian eragina duten parametroen ikerketarekin jarraituz atal honetan hasierako formaldehido / fenola (F/P) erlazio molarraren eragina aztertzen da. F/P erlazioa erresolen eraketan gehien eragiten duenetako parametroa da. Historian zehar, ikertzaile askok landu dute sodio hidroxido eta bario hidroxido bezalako sustantzia alkalinoz katalizatutako erresolengan F/P erlazioak duen eragina⁽¹⁻⁵⁾. Aldiz, trietilaminaz katalizatutako erresolengan F/P erlazioak duen eraginari buruzko lanak urriak dira literaturan^(6,7). Gainera, ikertzaile bakoitzak kondentsazio tenperatura eta denbora, katalizatzaile kantitate eta F/P erlazioaren balio ezberdinak erabiltzeak konparaketa zuzenak egitea zaildu egiten ditu.

Atal honetan, trietilaminaz katalizatutako eta formaldehido / fenola erlazio molar ezberdineko (F/P = 1,0-2,6) bost erresolen aurrepolimeroen eraketaren zinetikak aurkezten dira. 80°C-tan egindako sintesiaren zehar eratutako konposatuen bilakaerak kromatografia likidoz (HPLC) jarraitu ziren. Bukaerako aurrepolimeroak espektroskopia magnetiko nuklearrak (¹³C NMR) analizatuak izan ziren.

3.2. Emaitzak eta eztabaida

Atal honetan hasierako formaldehido / fenola erlazio molarraren (F/P) eragina aztertzen da. Horretarako, trietilaminaz katalizatutako eta F/P = 1,0-2,6 tartean zuten bost erresol azaltzen dira. Hasierako formaldehido eta fenola nahastearen pH-aren arabera katalizatzaile kantitate ezberdina gehitu behar izan zen nahastearen pH-a 8,0-ra doitzeko. Gero eta formaldehido kantitatea handiagoa izan gehitu beharrezko trietilaminaren kantitatea txikiagoa zen formaldehido disoluzioaren pH = 7,0-aren eraginarengatik. Katalizatzaile kantitate ezberdinen ondorioz 1/1 g/g disolbagarritasuna uretan baliora heltzeko denbora F/P erlazioarekin handitu zen.

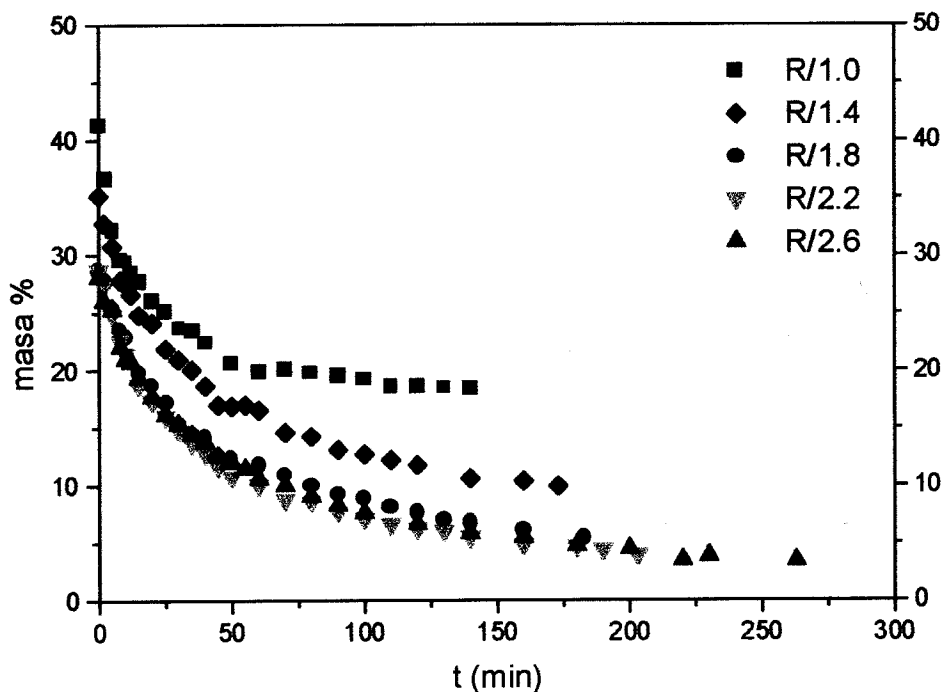


3.1. irudia. Formaldehidoaren bilakaera sintesiaren zehar.

Kondentsazio denborarekiko formaldehido askearen desagertzea **3.1. irudian** aztertu daiteke (R/2.6 erresolaren bukaerako balioa azaltzen da soilik). Larroque-ren⁽⁸⁾ erresolekin argitaratutakoaren bezala, gero eta hasierako formaldehido kantitatea altuagoa izan bukaerako formaldehido askearen kontzentrazioak handiagoak dira. R/2.6 erresolak bukaerako kontzentrazio altuena duen bitartean R/1.0 erresolean formaldehido askea guztiz agortu zen kondentsaziozko 140 minutu ondoren. Bestalde, gehitutako trietilaminaren kantitatearen eragina kontsumo abiadura eta bukaerako balioetan ikus daiteke. Gero eta katalizatzaile kantitate altuagoa gehitu izan (F/P bajuagoa) kondentsazio denbora motzagoak eta formaldehido askearen desagertze abiadura altuagoak gertatu ziren.

Fenol askeak (**3.2. irudia**) jarraitutako bilakaeraren arabera hiru taldetan banatu daitezke erresolak. Lehenengoan, R/1.0 erresolak bi zati ezberdin azaltzen dituen makurra jarraitu zuen: lehenengo 60 minutuetan, formaldehido askearen desagertzearekin batera (**3.1. irudia**), fenol askearen kontsumo handiena gertatzen da, ondoren fenolaren kontzentrazioan aldaketarik azaltzen ez den tarte dagoelarik. Bigarren taldean R/1.8, R/2.2 eta R/2.6 erresolek,

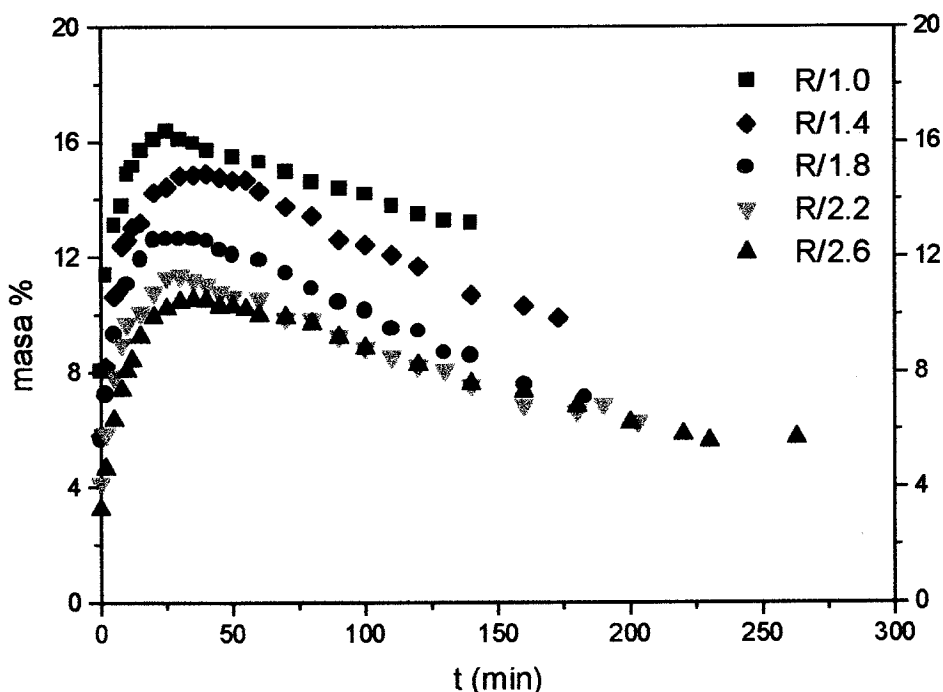
fenolaren kontsumo antzerako eta jarraia azaltzen dute; balio hauen azpitik F/P erlazioaren balio mugatzaile bat dagoela adieraziz. Eta hirugarren taldean R/1.4 erresola dago tarteko portaera azalduz. Hiru talde hauetako makurren itxura aztertuzetik hasierako formaldehido / fenola erlazio molar maximo bat 1,8 inguruan dagoela eta F/P = 1,0 balio mugatzaile minimo baten azpitik aurkitzen dela ondoriozta daiteke. F/P erlazioa handitzen den heinean fenolaren kontsumoaren abiadura handitu egiten da eta bukaerako kontzentrazioa txikitu⁽⁸⁾.



3.2. irudia. Fenol askearen bilakaera sintesiaren zehar.

Goian aztertutako errektiboen kontsumoaren ondorioz adiziozko produktuak eratu ziren. 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar **3.3. irudian** azter daiteke. Berrero ere, hasierako formaldehido kontzentrazioaren eragina balio maximo eta bukaerako kontzentrazioetan ikus daiteke. Makurren balio maximoak txikiagotu egiten dira F/P erlazioa handitzen den heinean. R/1.0 erresolak maximo eta bukaerako balio altuenak izateaz gain maximo eta bukaeraren arteko kontsumorik ahulena azaltzen du. Nahastean formaldehido askearen kantitate bazuak eragotzi zuen 2-HMP-ren kontsumoa

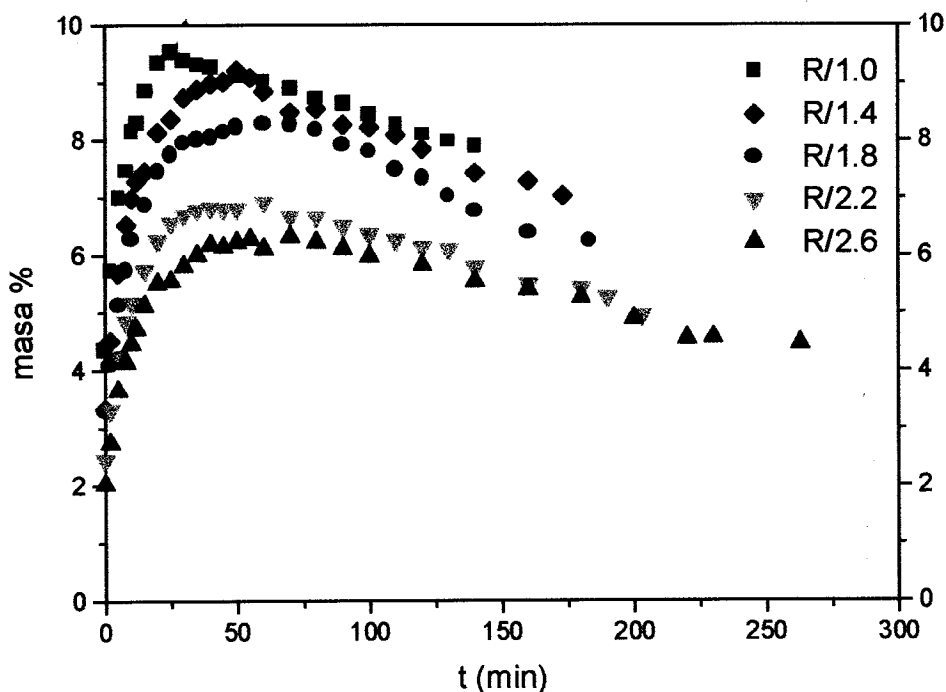
maximoa gainditu ondoren. $F/P > 2.0$ -dun erresoletan aldiz, maximoen balioak eta puntu hauetatik aurrerako kontsumoak antzerakoak izan ziren. R/1.8 (F/P altuengandik gertu) eta R/1.4 erresolen 2-HMP-ren bilakaera kondentsazioaren zehar aurreko bi taldeen artean gelditzen dira bigarrenak balio maximo altuagoa duelarik. Ondorioz, 2-hidroximetilfenolaren eraketarako F/P erlazioaren balio mugatzaile maximo bat 1,8 eta 2,0 inguruan dagoela suposa daiteke.



3.3. irudia. 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

3.4. irudiak formaldehidoa eraztun fenolikoaren *para* posizioan itsastean eratzen den adiziozko produktuaren, hots, 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaera kondentsazioaren zehar erakusten du. 4-hidroximetilfenolaren bilakaeran lortutako balioen maila 2-hidroximetilfenolarenak baino bajuagoak dira eraztun fenoliko batean *para* posizio errektibo bakoitzeko bi *orto* daudelako. Balio maximo eta bukaerako kontzentrazioek 2-HMP konposatuaren antzeko itxura azaltzen dituzte, R/1.8 erresolaren kasuan ezik, zeinaren 4-HMP-ren makurra, 2-HMP-ren makurren kasuan baino gehiago ezberdintzen den $F/P > 2,0$ -dun erresolen makurretatik.

3.3. eta **3.4. irudietan** ikusi daitekeen bezala, kontzentrazio maximoak lortzeko denbora F/P erlazioa handituz luzatzen da R/1.0 erresoletik R/1.4 eta R/1.8 erresoletaraino, azken haueetan katalizatzaile kantitate bajuagoa gehitua izan bait zen. Dena dela, R/2.2 eta R/2.6 erresolek balio maximoak R/1.4 eta R/1.8 erresolek baino azkarrago lortu zituzten balio maximoak nahastean zegoen formaldehido askearen kontzentrazioa altuak eraztun fenolikoetako posizio askeak erasotuz konposatu aurreratuagoen eraketa errezten zituelako.



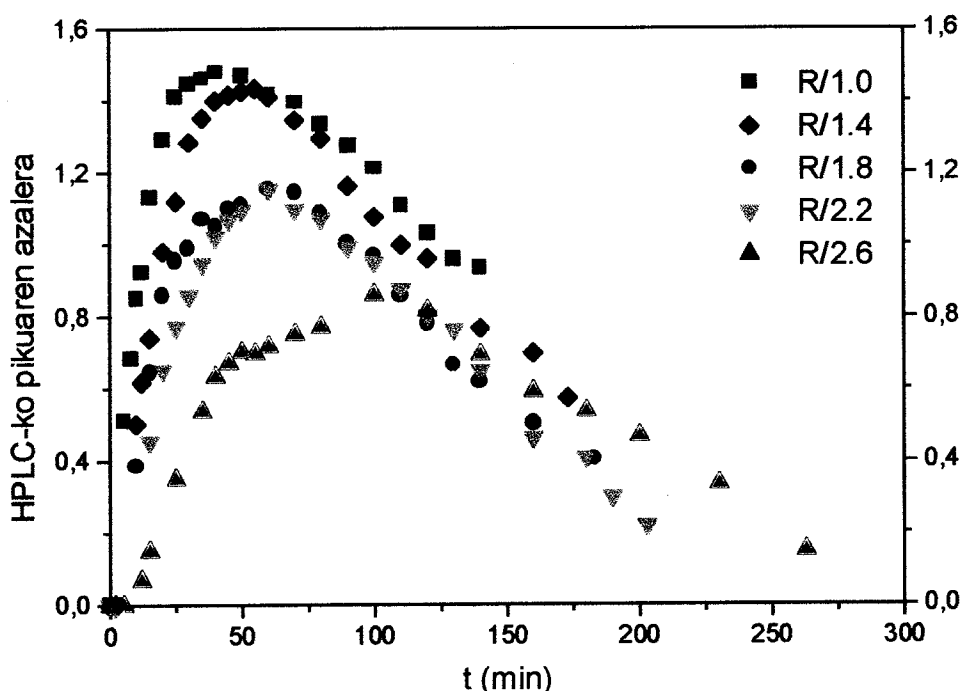
3.4. irudia. 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

Adiziozko lehenengo produktuak (2-HMP eta 4-HMP) bigarren eta hirugarren adizio erreakzioetan parte hartzen dute *orto* eta *para* posizio hutsenganako formaldehidoaren erasoaren ondorioz 2,4-dihidroximetilfenola (2,4-DHMP), 2,6-dihidroximetilfenola (2,6-DHMP) eta 2,4,6-trihidroximetilfenola (2,4,6-THMP) eratuz. **3.5. irudiak** 2,6-DHMP konposatuaren bilakaera azaltzen du. Eraztuneko posizio huts bila dabilen formaldehido askearen presentziaren ondorioz kontzentrazio maximoak F/P erlazioa handitzen den heinean txikitu egiten dira. *Para* posizioen *orto* posizioen baino erreaktibotasun altuagoaren ondorioz 2,6-DHMP-ren kontsumoa azkarragoa bihurtzen du. **3.5.** eta

3.6. irudietako HPLC-ko pikuen azalaren mailan ikusten den bezala 2,6-DHMP konposatuaren eraketak 2,4-DHMP eta 2,4,6-THMP-en eraketak baino eragozpen gehiago ditu, hidroxilo fenoliko eta benzilikoen arteko arazo esteriko eta kimikoak direla eta. R/1.0 eta R/1.4 erresolek kontzentrazio maximo eta bukaerako balio altuenak lortzen dituzte R/2.2 eta R/2.6 erresolek jarraitzen dituztelarik. **3.5. iruditik** ondoriozta daiteke F/P erlazioa handituz, hots disoluzioan dagoen formaldehido askearen kontzentrazioa gehituz, hirugarren formaldehido molekula baten adizioa *para* posizio askean erreztu egiten dela, 2,6-DHMP kontsumituz. Hirugarren adizio honekin batera, pisu molekular altuagoko konposatuak sortaraziko dituzten kondentsazio erreakzioek konpetitzen dute. Kondentsazio denbora altueenetan ere adiziorako prest dagoen formaldehido askearen presentziaren ondorioz R/2.6 erresolak azaltzen du kontzentrazio maximo bajea. **3.6. irudiak** 2,4-DHMP eta 2,4,6-THMP konposatuei dagokien HPLC-ko pikuen bilakaerak azaltzen ditu. Bigarren eta hirugarren adizioetarako beharrezkoa den formaldehido eskasiaren ondorioz R/1.0 erresolaren makurra beste guztietatik gehien bereizten dena da. 2-HMP eta 4-HMP konposatuekin gertatzen zenaren aurka, formaldehido falta eta adizioaren ondoren datozen kondentsazio erreakzioengatik maximo eta bukaerako kontzentrazioak bajuagoak dira. 50 minutu ondoren maximoa lortzea eta honek, **3.1. irudian** ikusten den formaldehidoaren kontzentrazioa 2 % inguruan heltzearekin batera gertatzeak, 2,4-DHMP eta 2,4,6-THMP konposatuen ondorengo eraketarako formaldehidorik ez zegoela adierazten du. Beste erresol guztiek maximo eta bukaerako kontzentraziodun makur antzerakoak dituzte. Dena dela, lortutako kontzentrazio maximo guztiak maila berdinean izateak, pisu molekular altuagoko konposatuen eraketan kontsumitzen hasi aurreko, konposatu hauen eraketarako kontzentrazio maximo bat existitzen dela onartu daiteke.

Aurrepolimeroak karbono hamairuzko erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiaz (^{13}C NMR) dimetilsulfoxido deuteratutan eta azetona deuteratutan aztertu ziren. Piku edota piku talde esanguratsuenen konparaketa egin ahal izateko, azalerak eraztuneko hidroxilo taldea daraman karbonoen (C—O) azalera zatitu ziren.

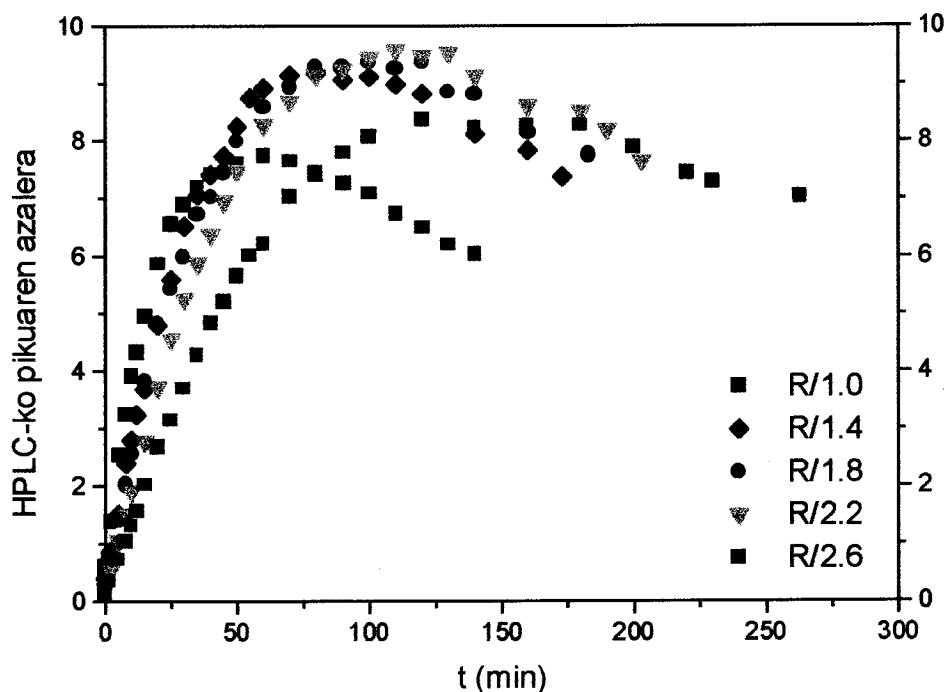
3.7. irudian aurrepolimeroetan aske gelditzen den formaldehidoaren erlazioak ikus daitezke. Balio hauek espektruko 82-95 ppm aldea integratuz kalkulatu dira, bertan formaldehido metilenglikola eta pisu molekular luzeagoko polimeroak erresonatzen dute eta. Aurrepolimeroan aske gelditzen den formaldehidoaren kantitatea F/P handitzen den heinean altuago bihurtzen da, lehenago HPLC-ko emaitzetan ikusi dena baieztatuz (**3.1. irudia**), eta Holopainen *et al.*-ek⁽⁵⁾ sodio hidroxidoz katalizatutako erresolendako argitaratuarekin bat etorri.



3.5. irudia. 2,6-dihidroximetilfenolaren (2,6-DHMP) bilakaera (HPLC-ko pikua azalera) sintesiaren zehar.

Eraztun fenolikoetako *orto* eta *para* posizio askeak ere aztertu daitezke ¹³C NMR-z. **3.8. irudian** *orto* eta *para* posizio erreaktibatugabeen erlazioak ikus daitezke. Literaturan^(5,9) azaltzen den bezala formaldehidoaren hasierako kontzentrazioa handitzen den heinean posizio huts hauen kopurua gutxitu egiten da, alde batetik formaldehidoa adizio erreakzioz itsasteko duen aukera handitzen delako, eta bestetik hidroximetilo talde hauek kondentsazioz posizio askeekin metileno eta eter erako zubiak eratzeko dituzten bideak erretzen

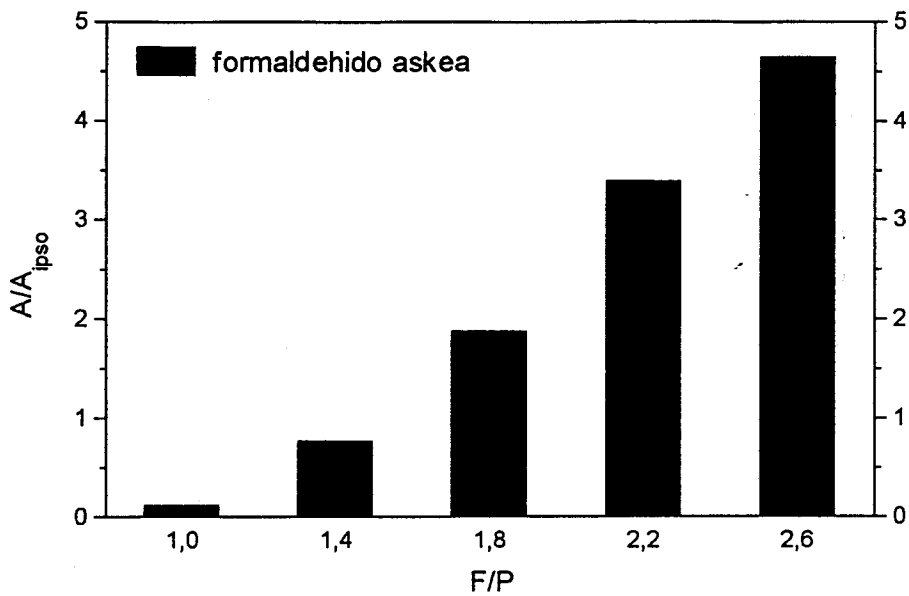
direlako. Aipatzekoa da R/2.6 erresolak posizio askeen kontzentrazioa gutxitzearen joera apurtzen duela.



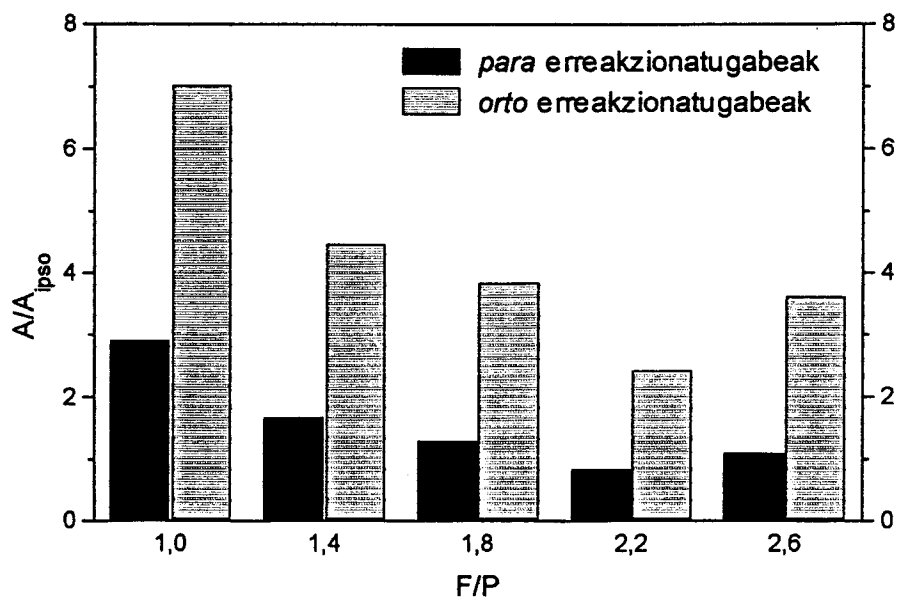
3.6. irudia. 2,4-dihidroximetilfenola (2,4-DHMP) + 2,4,6-trihidroximetilfenola (2,4,6-THMP) bilakaera (HPLC-ko pikuaeren azalera) sintesiaren zehar.

Eraztun fenolikoak elkartzeko eratzten diren zubien motak F/P erlazioaren menpean dago. **3.9. irudiak** aurrepolimeroetan eraturako dibenzilo eter motako zubian erlazioa azetona deuteratutan azaltzen du. R/1.0 erresolean ez ziren mota honetako loturarik detektatu, aldiz F/P = 1,4-dun erresoletatik aurrera eter zubien kopurua F/P erlazioarekin handitzen dira, R/2.6-rentzat ezik, zeinentzako pixkat gutxitzen diren. Lehenago ikusi dugun bezala, gero eta *orto* eta *para* posizio huts gutxiago hidroximetilo talde gehiago egongo dira eraztunetan kondentsatzeko prest, ondorioz beraien arteko kondentsazio erreakzioetatik eter motako loturak eratzea erreztua izango da. **3.10. irudiak** *para,para* eta *orto,para* metileno zubien erlazioa azaltzen ditu. Berriz ere, *orto,orto* motako metileno loturen gabezia ikusi ahal izan zen. Eter zubiekin bezala metileno erako loturak ere F/P handitzean anitzagoak dira. Dena den,

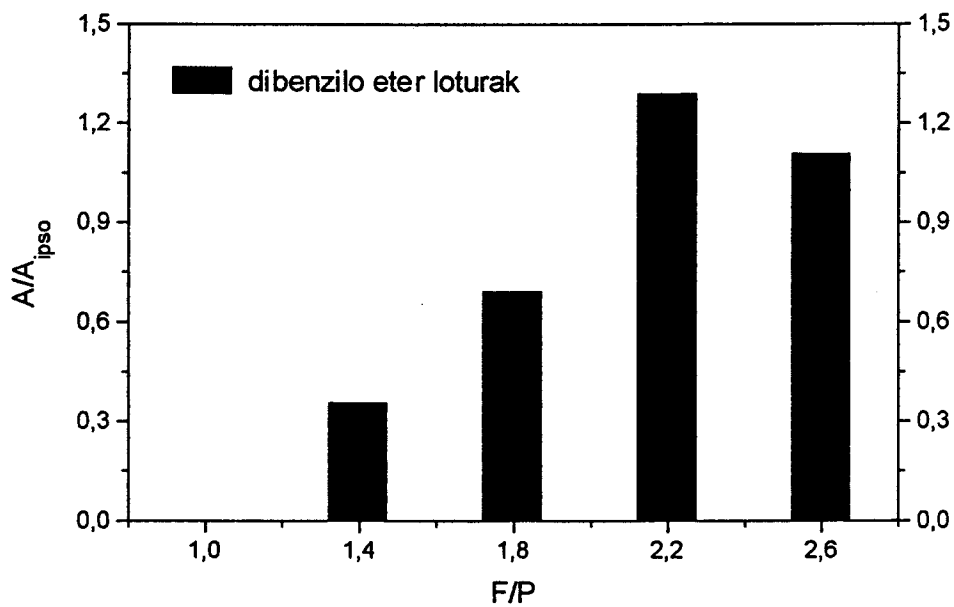
orto,para- eta para,para-metileno zubien erlazioa unitatearen inguru mantentzen da erresol guztientzako mota bietako zubien eraketa antzekoa erakutsiz. Berriz ere R/2.6 erresolak joeraren aurka egiten du zubien kantitate bajuagoa azalduz.



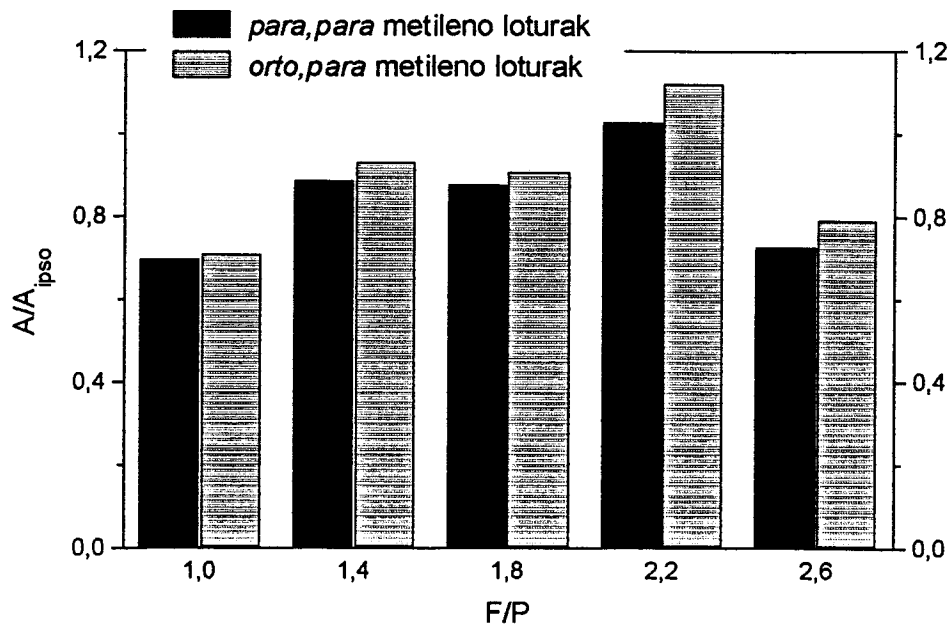
3.7. irudia. Formaldehido askea azetona deuteratutan.



3.8. irudia. Para eta orto posizio erreakzionatugabeak azetona duteratutan.



3.9. irudia. Dibenzilo eter loturak azetona duteratutan.



3.10. irudia. Para,para- eta orto,para-metileno loturak azetona deuteratutan.

3.3. Ondorioak

Hasierako nahastearen pH-a doitzeko beharrezkoa izan zen katalizatzaile kantitatea F/P erlazioa handitzearekin txikitu zen, errektiboen kontsumo eta produktuen eraketa abiadurengan eraginez.

^{13}C NMR eta HPLC-ko emaitzek aurrepolimeroan gelditzen den formaldehido askearen kantitatea hasierako F/P erlazioaren menpe dagoela frogatu zuten: ia ez zen formaldehidorik gelditzen R/1.0 erresolean R/2.6-k 8 % baino altuagoko kontzentrazioa erakusten zuen bitartean. Fenolaren desagertzea ere hasierako F/P erlazioaren eraginpean dago. Fenolaren kontsumorako F/P erlazioaren bi balio mugatzaile daude: F/P = 1,0-tik behera fenol kontzentrazio altua gelditzen da erreakzionatu gabe aurrepolimeroan; aldiz F/P > 2,0-dun erresoletan formaldehidoa da soberan dagoen errektiboa.

Formaldehidoaren kontzentrazioen aldaketa eta gehitutako katalizatzaile kantitate ezberdinen ondorioz 2-HMP eta 4-HMP konposatuen eraketan aurrepolimero guztientzat ezberdintasunak ageri dira. Nahiz eta F/P > 1,8-dun

erresolek R/1.0, R/1.4 eta R/1.8 baino katalizatzaile gutxiago behar izan, kontzentrazio maximoak azkarrago lortu zituzten, formaldehidoa soberan egoteak konposatu hauen eratze eta desagertzea aldi berean gerta arazi zuelako.

Bi- eta triordezkatutako fenolen bilakaerak F/P erlazioaren menpekotasunik ez zuten azaldu, R/1.0 ezik zeinen kasuan formaldehido eskasiak eraketa urriagoa ekarri zuen; hau da F/P balio mugatzaile bajaran azpitik aurkitzen da.

Bai metileno eta bai eter motako loturen kopurua F/P erlazioa handitzearekin igo egiten dira, posizio errektibatugabeen kantitatearen gutxitzearekin batera. Hidroximetilo taldeen kopurua handitzean erreztu egiten dira beraien arteko edota posizio hutsekin kondentsatzeko aukerak. R/2.6 erresolaren portaera joera hauetatik ezberdintzen da, posizio erreakzionatugabeen kopurua altuagoa eta eraztunak elkartzen dituzten loturen kopuru bazuagoa azalduz. Badirudi erresol honen eraketa ez dela besteena beste aurrera eraman.

3.4. Erreferentziak

1. So S. eta Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205 (1990).
2. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S. eta Grenier P., *Polymer*, **37**, 639 (1996).
3. Méchin B., Hanton D., Le Goff J. eta Tanneur J. P., *Eur. Polym. J.*, **22**, 115 (1986).
4. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
5. Holopainen T., Alvila L., J. Rainio J. eta Pakkanen T. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1183 (1997).
6. Knop A. eta Pilato L. A., 'Phenolic Resins', Springer-Verlag, Berlin, 1985.
7. King P. W., Mitchell R. H. eta Westwood A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1117 (1974).
8. Larroque S., 'Mécanismes et cinétiques de polymérisation de systèmes phenol / formaldéhyde. Etudes spectroscopiques et chromatographiques', Ph. D. Tesia. Université de Pau et des Pays de L'Adour, 1994.
9. Vazquez A, 'Espumas fenólicas'. Tesina. Universidad Nacional de Mar del Plata, 1986.

4. Atala

pH eta katalizatzaile kantitatearen eragina

Atal honetan aurkezten den lana ondorengo artikuluan argitaratu da:

G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverria, and I. Mondragon,

'Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation',

prestatzen.

4.1. Sarrera

Beste sintesi parametroen azterketa egin aurretik gertatu zen bezala, aurrepolimeroen eraketan katalizatzailearen kantitateak duen eragina aztertu aurretik egindako errepaso bibliografikoan aurkitutako ikerlanak sodio hidroxidoz katalizatutako erresoletan oinarritzen ziren^(1,2) trietilaminaren eragina aztertzen zuen gutxiren batekin⁽³⁾. Gainera, lan hauek ez ziren parametro honen aldaketan soilik oinarritzen, baizik eta beste parametro erabakiorren aldaketen eraginekin batera aztertzen ziren.

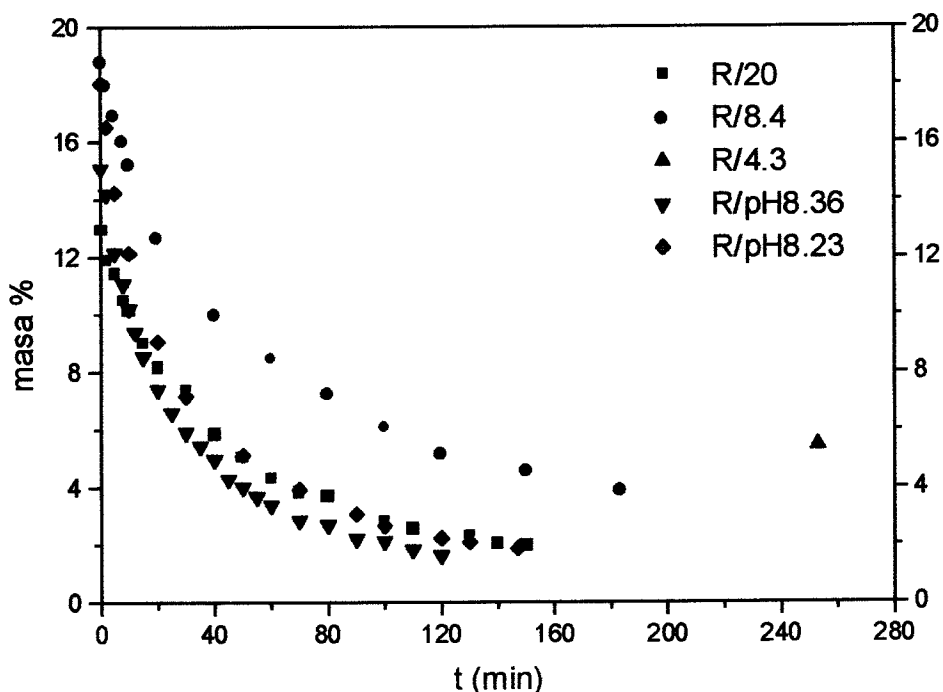
Erresol motako erretxina fenolikoaren aurrepolimeroen eraketan abiapuntu bezala fenola eta formaldehidoaren pH-aren balio finko bat hartu zen. Balio hau pH = 8,0 lortzeko hasierako nahasteari katalizatzaile alkalinoa gehitu zitzaion, kasu honetan trietilamina. Erabilitako formaldehido eta fenolaren nahasteen pH-a aldakorra eta katalizatzailearen basikotasun ahularen ondorioz erretxina bakoitzak ez zuen trietilamina kantitate berbera behar izan abiapuntuko pH = 8,0-a lortzeko. Ezberdintasun hauen ondorioz errektibo eta produktuen bilakaeretan eragina somatu zen.

Atal honetan ezberdintasun hauek aztertzeko bost erresolen eraketan bilakaerak aurkezten dira. Hauetatik hiru aurrepolimero pH = 8,0 finkoaz baina trietilamina kantitate aldakorrarekin (4,3g, 8,4g eta 19,9g) sintetizatu ziren (R/4.3, R/8.4 eta R/20); eta beste bi aurrepolimeroak katalizatzailearen kantitate berberaz (20g) baina hasierako pH ezberdinarekin (8,36 eta 8,23) prestatu ziren: R/pH8.36 eta R/pH8.23. Gainera, R/20 erretxina sintetizatzeke formaldehidozko ur disoluzioaren pH-a ez zen sodio hidroxidoz (1M) pH = 7,0-ra doitu beste erresol guztiekin egin zen bezala.

4.2. Emaitzak eta eztabaida

Trietilamina kantitate edota pH ezberdinaz sintetizatutako erresolen errektibo eta produktuen bilakaerak kromatografia likidoz jarraitu ziren. Lehenik eta behin ikusten den efektua kondentsazio denboran isladatzen da. Katalizatzaile kantitate gehitzean 1/1 g/g disolbagarritasuna uretan bukaerako

puntura heltzeko kondentsazio denbora laburtu egiten da. pH-aren eragina ez da hain argi ikusten kondentsazio denborarengan.

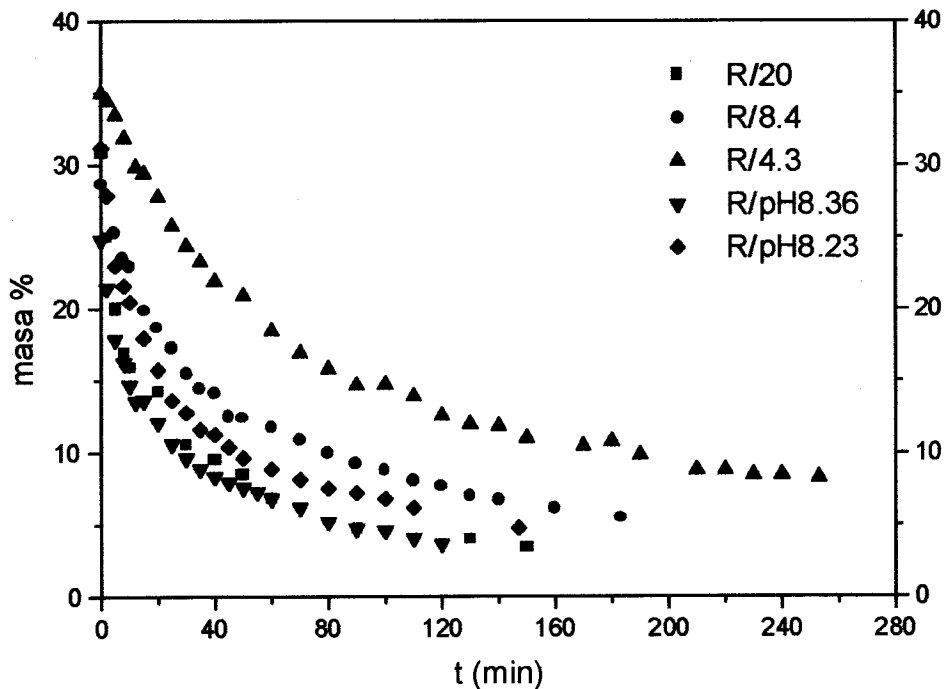


4.1. irudia. Formaldehido askearen bilakaera sintesiaren zehar.

4.1. irudian formaldehido askearen bilakaera sintesiaren zehar aztertu daiteke. R/4.3 erresolaren bukaerako balioa bakarrik azaltzen zaigu. Nahiz eta kondentsazio denbora gero eta luzeagoa izan katalizatzailearen kantitatea gutxitzean bukaerako kontzentrazioak handitu egiten dira. Trietilaminaren kantitatea handitzean formaldehidoaren desagertzearen abiadura handitu egiten da. Emaitza hau, Grenier-Loustalot *et al.*-ek⁽⁴⁾ sodio hidroxidoz katalizatutako erresolen ikerketekin bat datoz. Bestalde katalizatzaile kantitate berbera baina pH ezberdineko erresolen bukaerako kontzentrazioak, eta baita bilakaerak ere, berdintsuak dira. Formaldehidoaren adizioa gehitutako trietilaminaren arabera gertatzen dela dirudi.

Fenol askearen bilakaerak **4.2. irudian** azaltzen dira. Kasu honetan ere bukaerako kontzentrazioak katalizatzaile kantitatea handitzearekin txikitu egiten dira; pH ezberdineko erresolek bukaerako fenol kontzentrazio antzerakoa erakusten dutelarik. Berriz ere kondentsazio denbora luzatu arren errektiboan

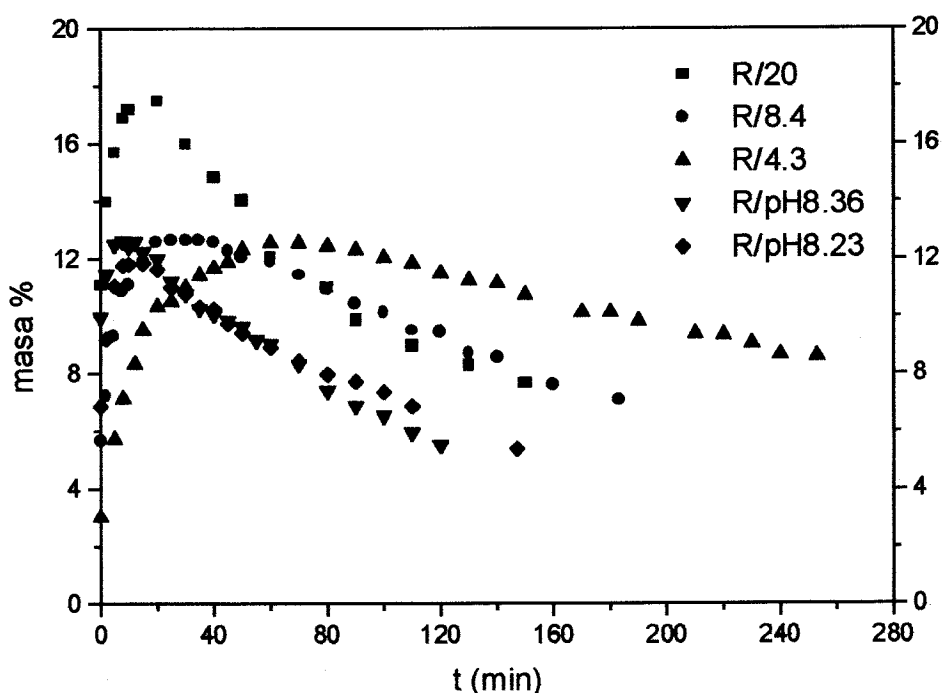
kontsumoa murriztu egiten dela ikus daiteke. Bestalde, trietilaminaren kantitatea txikitzerakoan fenolaren desagertze abiadura ere moteldu egiten da. Formaldehidoaren adizioan trietilaminaren kantitatearen garrantzia errektiboen desagertzean nabaritzen da.



4.2. irudia. Fenol askearen bilakaera sintesiaren zehar.

4.3. irudian 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar irudikatzen da. Katalizatzaile kantitatearen aldaketari buruz konposatuaren eratze abiaduran eragina duela onar daiteke. Trietilaminaren kantitatea gehitzean eraketa prozesuaren azkartzea sortarazten da. R/20 erresolak ezik aurrepolimero guztiek kontzentrazio maximo berdina lortzen dute baina ondoren katalizatzailearen kantitatearen kontsumoa aldatu egiten da; horrela R/4.3 erresolak aurkezten du bukaerako balio altuena eta R/pH8.36 eta R/pH8.23 aurrepolimeroek bajuena. Azken bi hauen artean ez dira diferentzia nabarmenik somatzen. Aipatzekoa da R/20-ren portaera. Kontutan hartu beharra dago erresol hau sintetizatzeko orduan formaldehidoaren pH-a ez dela beste kasuetan bezala sodio hidroxidoz (1M) pH = 7,0-ra doitu. Trietilamina kantitate berbera (baina pH ezberdina) duten beste bi erresolen pareko konposatu eratze

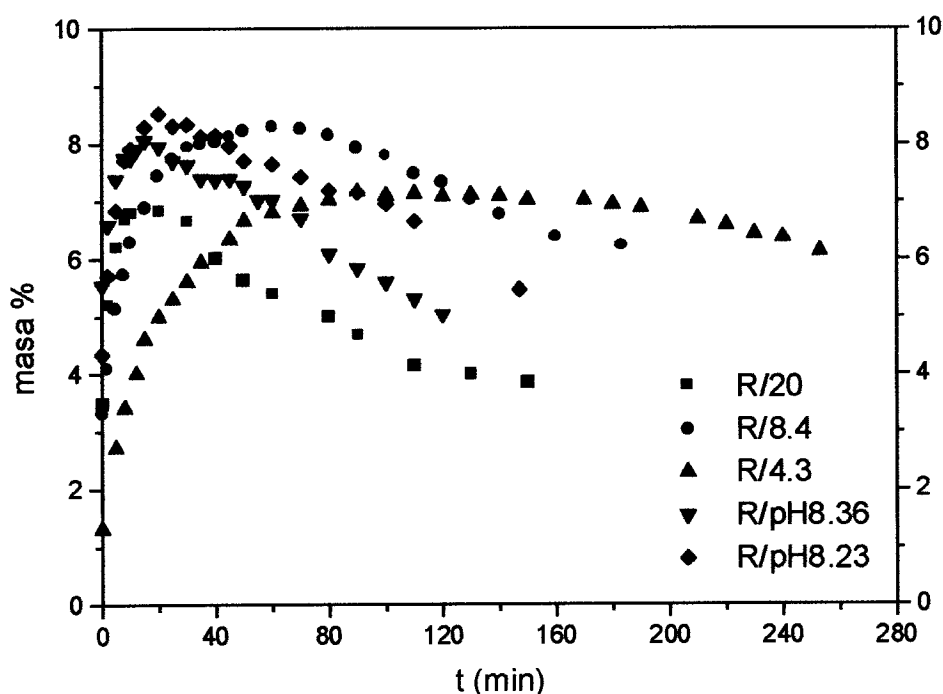
abiadura eta maximoa lortzeko denbora erakusten dituen bitartean, kontzentrazio maximo eta bukaerako balio altuagoak azaltzen ditu. Trietilaminaren kantitate hain altuak lehengo formaldehidoaren ordezkaketa eraztun fenolikoko *orto* posizioruntz bideratzen duela dirudi, katalizatzaileak fenolarekin parte hartu dezakelarik tartekari bezala. R/pH8.36 eta R/pH8.23 erresolen kasuan nahiz eta trietilamina kantitate berbera egon, gehitutako sodio hidroxidoaren hidroxilo taldeen eraginaz fenolato ioiak eratu eta ordezkaketa *para* posizioruntz bideratzea litzateke ezberdintasun hauen arrazoi.



4.3. irudia. 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaeren makurrek 2-HMP-ren antzeko itxura hartzen dute (4.4. irudia). Berriz ere katalizatzaile kantitatea gehitzean erreakzio abiadurak azkartu eta maximoa lortzeko denborak laburtu egiten dira. 4-HMP-ren kasuan lortutako kontzentrazio maximoak askoz ere parekoagoak dira erresol guztientzat, R/20-k balio pixkat bajuagoa izan arren. Azken honek, R/pH8.36 eta R/pH8.23-k bukaerako balio bajuagoak dituzte katalizatzailearen kantitate altuaren eraginez konposatuaren desagertzea erretzen delako. Hiru erresol hauen artean ezberdintasun nabarmena R/20-an ikus daiteke 2-HMP-

ren eraketan gertatzen zenaren aurka, 4-HMP-ren maximoan R/20-k kontzentrazio bazuago erakusten du, agian trietilaminaren *orto* zuzentze efektua dela eta *para* posizioa aktibatzekeo beharrezkoak diren fenolato ioiak eratzeko aukera gutxitu egiten delako.

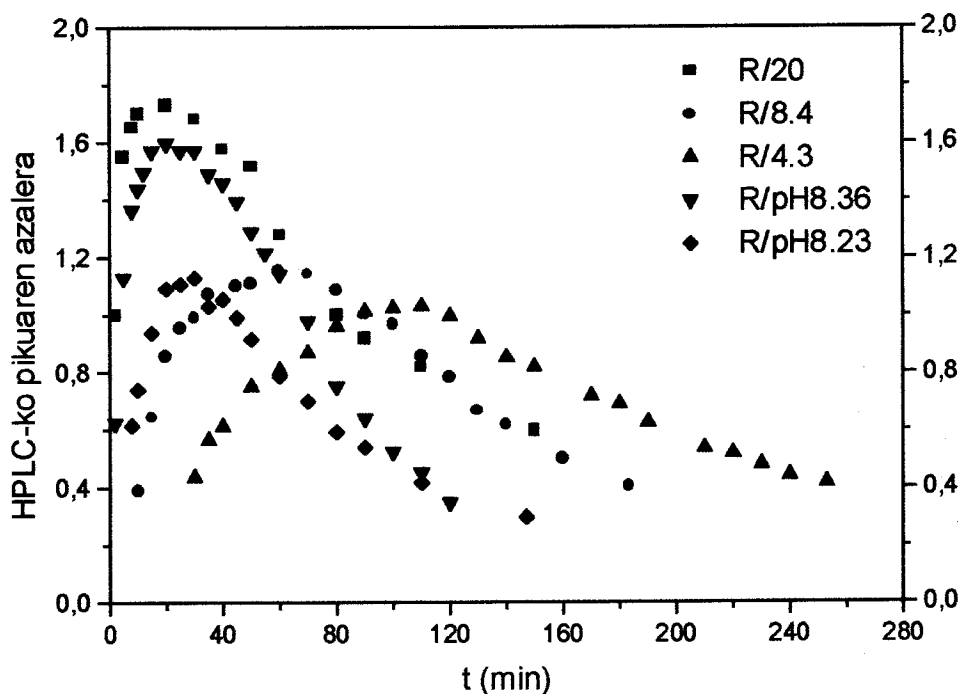


4.4. irudia. 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

Formaldehidoaren bigarren eta hirugarren adizio produktuak ere kromatografia likidoz jarraitu ziren eta ondorengo irudietan HPLC-ko pikuen azalaren bilakaerak azaltzen dira.

4.5. irudian 2,6-dihidroximetilfenolari (2,6-DHMP) dagozkion makurrak ikus daitezke. Nabarmenki ikus daiteke trietilamina kantitatearen efektu katalitikoak. R/4.3 eta R/8.4 erresoletan konposatu honen eratzeta ez da zero denboran gertatzen, minutu batzu atzeratzen da baizik. Berriz ere R/20 erresolak aurkezten du maximorik altuena, formaldehidoaren adizioa *orto*-runtz bideratzen duenaren adibide. Kasu honetan R/pH8.36 erresolak ere maximo altua azaltzen du trietilamina kontzentrazio altuak eraginda ziurrenez. Aurrepolimero guztiek bukaerako kontzentrazio bazuak dituzte 2,6-DHMP-ren

erreaktibotasun altua dela eta (*para* posizio hutsa izateak galerazten du konposatu honen presentzia luzea).

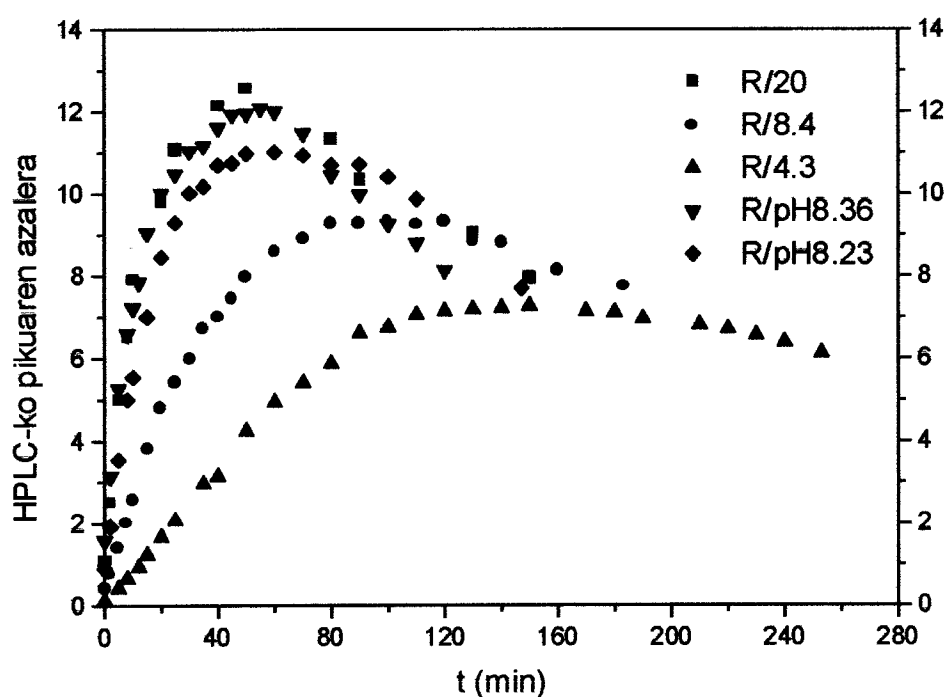


4.5. irudia. 2,6-dihidroxiometilfenolaren (2,6-DHMP) bilakaera (HPLC-ko pikua azalera) sintesiaren zehar.

2,4-dihidroxiometilfenol (2,4-DHMP) eta 2,4,6-trihidroxiometilfenolaren (2,4,6-THMP) bilakaerei dagokienez erresolen arteko ezberdintasunak garbi asko ikusten dira (**4.6. irudia**). Katalizatzailezko 20 gramodun erresolek makur berdina azaltzen dituzte: erreakzio abiadura, maximoa lortzeko denbora eta bukaerako kontzentrazio berdintsuak, ez dago pH-aren eragin esanguratsurik. Trietilaminaren kantitatea gutxitzen doan heinean maximoak atzeratu eta txikitu egiten dira, baita ere bukaerako kontzentrazioak ere. Katalizatzailearen kantitateak ordezkapena bultzatu eta azkartu egiten du, nahiz eta kondentsazio denborak laburtu. pH tarte hain hestuek ez ditu ezberdintasun nabariak sortarazten adizioko lehen produktuen bilakaeretan.

¹³C NMR-ko espektruetatik atera daitezkeen emaitza garrantzitsuenak ondokoak dira. Aurrepolimeroetan gelditzen den formaldehidoari buruz kromatografia likidozko entseietan frogatu dena espektroskopiaz berretsi

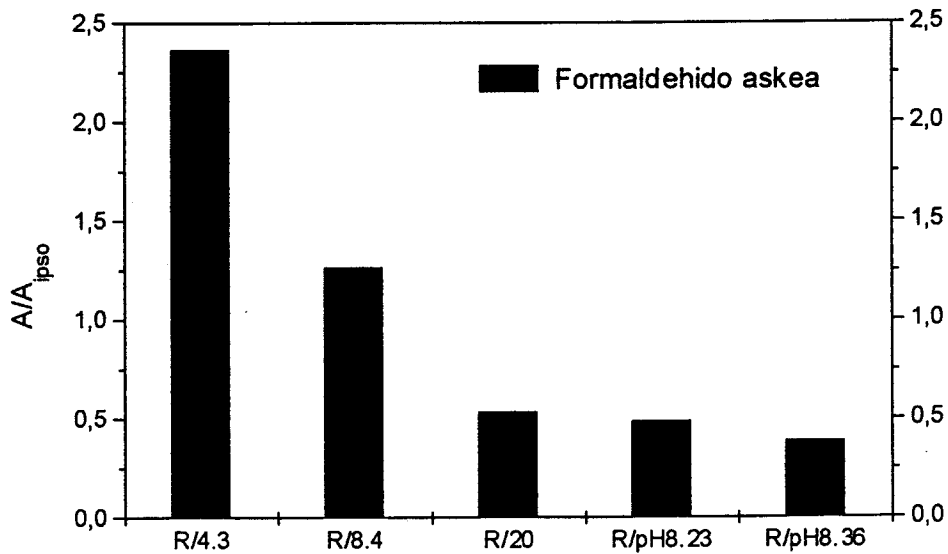
egiten da; hau da bukaeran erreakzionatu gabe gelditzen den formaldehido kopurua gutxitu egiten dela gehitutako katalizatzailearen kantitatea handiagotzen den heinean. **4.7. irudian** formaldehido gehien erakusten duen erresola R/4.3 da, R/8.4-az jarraituta eta ondoren beste hirurak, zeinek 20g trietilaminaz katalizatu ziren. pH-aren eraginari dagokionez eta aztertutako tartean ez du diferentzia esanguratsurik sortarazten gutxitze konstante eta apal bat besterik somatzen den arren.



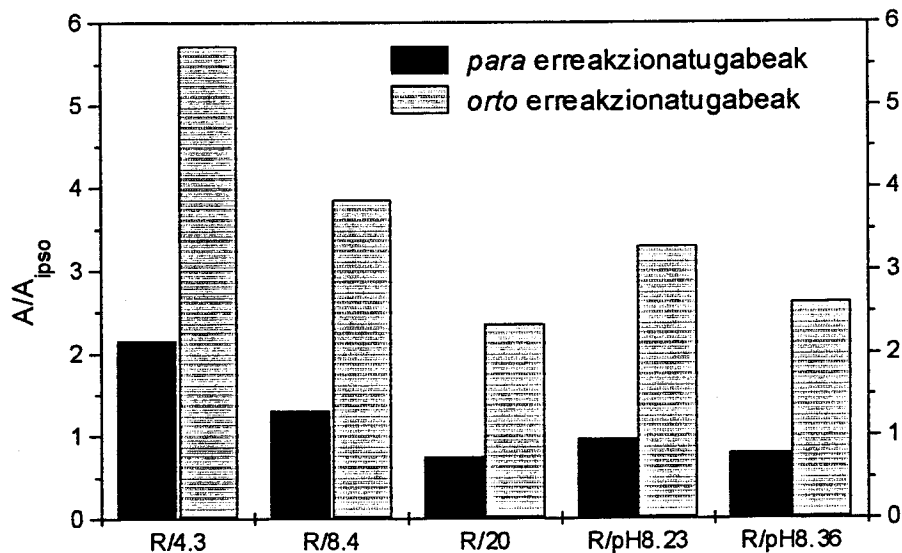
4.6. irudia. 2,4-dihidroximetilfenola (2,4-DHMP) + 2,4,6-trihidroximetilfenola (2,4,6-THMP) bilakaera (HPLC-ko pikuen azalera) sintesiaren zehar.

Espektru berdinetatik atera daitekeen beste emaitza batzu eraztun fenolikoetan erreaktibatu gabe gelditzen diren *para* eta *orto* posizioen kopurua dira. **4.8. irudian** bost aurrepolimeroetan posizio erreaktibatugabe hauen presentzia zenbatekoa den ikus daiteke. Alde batetik, katalizatzaile kantitatea handitzen doan heinean bai *orto* eta bai *para* posizio hutsen kopurua argi gutxitzen da. Aurretik ikusi den bezala formaldehidoaren kontsumoa era berean handitzean posizioak bete egiten dira. pH-aren eragina behin eta berriz ez dela oso nabarmena esan daiteke; R/20, R/pH8.23 eta R/pH8.36 erresolen arteko

ezberdintasun apalek ez dute joera garbirik jarraitzen, ez da eragin argirik ondorioztatzen.



4.7. irudia. Formaldehidoa (80-95ppm) dimetilsulfoxido deuteratutan.



4.8. irudia. Aurrepolimeroetako para eta orto posizio erreakzionatugabeak dmso deuteratutan.

4.3. Ondorioak

Erabilitako bi teknika analitikoen bitartez emaitza antzerakoak lortu eta ondorio parekoak atera ziren. Orokorrean katalizatzailearen kantitateak nabarmenki eragiten du erresol motako aurrepolimeroen eraketan: gehitutako trietilaminaren kantitatea handitzerakoan kondentsazio denbora laburtu, erreakzio abiadurak azkartu eta erreakzio maila aurreratuagoak lortzen dira. Bestalde, aztertutako pH tartean ez dira ezberdintasun oso bereziak somatzen. Beharrezkoa litzateke, beste ikertzaile batzuek egin zuten bezala^(4,5) pH tarte zabalago batetan aritzea.

Sintesian erabilitako baldintza ezberdinak kontutan hartuta aipatzekoa da R/20 erresolaren portaera. Formaldehido eta fenolaren kontsumoen eta kondentsazio denbora eta erreakzio abiaduren aldetik katalizatzaile kantitate berbereko erresolen pareko portaera azaltzen du, hau da zinetikoki ezberdintasunik ez dira somatzen, aldiz mekanistikoki eragina duela ikusten da. Beste erresol guztietako formaldehidoaren pH-a doitzeko sodio hidroxidoa gehitu izan zen eta baliteke gehitutako hidroxilo taldeek formaldehidoak duen azido formiko eta besteak neutralizatzeaz gain fenolato ioiak sortzean eragin izana eta ondorioz *para* posizioarenganako adizioa erreztu. R/20-n hidroxilo taldeak ez egotean adizioa trietilaminaren parte hartze zuzenarekin *orto* posizioruntz bideratua izan zela dirudi. Baliteke aminak eta formaldehidoak (metilenglikola, alegia) fenolatoarekin elkartu eta beste katalizatzaile mota batzuek egiten dutenaren antzera, kelato erako tartekari baten bitartez adizioa *orto*-runtz bideratu izana. Bide berdinetik baina amina primarioekin sintetizatzen dira azkenaldi honetan horrenbeste abantaila erakusten ari diren polibenzoxazina motako erretxina fenolikoak ere⁽⁶⁻⁹⁾.

4.4. Erreferentziak

1. Sebenik A., Vizovisek I. eta Lapanje S., *Eur. Polym. J.*, **10**, 278 (1974).
2. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S. eta Grenier P., *Polymer*, **37**, 639 (1996).
3. King P. W., Mitchell R. H. eta Westwood A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1117 (1974).
4. Grenier-Loustalot M.F., Larroque S., Grenier P., Leca J. P. eta Bedel D., *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
5. So S. eta Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205 (1990).
6. Ning X. eta Ishida H., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.Ed.*, **32**, 1121 (1994).
7. Jang J. eta Shin S., *Polymer J.*, **27**, 601 (1995).
8. Ishida H. eta Rodriguez Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1751 (1995).
9. Wirasate S., Dhumrongvarapom S., Allen D. J. eta Ishida H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1299 (1998).

5. Atala

Kondentsazio temperaturaren eragina

*Atal honetan aurkezten den lana ondorengo artikuluan argitaratu da:
G. Astarloa Aierbe, J. M. Echeverria, C. C. Riccardi, and I. Mondragon,
'Influence of the condensation temperature on the phenolic resol resin formation', prestatzen.*

5.1. Sarrera

Erresol motako aurrepolimeroen eraketan eragiten duten hainbat parametro ikertu ondoren atal honetan kondentsaziozko tenperaturaren aldaketek eragiten duten efektua aztertzen da. Industria mailan erresolen eraketa prozesuetan tenperatura ezberdinak erabiltzen dira, batzu bajuak 50-60°C ingurukoak eta beste erretxina batzuetan altuagoak, errefluxuzkoak (100°C). Tenperatura tarte honetan beste balio asko erabil daitezke baita ere baina garrantzitsuenetakoa 80°C litzateke. Gainera, erretxina bakoitzari beharrezkoak diren ezaugarriak emateko tenperatura ezberdineko zikloak erabiltzen dira sintesiaren zehar, adibidez, tenperatura bajuak hasieran formaldehidoa eraztun fenolikoetara gehitu dadin eta ondoren tenperatura jaso kondentsazioa erreakzioen bidez erretxina sareatzeko.

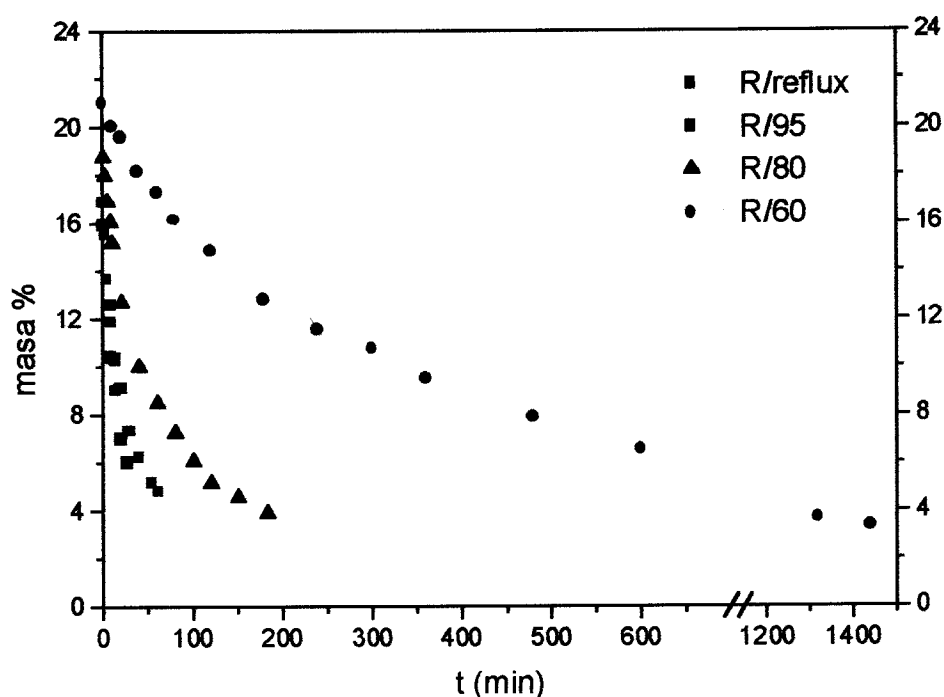
Urteetan zehar argitaratu diren ikerketa lanetan mota guztietako tenperatura eskemak azaltzen dira. Batzuek⁽¹⁻⁸⁾ tenperatura finakoak erabili izan dituzte erresolak sintetizatzeke edo eredu konposatuekin ikertzeko eta beste batzuek⁽⁹⁻¹¹⁾ tenperatura ezberdinen konbinaketak. Ikerketa hauetatik gehienak sodio hidroxidoz katalizatutako erresoletan oinarritzen dira, beste katalizataile mota batzuen eta hain zuzenago, trietilaminaren inguruko ekarpenak urriak direlarik. Gainera kasu bakoitzean sintesian eragiten dituzten parametroen balio ezberdinek emaitzen konparaketa zuzenak zaildu egiten dituzte.

Atal honetan, trietilaminaz katalizatutako, F/P = 1,8 erlazio molarreko eta 60°C, 80°C, 95°C eta errefluxuan (98-102°C) sintetizatutako lau aurrepolimeroen eraketa aztertzen da.

5.2. Emaitzak eta eztabaida

Erretxina fenolikoaren sintesiarengan kondentsazio tenperaturak eragiten duen lehenengo efektua nahasteak uretan 1/1 g/g disolbagarritasuneko bukaerako puntua lortzeko behar duen denboran isladatzen da. Gero eta kondentsazio tenperatura altuagoa izan laburragoa da sintesi denbora. Atal honen irudietan ikus daitekeen bezala aztertutako tenperaturak hiru taldetan

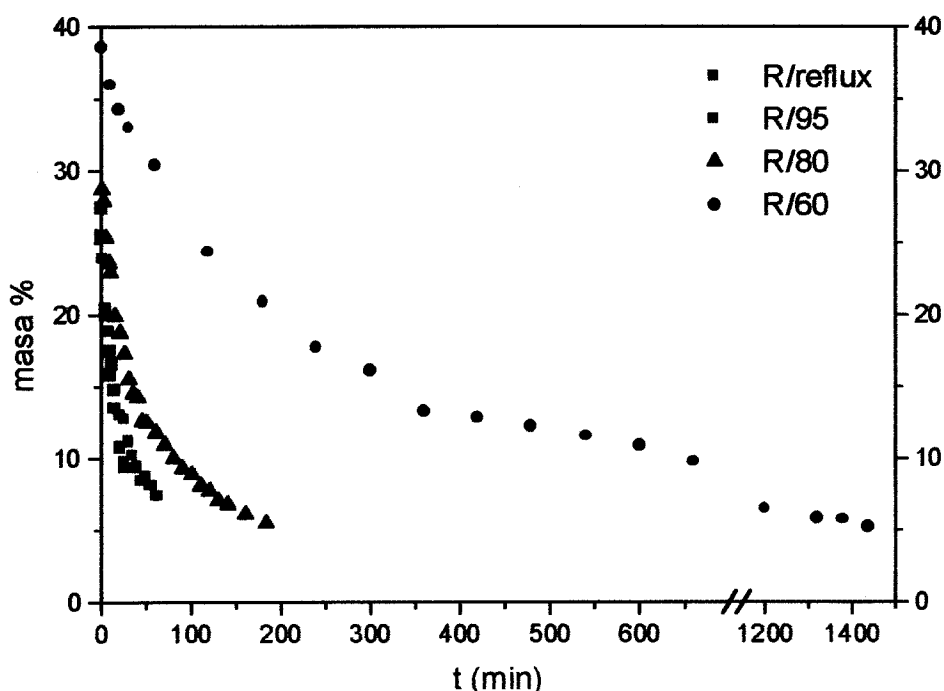
sailkatu daitezke. R/60 erresolak bilakaera oso motela eraman zuen, kondentsazio denbora 1420 minututakoa izan zelarik. 95°C eta errefluxuan sintetizatutako aurrepolimeroak denbora askoz laburragoan heldu ziren kondentsazioa gelditzeko bukaerako puntura, R/80 erresolak hiru ordu inguruko denbora behar izan zuen bitartean. Erreaktiboaren desagertze abiadurek ere isladatzen dute kondentsazio denboraren eragina (5.1. eta 5.2. irudiak). Temperatura handitzen den heinean formaldehido eta fenolaren kontsumoa adierazten duten makurren maldak handiagotzen dira eta ondorioz kontsumo abiadurak handitzen dira baita ere.



5.1. irudia. Formaldehido askearen bilakaera sintesiaren zehar.

5.1. irudiak sintesien zehar formaldehido askeak jasandako bilakaerak erakusten ditu. Gero eta kondentsazio tenperatura handiagoa izan zero denborako kontzentrazioak txikiagoak dira, bukaerakoak handitzen diren bitartean, formaldehidoak eraztun fenolikoetako posizio erreaktiboetan sartzeko duen denbora laburragoaren ondorioz. Gainera kondentsazio tenperatura altuagoa zen heinean denbora gehiago behar izan zuen hasierako nahasteak

kondentsazio tenperaturara heltzeko eta beraz formaldehido aske gehiago kontsumitu zen berotze prozesuan.

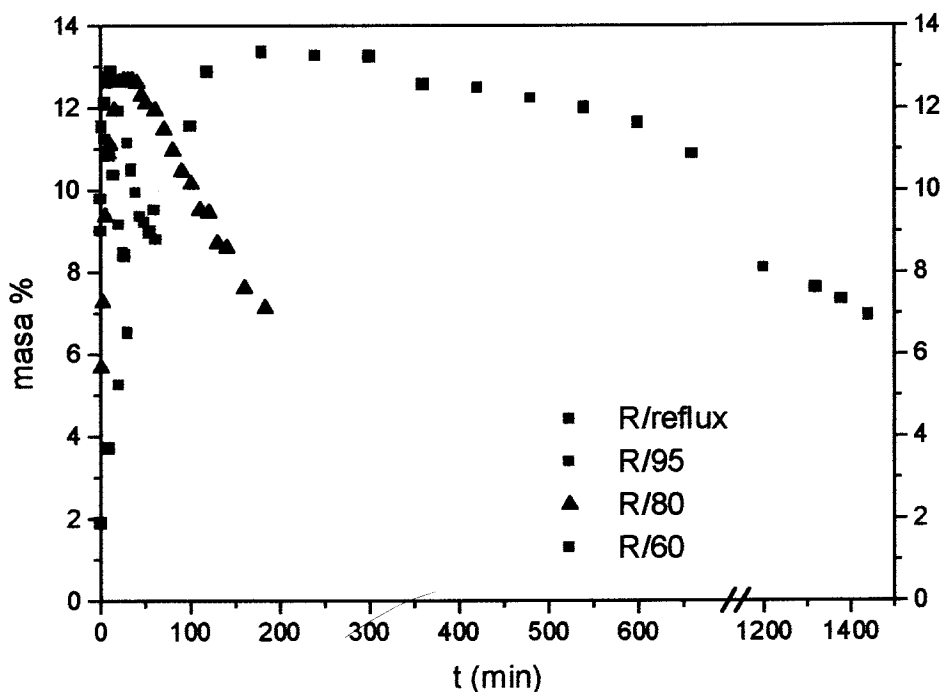


5.2. irudia. Fenol askearen bilakaera sintesiaren zehar.

5.2. irudian ikusi daitekeen bezala fenol askearen bilakaeren makurrek **5.1. irudiko** formaldehido askearen bilakaeren antza handia daukate. R/60 erresolak behar izan zuen kondentsazio denbora luzea dela eta, fenolaren kontsumoa zero denboran oso baxua izan zen, beste aurrepolimeroekin konparatuz bukaerako kontzentrazioa baxuena azaltzen duen bitartean. Beste makurrek bukaerako kontzentrazio altuagoak azaltzen dituzte kondentsazio tenperatura handitzen den heinean. Formaldehido askearekin gertatzen zenaren antzera fenolaren erreakzio abiadurak tenperaturarekin handitzen dira erresol guztientzat.

Tesi honen zehar aztertutako parametro ezberdinen artean kondentsazio tenperaturak zinetikoki eragiten du gehien aurrepolimeroen eraketa prozesuan. Kondentsazio denbora kontrolatzearen efektuak, zeina katalizatzaile kantitatearen efektuaren parekotzat hartu daitekeen, erreaktiboen kontsumo

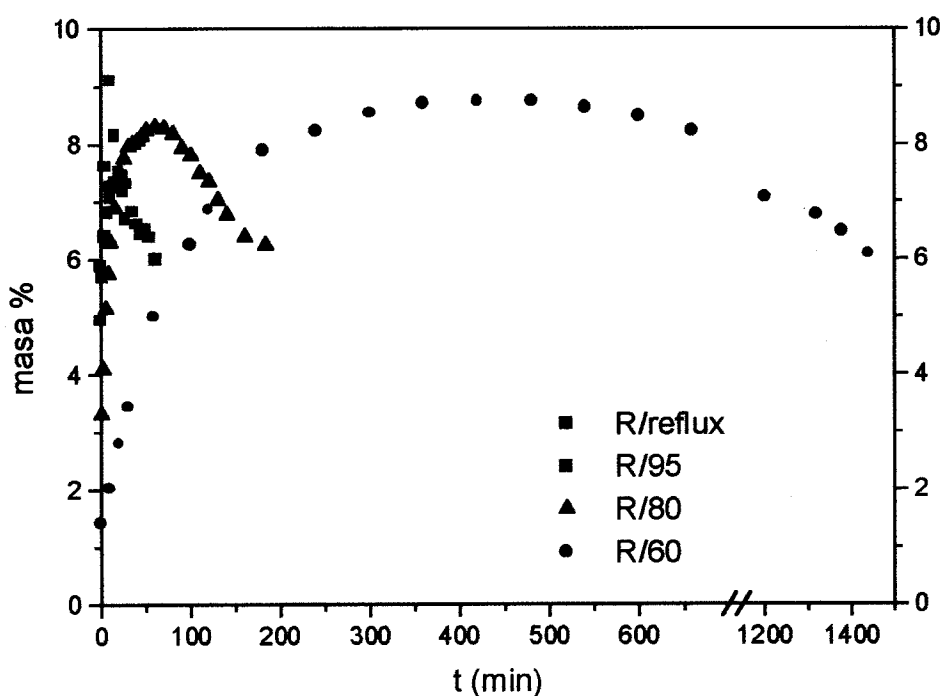
maila eta abiadura ezberdinak dakartza eta ondorioz lehen erutzen diren adiziozko produktuen kontzentrazioak ere bai.



5.3. irudia. 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

5.3. irudiak 2-hidroximetilfenolaren (2-HMP) bilakaera sintesian zehar azaltzen du. Berriz ere tenperatura da erreakzio abiadura kontrolatzen duena, 2-HMP-ren eraketa abiadura, alegia. Zero denboran kontzentrazio diferentziak nabarmen agertzen dira, gero eta tenperatura altuagoa izan kontzentrazio altuagoak eratzten dira; dena dela kontzentrazio maximo berdintsuak azaltzen dira, R/reflux erresolarentzat ezik, zeina kantitate pixkat txikiagoan eratu zen. Bestalde, bukaerako kontzentrazioei dagokienez, R/60 eta R/80 erresolek 7 % inguruko balioak dituzte, tenperatura altuagoetan sintetizatutako aurrepolimeroek 8 %-tik jeisten ez diren bitartean. Dena dela, diferentzia hauek errore esperimentalaren barne daudela onar daiteke eta erresol guztiek antzerako 2-HMP-zko kontzentrazioak azaltzen dituztela ondoriozta.

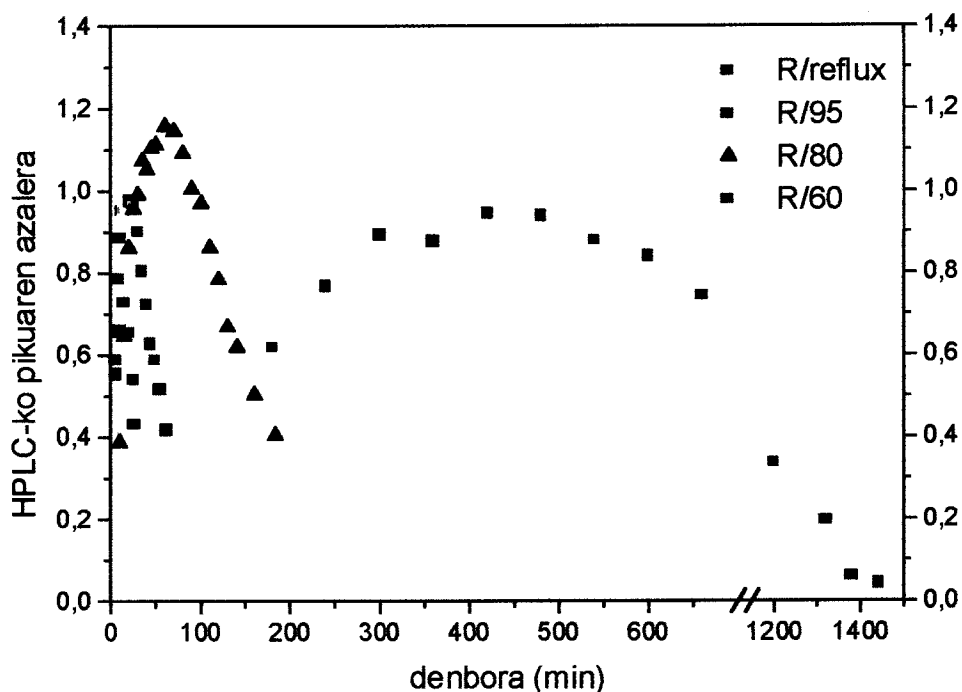
Fenoleko *para* posizio errektiboarenganako formaldehidoaren adizioak, hots 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) eraketak, R/60, R/80 eta R/95 erresolentzako antzerako kontzentrazio bilakaerak azaltzen ditu (5.4. irudia). Kondentsazio tenperatura handitu heinean zero denborako kontzentrazioak handitu egiten diren bitartean, ez dira maximoetako eta bukaerako kontzentrazioetan diferentzia nabarmenik somatzen. R/reflux erresolak lortzen duen kontzentrazio maximo altua aztertu beharra dago. 2-HMP-ren bilakaeraren maximo bazuagoaren ondoren 4-HMP-ren bilakaeraren maximoa beste aurrepolimeroena baino altuago azaltzen da. Badirudi formaldehidoaren adizioa *para* posizioengan *orto*-engana baino bideratuagoa dagoela errefluxuan sintetizatutako erresolentzako eta tenperatura bazuagoetan egindako aurrepolimeroekin konparatuz beti ere.



5.4. irudia. 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) bilakaera sintesiaren zehar.

Aurreko ataletan aztertutako trietilaminaz katalizatutako erresoletan espero zen bezala 2-HMP-ko *orto* posizio errektiboarenganako bigarren formaldehidoaren adizioaren maila ez zen oso altua gertatu. 5.5. irudiak 2,6-dihidroximetilfenolaren (2,6-DHMP) bilakaerak adierazten ditu. 2,6-DHMP-ren

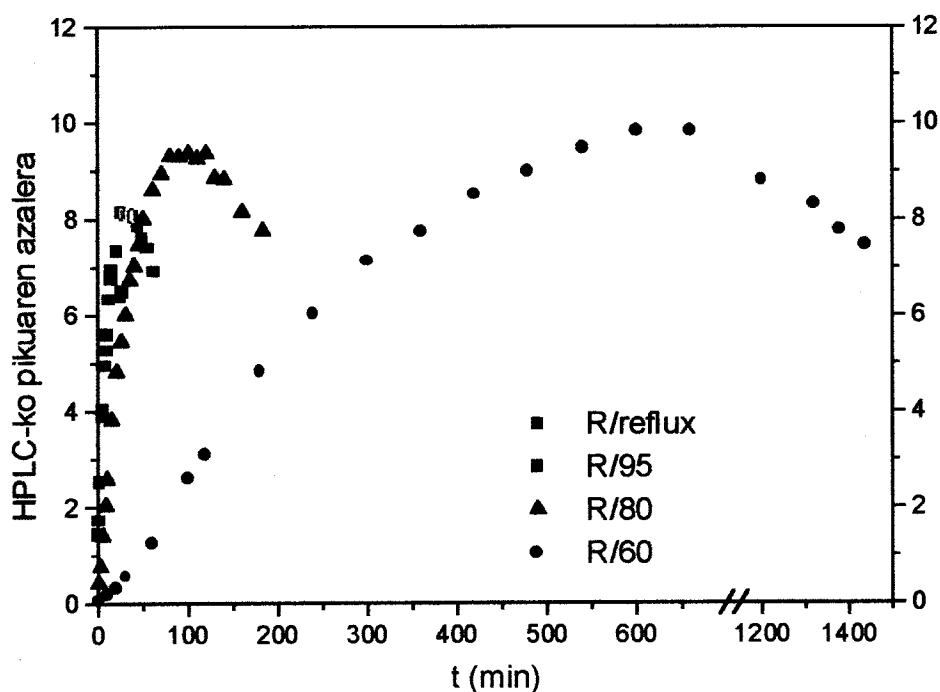
para posizio askearen errektibotasun altua dela eta, maximoaren ondorengo kontsumoa beste konposatuarenarekiko konparatuz altuena izan zen. R/reflux, R/95 eta R/80 aurrepolimeroentzat gero eta tenperatura bajuagoa izan eratutako kontzentrazio maximoa altuagoa izan zen. Nahiz eta kontzentrazio maximoetan diferentziak azaldu erresol hauek bukaerako balio berbera azaldu zuten ($\approx 0,4$). Portaera hauetaz aldenuz 2,6-DHMP-ren eratzea 90 minutuz atzeratu zen R/60 erresolaren kasuan. Gainera bere bukaerako kontzentrazioa ia zero bihurtu zen, maximokoa besteena baino bajuago zen bitartean. Kondentsazio denbora luzeak 2,6-DHMP konposatuaren kontsumoa erreztu zuen ia erabat desagertu arte kondentsaziozko 1420 minutu ostean.



5.5. irudia. 2,6-dihydroximetilfenolaren (2,6-DHMP) bilakaera (HPLC-ko pikuren azalera) sintesiaren zehar.

2,4-dihydroximetilfenola (2,4-DHMP) eta 2,4,6-trihydroximetilfenolaren (2,4,6-THMP) bilakaerak makur bakar batez adierazten dira **5.6. irudian** erabilitako baldintza kromatografikoetan ez bait ziren bereizten. Kasu honetan lau erresolentzako kontzentrazio maximoak txikiagotu egiten dira kondentsazio tenperaturak handitzen diren heinean. Gero eta kondentsazio tenperatura

bajuagoa izan kondentsazio denbora luzeagoa bihurtzen zen eta ondorioz ordezkapen altuagoko konposatuaren eraketa erretu. 2,6-DHMP konposatuaren antzera maximotik bukaerarako kontsumoa gutxitu egiten zen tenperatura handitzean, kondentsazio denborak murriztean, alegia.

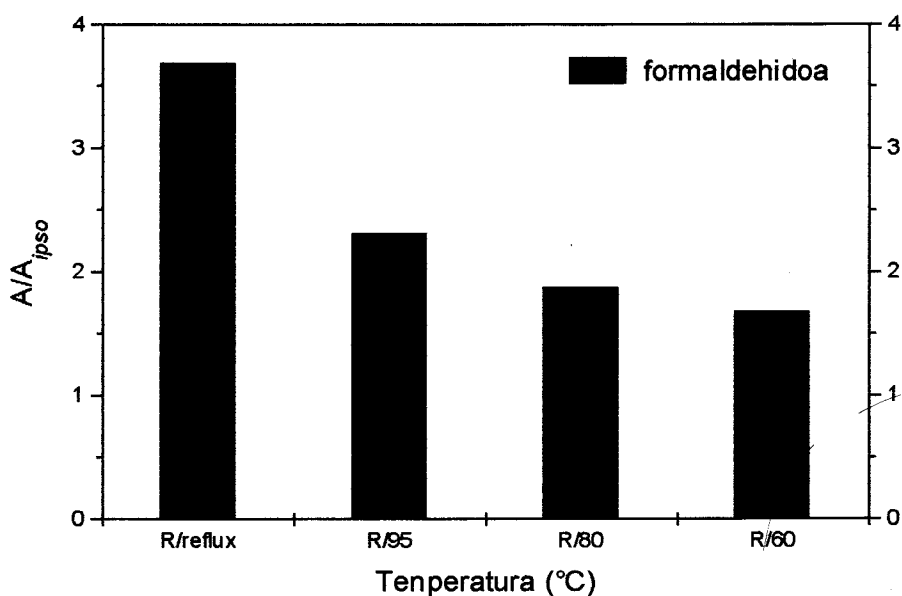


5.6. irudia. 2,4-dihidroxi metilfenola (2,4-DHMP) + 2,4,6-trihidroxi metilfenola (2,4,6-THMP) bilakaera (HPLC-ko pikuen azalera) sintesiaren zehar.

Aurrepolimeroak karbono hamairuzko erresonantzia magnetiko nuklerrezko espektroskopiaz (^{13}C NMR) dimetilsulfoxido deuteratutan eta azetona deuteratutan aztertuak izan ziren. Ez ziren diferentzia kualitatiborik somatu. Espektru hauetako pikuen edo piku taldeen azalera hidroxilo fenolikodun karbonoen pikuen azalera osoarekiko erlazioatzen ziren konparaketa zuzena egin ahal izateko.

5.7. irudiak ^{13}C NMR-en bitartez aurrepolimeroetan gelditutako formaldehido askearen erlazioa azaltzen du. Aurrez aztertutako emaitza kromatografikoekin bat datoz emaitza hauek. Formaldehidoaren kantitatea kondentsazio tenperaturarekin handitzen da. Kondentsazio denbora bajuagoak

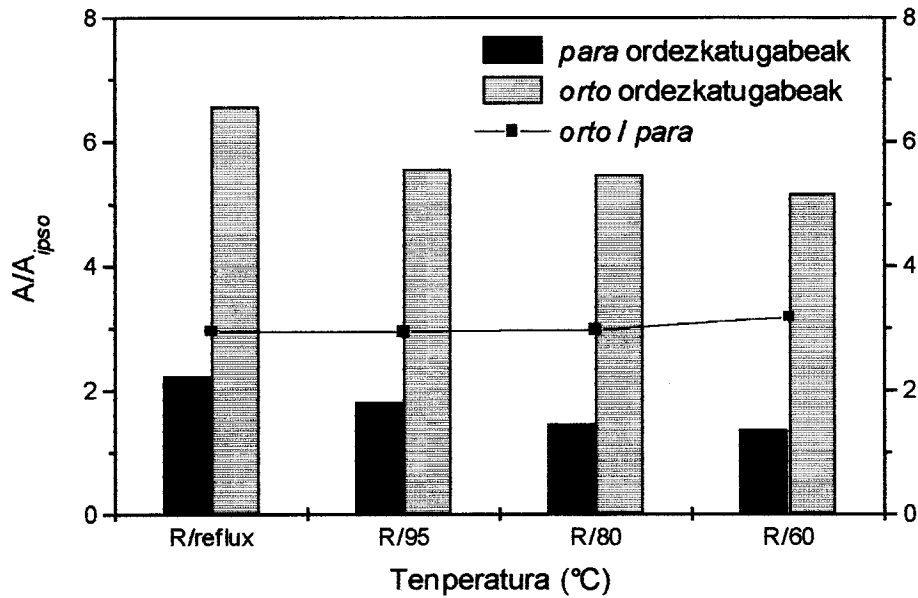
formaldehido askearen kontsumoa galeraztu zuen bukaerako kontzentrazioa hazi araziz.



5.7. irudia. Formaldehidoa aurrepolimeroetan (80-95ppm) azetona deuteratutan.

Formaldehidoaren adizio bajuagoarengatik eraztun fenolikoetan bete gabe gelditu ziren *orto* eta *para* posizioen kopurua handitu egiten da temperaturarekin (**5.8. irudia**). Berriz ere, *para* posizio askearen erreaktibotasun altuagoa frogatua gelditzen da *orto* / *para* erlazioarengatik. *Orto* eta *para* posizioen erreaktibotasun berberekoak balira erlazioak 2 balioa hartuko luke, eta atal honetan aztertu diren erresolen kasuan erlazio hau 3 inguru mantentzen da.

Aurrepolimero guztietan eraztun fenolikoak elkarlotzeko hiru lotura mota detektatu dira. Alde batetik, metileno erakoak (-CH₂-), *para,para* erakoak batzu eta *orto,para* motakoak bestek; eta bestaldetik eter motakoak (-CH₂-O-CH₂-), zeintzu sendotze temperatura altuagoetan metileno motakoetara bihurtu daitezkeen.



5.8. irudia. Aurrepolimeroetako *orto* eta *para* ordezkaturgabeak eta *orto / para* erlazioa azetona deuteratutan.

5.3. Ondorioak

Kondentsaziozko temperaturak erresolen aurrepolimeroen eraketaren zinetikan eragiten du nabarmenki. Alde batetik, temperatura gutxitzen den heinean kondentsazio denbora luzatu egiten da, eta bestetik errektiboen kontsumo eta produktuen eratze abiadurak zeharo moteltzen dira. Kondentsazio denbora laburtzean aurrepolimeroetan gelditzen diren formaldehido eta fenolaren kontzentrazio erresidualak handitu egiten dira, adizioa gertatzeko denbora murrizten delako.

Formaldehidoaren lehen adizioa R/reflux erresolean *para* posizioruntz *orto*-runtz baino bideratuago dagoela dirudi, temperatura honetan errektzio abiadura oso azkar gertatzen da eta *para* posizioaren errektibotasun altuagoa nabarmentzen da errektzioa bideratzeko. Hurrengo adizioetan argi gelditzen da tenperatu altuetan errektzioak oso azkar gertatzen direla eta eratutako konposatuen kontzentrazioak asko txikitzen dira aldi berean beste errektzio batzuetan parte hartzen bait dute. Dena dela, aurrepolimeroen artean ez da

ezberdintasun askorik ikusten, erreaktibo erresidualetan eta posizio erreaktibatugabeetan ezik, zeintzuk gutxitu egiten dira temperatura txikitzean.

Temperaturak kontrolatzen du kondentsazio denbora baina azkenean nahiko produktu parekoak eratzen dira.

5.4. Erreferentziak

1. King P. W., Mitchell R. H. eta Westwood A. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1117 (1974).
2. So S. eta Rudin A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 205 (1990).
3. Grenier-Loustalot M.F., Larroque S., Grenier P., Leca J. P. eta Bedel D., *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
4. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grenier P. eta Bedel D., *Polymer*, **37**, 939 (1996).
5. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S. eta Grenier P., *Polymer*, **37**, 639 (1996).
6. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S. eta Grenier P, Bedel D., *Polymer*, **37**, 955 (1996).
7. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grande D. eta Grenier P, and Bedel D., *Polymer*, **37**, 1363 (1996).
8. Holopainen T., Alvilla L., Rainio J. eta Pakkanen T. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1183 (1997).
9. Kim M. G., Wu Y. eta Amos L. W., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.*, **35**, 3275 (1997).
10. Steiner P. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 215 (1975).
11. Christiansen A. W. eta Gollob L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2279 (1985).

6. Atala

Modelizazioa

Atal honetan aurkezten den lana ondorengo artikuluan argitaratu da:

G. Astarloa Aierbe, C. C. Riccardi, J. M. Echeverria, and I. Mondragon,

'Modelling of phenolic resol resin polymerization', prestatzen.

6.1. Sarrera

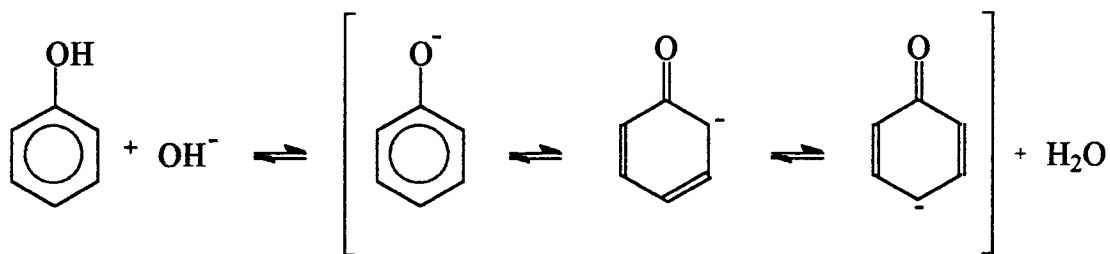
pH, temperatura, katalizatzaile mota eta hasierako F/P erlazio molar aldakorreko fenola eta formaldehidoaren arteko polimerizazioa ikertzaile askoren aztergai izan dira⁽¹⁻⁶⁾. Lantalde hauek teknika analitiko ezberdinen erabileraz erreaktibo eta produktuen bilakaerak edota aurrepolimeroen eta ondorengo erretxina sendotuen ezaugarriak eta parametro zinetikoak aztertu zituzten.

Polimerizazio prozesu honen azterketa teorikoan murgildu diren lanak ere argitaratu dira. Batzuk^(7,8) erretxina fenoliken eraketaren prozesua baldintza azidoetan, hots nobolakak, aztertu zituzten bitartean, beste lan batzu erresolen polimerizazioan oinarritu ziren⁽⁹⁻¹²⁾. Erretxina fenoliken eraketan parte hartzen duten konposatu kopuru eta parametro eraginkor anitzengatik ikerlan hauen artean ezberdintasunak ageri ziren edota ez ziren baldintza guztietan aplikagarri.

Atal honetan, lehenago teknika analitikoaren bitartez aztertutako erresolen eraketan eragina duten parametroen azalpen teorikoa eta erresolen eraketaren modelizazioa aurkezten da. Horretarako fenola, formaldehidoa eta sortutako adiziozko eta kondentsaziozko produktuen arteko erreakzio guztiak planteatzen dira eta esperimentalki konposatuen bilakaeraren balioak eredu teoriko batez doitzen dira.

6.2. Konposatuak

Erresol motako erretxina fenoliken eraketan bi erreakzio mota dira nagusi: formaldehidoaren adizioa eta kondentsazioa. Drumm *et al.*⁽¹³⁾-en arabera espezie erreaktiboak ioi fenolatoa eta metilenglikola dira. Baldintza alkalinoetan fenolak fenolato ioiak eratzen ditu (**6.1. irudia**). Oreka honen konstante bezala ke definitzen da. Bestalde, formaldehidoa ingurune urtsuan hidratatu egiten da eta metilenglikola eratu (**6.2. irudia**). Oreka honen konstantetzat ke₂ izendatuko da.

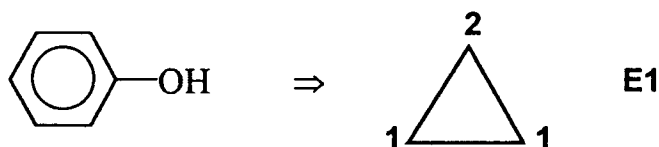


6.1. irudia. Fenolato ioien eraketaren erreakziobidea.



6.2. irudia. Formaldehidoaren hidratazioa.

Erastun fenoliko bakoitzak formaldehidoaren adizio eta ondorengo kondentsazioarekiko hiru posizio errektibo ditu, bi *orto* eta *para* bat. Hemendik aurrera erastun bakoitza hiruki batez azalduko da non *orto* posizioak 1 zenbakiaz irudikatzen diren eta *para* posizioa 2 zenbakiaz. **6.3. irudian** fenolaren kasua ikus daiteke, zeina **E1** bezala izendatuko den. Beste konposatu errektiboa, metilenglikola **E2** bezala izendatuko da.

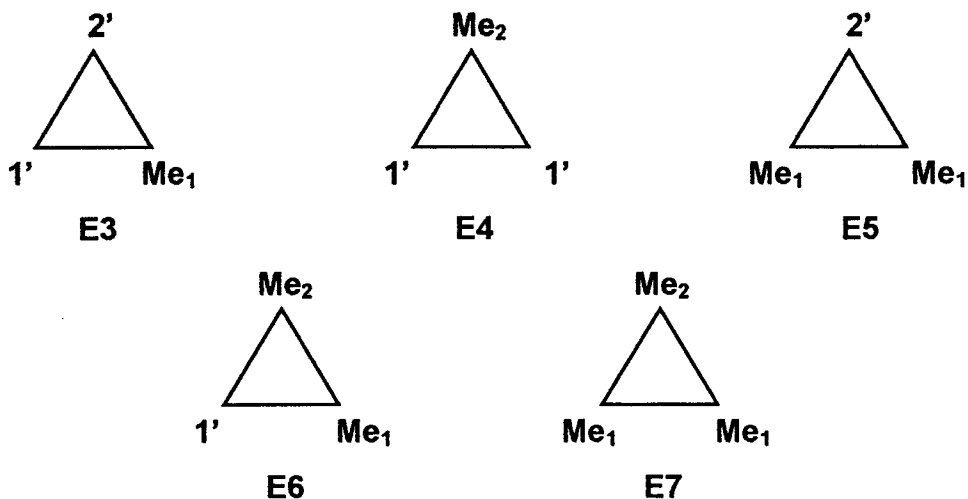


6.3. irudia. Fenola (E1).

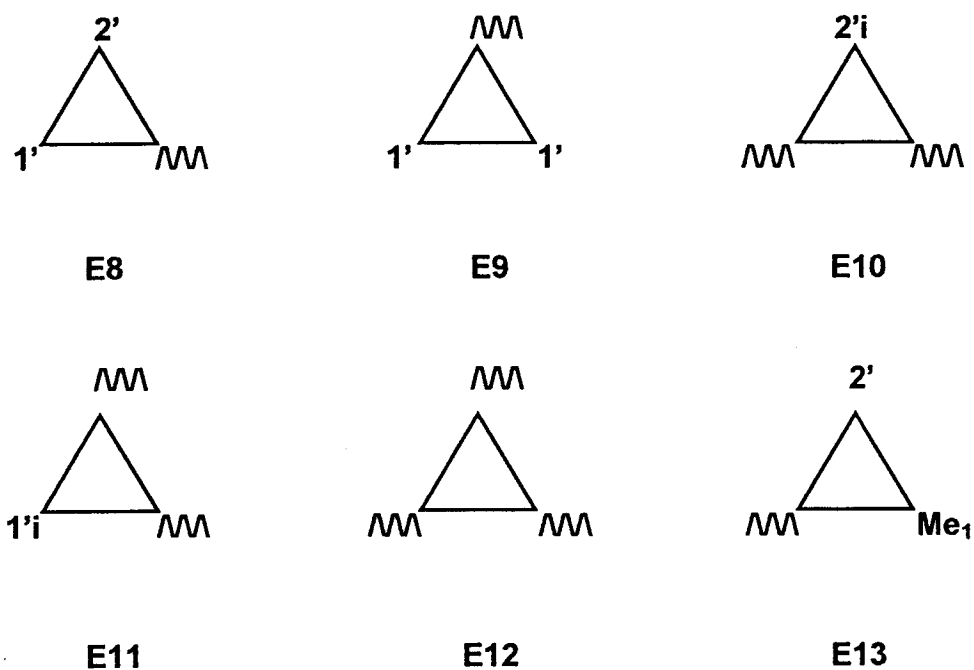
Adiziozko erreakzioen ondorioz eratzen diren hidroximetilfenolek metilol (CH_2OH) taldeak dituzte, zeintzuk **Me₁** eta **Me₂** bezala izendatuko diren erastuneko *orto* ala *para* posizioan daudenaren arabera. **6.4. irudian** adiziozko produktuak azaltzen dira. Konposatu hauen erreakzionatugabeko posizioak 1' eta 2' zenbakiez izendatzen dira.

Espezie guzti hauen kondentsazio erreakzioen ondorioz beste hamabi espezie eratzen dira erresolen polimerizazio prozesuan (**E8-E19**). Kondentsazioa, bi metilol taldeen artean metileno zubiak eratzeko, ura eta formaldehidoa askatuz, edota metilol taldeen eta hidroximetilfenolen posizio askeen artean (1', 2') ala fenolaren posizio askeen (1, 2) artean gertatzen da,

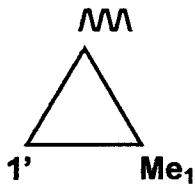
metileno zubiak eratu eta ur molekula bat askatuz. Metileno zubiak $\Lambda\Lambda$ ikurrak adierazten dira (6.5. irudia). Posizio batek 'i' daramanean beste posizioetan metileno zubiak daudela adierazi nahi du.



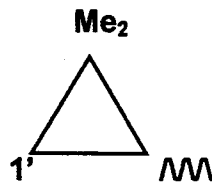
6.4. irudia. Adiziozko produktuak (E3-E7).



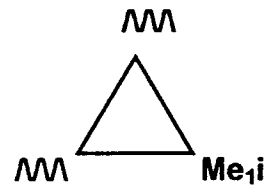
6.5. irudia. Kondentsaziozko produktuak (E8-E13).



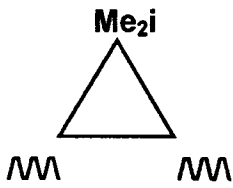
E14



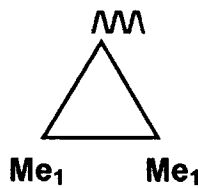
E15



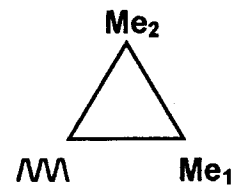
E16



E17



E18



E19

6.5. irudia. (jarraipena). Kondentsaziozko produktuak (E14-E19).

6.3. Erreakzio eskema

Hemeretzi espezie guzti hauek erreakzioa jarraitzeko erabiltzen dira. Bigarren mailako oinarriko erreakzioak jarraitzen dituzte. Fenolaren *orto* posizioa (E1) eta metilenglikolaren (E2) arteko adizio erreakzioaren konstante zinetikoa definitzen da: k_{1-0} .



Fenolaren hasierako kontzentrazioa $[E1]_0$ da eta formaldehidoaren hasierako kontzentrazioa $[E2]_0$. Fenolato ioien kontzentrazioa $ke[E1]$ bezala definitzen da ($[E1^-] = ke [E1] / [H_2O]$), metilenglikolaren kontzentrazioa $ke_2[E2]$ delarik ($[E2] = ke_2 [CH_2O] * [H_2O]$). E1 espezieak bi *orto* posizio dituzenez eta E2 bifuntzional izatean aurreko erreakzioaren abiadura (r) horrela adierazten da:

$$r = 4 k_{1-0} ke [E1] ke_2 [E2]$$

non, r erreakzioaren abiadura, '4' fenolaren bi *orto* posizioengatik eta metilenglikolaren bifuntzionalitatearengatik faktore biderkatzailea, $k_{1,0}$ erreakzioaren abiadura konstantea, ke [E1] fenolato ioien kontzentrazioa eta ke_2 [E2] metilenglikolaren kontzentrazioak diren.

[E1]o erabiliz kontzentrazioak adimentsionalizatzen badira:

$$r^* = k_c k_e E_1 k_{e2} E_2$$

non, r^* erreakzio abiadura berria, $k_c = k_{1,0} [E_1]_0$, zeinek 1/denbora unitateak dituen eta $E_1 = [E_1] / [E_1]_0$ eta $E_2 = [E_2] / [E_1]_0$ kontzentrazio adimentsionalak diren.

Beste erreakzioen konstanteak k_c -rekiko kalkulatu dira ondorengo erreaktibitate erlazioak definituz (s. *Eranskina*).

Fenolaren *orto* posizio baten erreaktibitatearekiko (1), fenolaren *para* posizioaren (2) erreaktibitate erlazioa honela definitzen da: $r_2 = r [2/1]$

Fenolaren *orto* posizio baten erreaktibitatearekiko (1), beste *orto* posizioan metilol talde bat duen hidroximetilfenolaren *orto* posizio askearen (1), erreaktibitate erlazioa, hots E3 espeziearen 1' posizioak erreakzionatzen duen abiadura erlatiboa, E1-ko 1 posizioak erreakzionatzen duen abiadurarekiko, honela definitzen da: $r_{11} = r [1(me_1)/1]$

Beste erlazioak antzeko eran definitzen dira:

$$\begin{array}{ll} r_{12} = r [1(Me_2)/1] & r_{121} = r [1(Me_1, Me_2)/1] \\ r_{21} = r [2(Me_1)/2] & r_{211} = r [2(Me_1, Me_1)/2] \\ m_2 = r [Me_2/Me_1] & m_{11} = r [Me_1(Me_1)/Me_1] \\ m_{12} = r [Me_1(Me_2)/Me_1] & m_{121} = r [Me_1(Me_1, Me_2)/Me_1] \\ m_{21} = r [Me_2(Me_1)/Me_2] & m_{211} = r [Me_2(Me_1, Me_1)/Me_2] \\ r_{ie} = r [1i/1] = r [2i/2] = r [Me_{1i}/Me_1] = r [Me_{2i}/Me_2] \end{array}$$

Metilol taldeak fenolaren *orto* posizioarekin erreazionatzen dueneko kondentsazio erreazioaren adizioko erreazioarekiko erreaktibitate erlazioa honela definitzen da: $r = r [\text{Me1/0}]$

Metilol taldeak hidroximetilfenoleko posizio aske batekin erreazionatzen dueneko kondentsazio erreazioaren adizioko erreazioarekiko erreaktibitate erlazioa, honela definitzen da: $fc \cdot r = fc \cdot r [\text{Me1/0}]$ non, $fc = r (1'/1) = r (2'/2)$

Adibidez, E19 espezieko Me2-k E15 espezieko 1' posizioarekin erreazioaren konstantea kalkulatzeko k_{1-0} erreaktibitate erlazio ezberdinekin erlazionatzen da:

$$k_{1-0} r [\text{Me1/0}] r [1'/1] r [\text{Me2/Me1}] r [\text{Me2(Me1)/Me2}] r [1(\text{Me2})/1] = \\ = kc r fc m2 m21 r12 = k \text{Me2(Me1)- 1(Me2)}$$

Ondoren, kalkuluak burutzeko eskema zinetikoa planteatzen da, non espezie bakoitzaren kontzentrazioen aldaketa denborarekiko adierazten diren:

$$dE1/dt = - kc \{ r \cdot E1 \cdot ke \cdot (2 + r2) \cdot (2 \cdot E2 \cdot ke2 + g) \}$$

$$dE2/dt = kc \{ r \cdot ((c + d) \wedge 2) / 2 - r \cdot ((E3 / 2) \wedge 2 + (E4 \cdot m2 / 2) \wedge 2 + (E5 \cdot m11) \wedge 2 + (E6 \cdot (m2 \cdot m21 + m12) / 2) \wedge 2 + (E7 \cdot (m2 \cdot m211 + 2 \cdot m121) / 2) \wedge 2 + (E13 / 2) \wedge 2 + (E14 / 2) \wedge 2 + (E15 \cdot m2 / 2) \wedge 2 + (E16 \cdot rie / 2) \wedge 2 + (E17 \cdot m2 \cdot rie / 2) \wedge 2 + (E18 \cdot m11) \wedge 2 + (E19 \cdot (m2 \cdot m21 + m12) / 2) \wedge 2) - E2 \cdot ke2 \cdot (2 \cdot E1 \cdot ke \cdot (2 + r2) + a + b) \}$$

$$dE3/dt = kc \{ 4 \cdot E1 \cdot ke \cdot E2 \cdot ke2 - E3 \cdot (fc \cdot (r11 + r2 \cdot r21) \cdot (E2 \cdot ke2 + g - E3 \cdot r) + (f - E3 / 2 \cdot r)) \}$$

$$dE4/dt = kc \{ 2 \cdot r2 \cdot E1 \cdot ke \cdot E2 \cdot ke2 - E4 \cdot (2 \cdot fc \cdot r12 \cdot (E2 \cdot ke2 + g - m2 \cdot r \cdot E4) + m2 \cdot (f - m2 / 2 \cdot r \cdot E4)) \}$$

$$dE5/dt = kc \{ fc \cdot r11 \cdot E2 \cdot ke2 \cdot E3 - E5 \cdot (fc \cdot r2 \cdot r211 \cdot (E2 \cdot ke2 + g - 2 \cdot m11 \cdot r \cdot E5) + 2 \cdot m11 \cdot (f - m11 \cdot r \cdot E5)) \}$$

$$dE6/dt = kc\{fc * E2 * ke2 * (2 * r12 * E4 + r2 * r21 * E3) - E6 * (fc * r121 * (E2 * ke2 + g - (m2 * m21 + m12) * r * E6) + (m2 * m21 + m12) * (f - E6 * r * ((m2 * m21 + m12) / 2 + r121 * fc / 2)))\}$$

$$dE7/dt = kc\{fc * E2 * ke2 * (r121 * E6 + r2 * r211 * E5) - (m2 * m211 + 2 * m121) * E7 * (f - (m2 * m211 + 2 * m121) / 2 * r * E7)\}$$

$$dE8/dt = kc\{2 * E1 * ke * g + E3 * (f - E3 * r * (1 / 2 + r11 * fc / 2 + r2 * r21 * fc / 2)) - fc * (1 + r2) * E8 * (E2 * ke2 + g)\}$$

$$dE9/dt = kc\{r2 * E1 * ke * g + m2 * E4 * (f - E4 * r * (m2 / 2 + fc * r12)) - 2 * fc * E9 * (E2 * ke2 + g)\}$$

$$dE10/dt = kc\{fc * E8 * g + E13 * (f - E13 * r * (1 / 2 + r2 * r21 * fc / 2)) - E10 * r2 * fc * rie * (E2 * ke2 + g)\}$$

$$dE11/dt = kc\{fc * (r2 * E8 + 2 * E9) * g + E14 * (f - E14 * r * (1 / 2 + fc / 2 * r11)) + m2 * E15 * (f - E15 * r * (m2 / 2 + r12 * fc / 2)) - fc * rie * E11 * (E2 * ke2 + g)\}$$

$$dE12/dt = kc\{(fc * r2 * rie * E10 + E11 * fc * rie) * g + E16 * rie * (f - rie / 2 * E16 * r) + m2 * rie * E17 * (f - m2 * rie / 2 * E17 * r)\}$$

$$dE13/dt = kc\{fc * r11 * E3 * (g - E3 * r / 2) + 2 * m11 * E5 * (f - E5 * r * (m11 + r2 * r211 * fc / 2)) + fc * E8 * E2 * ke2 - E13 * (fc * r2 * r21 * (E2 * ke2 + g - E13 * r) + f - E13 / 2 * r)\}$$

$$dE14/dt = kc\{fc * r2 * r21 * E3 * (g - E3 / 2 * r) + 2 * fc * E9 * E2 * ke2 + m2 * m21 * E6 * (f - E6 * r * (r121 * fc / 2 + (m2 * m21 + m12) / 2)) - E14 * (fc * r11 * (E2 * ke2 + g - E14 * r) + f - E14 / 2 * r)\}$$

$$dE15/dt = kc\{fc * E2 * ke2 * E8 * r2 + 2 * fc * r12 * E4 * (g - m2 / 2 * E4 * r) + E6 * (f - E6 * r * ((m2 * m21 + m12) / 2 + r121 * fc / 2)) - E15 * (fc * r12 * (E2 * ke2 + g - m2 * E15 * r) + m2 * (f - m2 / 2 * E15 * r))\}$$

$$dE16/dt = kc\{fc * E11 * rie * E2 * ke2 + 2 * m11 * E18 * (f - m11 * E18 * r) + m2 * m21 * E19 * (f - (m2 * m21 + m12) / 2 * E19 * r) + fc * r2 * r21 * E13 * (g - E13 / 2 * r) + fc * r11 * E14 * (g - E14 / 2 * r) - E16 * rie * (f - rie / 2 * E16 * r)\}$$

$$dE17/dt = kc\{fc * r2 * E2 * ke2 * E10 * rie + fc * r12 * E15 * (g - m2 / 2 * E15 * r) + e19 * (f - (m2 * m21 + m12) / 2 * E19 * r) - m2 * rie * E17 * (f - m2 * rie / 2 * E17 * r)\}$$

$$dE18/dt = kc\{fc * r11 * E2 * ke2 * E14 + fc * r2 * r21 * E5 * (g - m21 * E5 * r) + m2 * m211 * E7 * (f - (m2 * m211 + 2 * m121) / 2 * E7 * r) - 2 * m11 * E18 * (f - m11 * E18 * r)\}$$

$$dE19/dt = kc\{fc * (r12 * E15 + r2 * r21 * E13) * E2 * ke2 + fc * r121 * E6 * (g - (m2 * m21 + m12) / 2 * E6 * r) + 2 * E7 * (f - (m2 * m211 + 2 * m121) / 2 * E7 * r) - (m2 * m21 + m12) * E19 * (f - (m2 * m21 + m12) / 2 * E19 * r)\}$$

non:

$$a = fc * (r11 * E3 + 2 * r12 * E4 + r121 * E6 + E8 + 2 * E9 + E11 * rie + r11 * E14 + r12 * E15)$$

$$b = fc * r2 * (r21 * E3 + r211 * E5 + E8 + E10 * rie + r21 * E13)$$

$$c = E3 + 2 * m11 * E5 + m12 * E6 + 2 * m121 * E7 + E13 + E14 + E16 * rie + 2 * m11 * E18 + m12 * E19$$

$$d = m2 * (E4 + m21 * E6 + m211 * E7 + E15 + E17 * rie + m21 * E19)$$

$$f = c + d / ((2 + r2) * E1 * ke + a + b + c + d)$$

$$g = r * (c + d) : f = r * ((2 + r2) * E1 * ke + a + b + c + d)$$

Ei = espezien frakzio masikoak diren

Hemeretzi ekuazio diferentzial hauen sistema 4. mailako Runge-Kutta metodoaren bidez askatu zen. Eskema zinetikoa egokia dela frogatzeko ondorengo balantzeak egiaztatu ziren. Kontutan hartu behar da, E_1 , E_2 , E_3, \dots etab., E_{10} hasierako fenolaren kontzentrazioarekiko kontzentrazio adimentsionalak direla, beraz, $E_{10} = 1$ eta $E_{20} = [E_2]_0 / [E_1]_0 =$ formaldehidoaren hasierako molak / fenolaren hasierako molen erlazioa.

Eraztun fenolikoaren balantzea:

Simulazioaren zehar egindako egiaztapena:

$$E_{10} = 1 = E_1 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + E_7 + E_8 + E_9 + E_{10} + E_{11} + E_{12} + E_{13} + E_{14} + E_{15} + E_{16} + E_{17} + E_{18} + E_{19}$$

Ekuazioen egiaztapena:

$$dE_{10}/dt = 0 = dE_1/dt + dE_3/dt + dE_4/dt + dE_5/dt + dE_6/dt + dE_7/dt + dE_8/dt + dE_9/dt + dE_{10}/dt + dE_{11}/dt + dE_{12}/dt + dE_{13}/dt + dE_{14}/dt + dE_{15}/dt + dE_{16}/dt + dE_{17}/dt + dE_{18}/dt + dE_{19}/dt$$

Formaldehidoaren balantzea:

Metileno zubi bakoitza molekula erdi bat bezala zenbatzen da.

Simulazioaren zehar egindako egiaztapena:

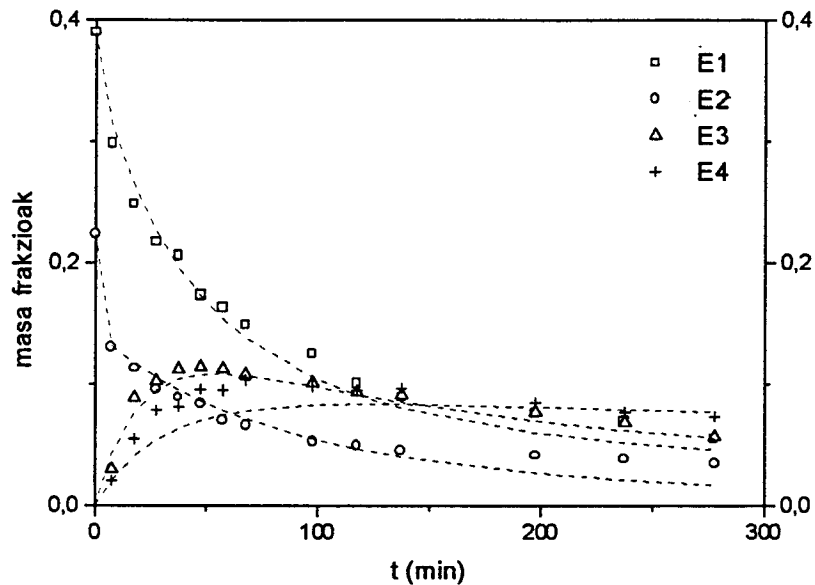
$$E_{20} = E_2 + E_3 + E_4 + 2 \cdot E_5 + 2 \cdot E_6 + 3 \cdot E_7 + 1/2 \cdot E_8 + 1/2 \cdot E_9 + E_{10} + E_{11} + 3/2 \cdot E_{12} + 3/2 \cdot E_{13} + 3/2 \cdot E_{14} + 3/2 \cdot E_{15} + 2 \cdot E_{16} + 2 \cdot E_{17} + 5/2 \cdot E_{18} + 5/2 \cdot E_{19}$$

Ekuazioen egiaztapena:

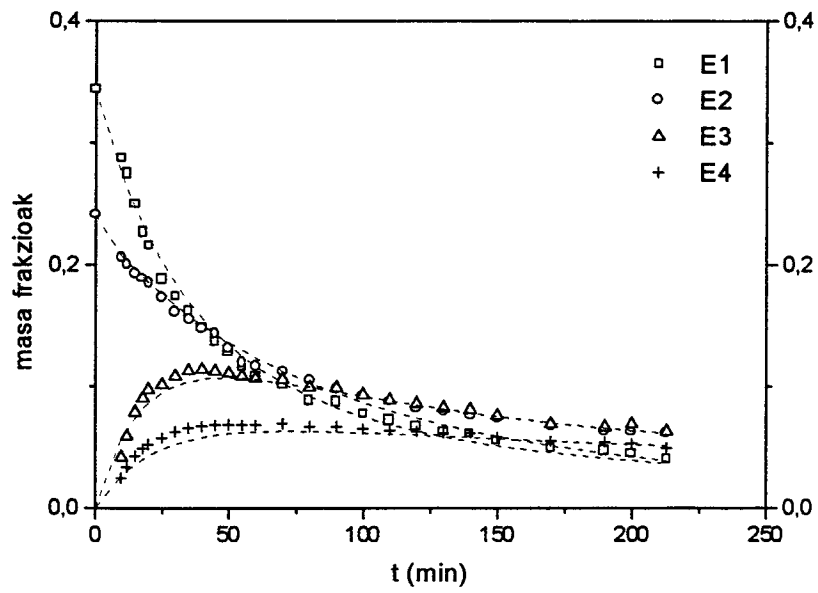
$$dE_{20}/dt = 0 = dE_2/dt + dE_3/dt + dE_4/dt + 2 \cdot dE_5/dt + 2 \cdot dE_6/dt + 3 \cdot dE_7/dt + 1/2 \cdot dE_8/dt + 1/2 \cdot dE_9/dt + dE_{10}/dt + dE_{11}/dt + 3/2 \cdot dE_{12}/dt + 3/2 \cdot dE_{13}/dt + 3/2 \cdot dE_{14}/dt + 3/2 \cdot dE_{15}/dt + 2 \cdot dE_{16}/dt + 2 \cdot dE_{17}/dt + 5/2 \cdot dE_{18}/dt + 5/2 \cdot dE_{19}/dt$$

Eskema zinetikoaren bitartez lortutako frakzio masikoen baloreek, balantzeak betetzeaz gain aurreko ataletan aurkeztu diren balio esperimentalen makurrekin bat datoz. **6.6. irudian** sodio hidroxidoz katalizatutako erresolaren

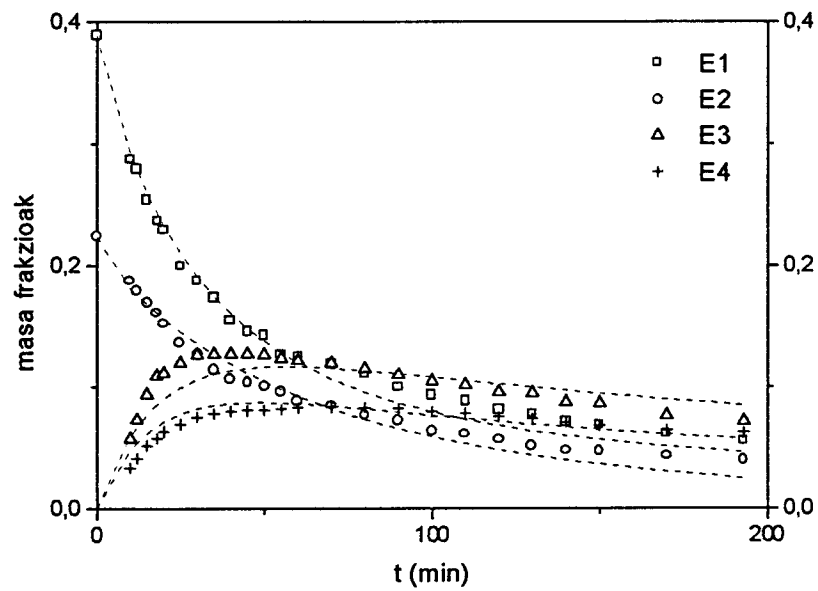
(R/Na) E1, E2, E3 eta E4 espezieen balio esperimentalak eta doiketa teorikoak ikus daitezke. Era berean, 6.7. irudiak F/P = 2,2-rekin katalizatutako aurrepolimeroaren (R/2.2) datuak azaltzen ditu. 6.8. irudian trietilaminazko 8,4 gramorekin prestatutako erresolaren (R/8.4) balioak azter daitezke eta 6.9. irudian, 95°C-tan sintetizatutako erretxinaren doiketak azaltzen dira. 6. Eranskinean ikertutako beste erresolen balio esperimental eta doiketa teorikoen makurrak azaltzen dira.



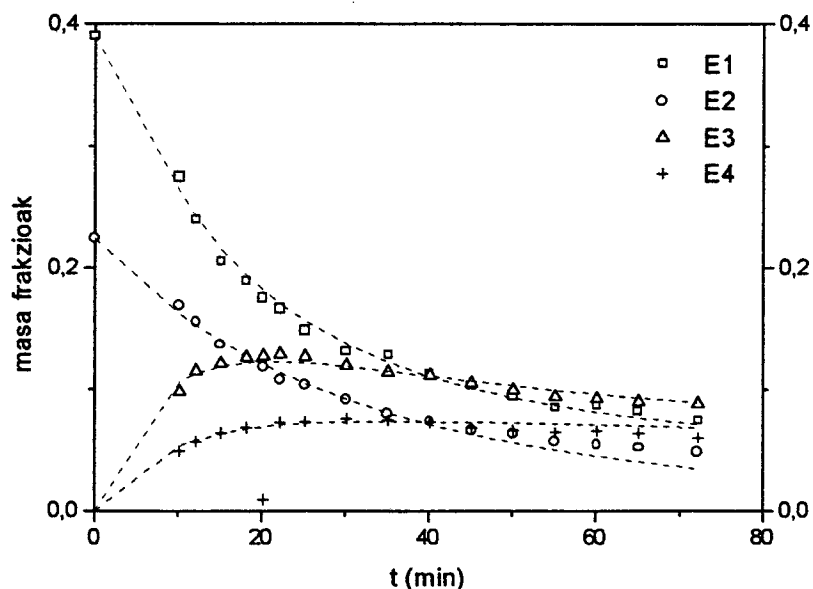
6.6. irudia. Sodio hidroxidoz katalizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



6.7. irudia. $F/P = 2,2$ erlaziomolarrarekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



6.8. irudia. Trietilamianazko 8,4 g masarekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak



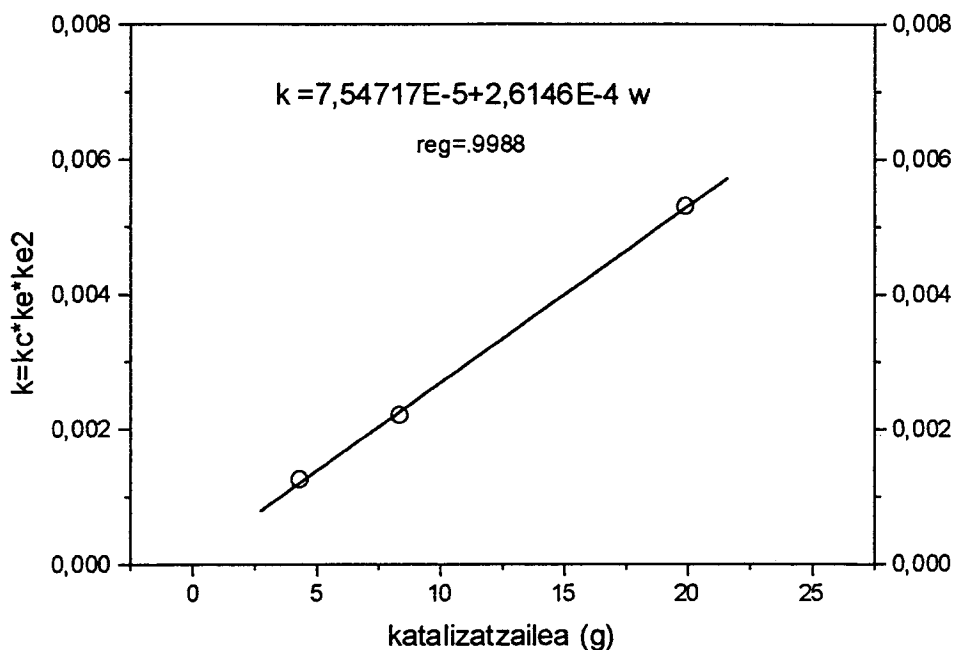
6.9. irudia. 60°C-tan sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera experimental eta teorikoak

6.4. Emaitzak eta eztabaida

Lehenago azaldu den bezala erresol motako erretxina fenolikoen eraketa prozesuan hemeretzi espezieek parte hartzen dute, beraien artean erlazionatuz 240 erreakzioen bidez. Erreakzio multzo honek beste hainbeste erreakzio konstante definitzera eraman gaitu, zeintzuk aurrean azaldutako eskema zinetikoaren bitartez kalkulatuak izan ziren erresol bakoitzerako. Konstante hauen baliotan oinarrituz aurrepolimeroaren eraketa prozesuan lehenago teknika analitikoaz ikertutako parametroen eragina aztertu daiteke.

6.10. irudian eredu zinetikoan oinarritzat hartu den formaldehidoaren adizioa eraztun fenolikoko *orto* posizioan erreakzioaren konstantea, gehitutako katalizatzaile (trietilamina) kantitatearekiko irudikatu da. k konstante hau $k = k_c \cdot k_{e1} \cdot k_{e2}$ bezala kalkulatu izan da, zeina $E1 + E2 \rightarrow E3$ erreakzioaren konstantea zati 4 den ($r^* = 4 k_c k_{e1} k_{e2}$). Irudikatutako erresolak F/P = 1,8, 80°C-tako tenperaturan eta hasierako pH = 8,0-an sintetizatutako R/4.3, R/8.4 eta R/20 dira. Hasierako formaldehido / fenol nahastearen baldintzen arabera gehitutako katalizatzaile kantitateak adizioarengan eragina azaltzen du. Trietilaminaren pisua handitzen den heinean erreakzio konstantea ere handitu

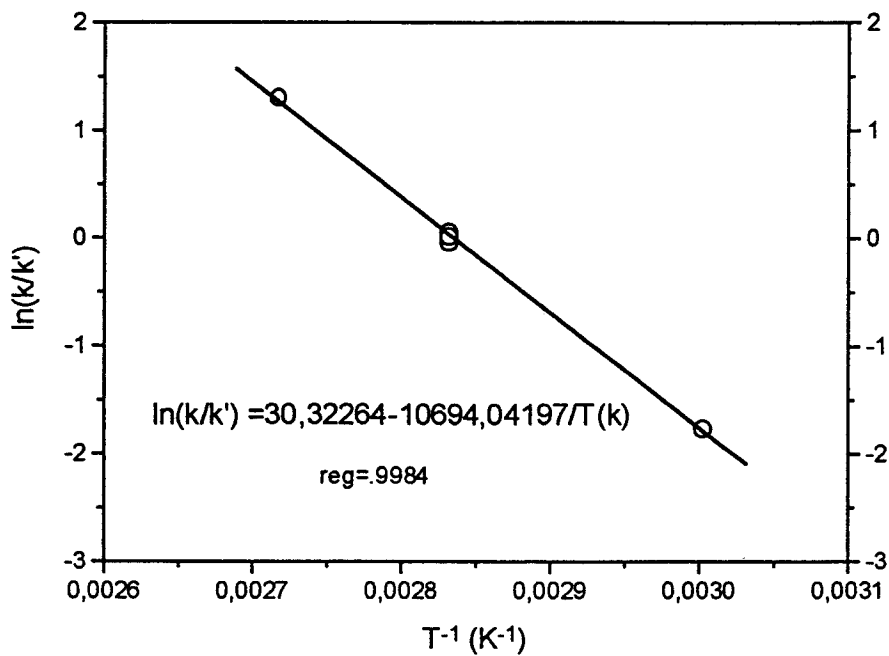
egiten da zuzen bat jarraituz. Erreakzioaren abiadura trietilaminaren kantitatea handitzean hobetu egiten da alegia. Gero ete katalizatzaileko mol gahiago nahastean egon erreakzioa gertatzeko aukerak handitu egiten dira.



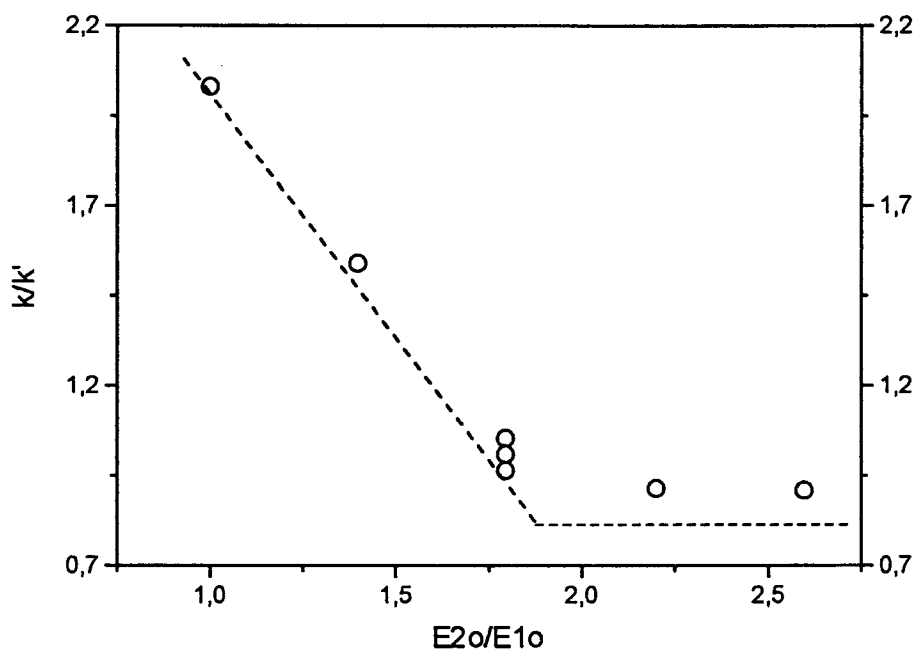
6.10. irudia. $E1 + E2 \rightarrow E3$ erreakzioaren konstantea (k) katalizatzaile kantitatearekiko (w = katalizatzailearen masa).

Kondentsazio tenperaturaren eragina aztertzeko 60°C (R/60), 95°C (R/95) eta 80°C-tan sintetizatutako hiru erresolak (**6.10. irudia**) erabili ziren. Erreakzio konstantea $k = kc \cdot ke \cdot ke2$, katalizatzaile kantitatearen eraginaren ikerketan lortutako konstanteaz zatitu (k' , **6.11. irudian** = k , **6.10. irudian**) eta $1/\text{tenperaturarekiko}$ irudikatu zen (**6.11. irudia**).

Temperaturak ere adizio erreakzioan eragina du. Sintesiko temperatura igotzean formaldehidoaren adizioa laguntzen du. Konstantearen eta tenperaturen arteko erlazio linealak, Arrhenius-en ekuazioa aplikatuz, literaturan^(14,15) azaltzen diren balioekin bat datorren 88,9 kJ/mol-etako aktibazio energia ematen du.

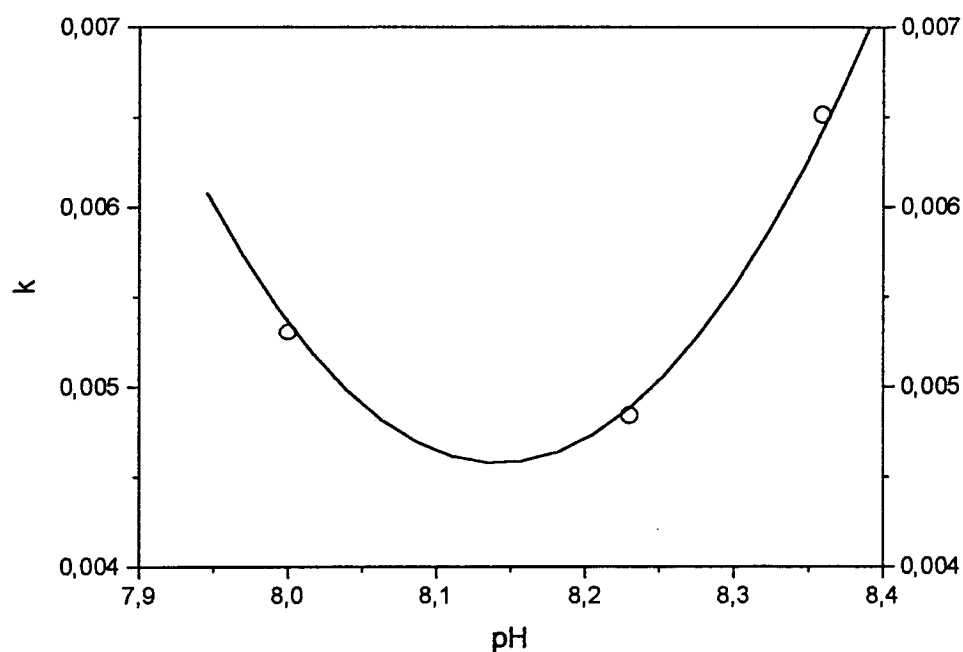


6.11. irudia. $\ln(k/k')$ kondentsazio 1/tenperaturarekiko. $F/P = 1,8$.



6.12. irudia. k/k' hasierako formaldehido / fenola (E_{2o}/E_{1o}) erlazioarekiko. $T = 80^{\circ}C$.

Hasierako formaldehido / fenola (F/P) erlazio molarraren eragina aztertzeko **6.12. irudian** k/k' F/P-rekiko irudikatzen da. Bertan 80°C -tan eta hasierako $\text{pH} = 8,0$ eta F/P aldakorrek sintetizatu ziren erresolak azaltzen dira. Konstanteen erlazioa $F/P = 1,9$ ingururaino zuzen bat jarraituz jeisten doa, puntu horretatik aurrera egonkortzeko. Formaldehidoaren kontzentrazioa handitzen den heinean erreakzio konstantea txikitu egiten da, prozesuan dagoen formaldehido kontzentrazioak erreakzioak oztopatu egiten ditu, agian formaldehidoa bera ere polimerizatu egiten delako edota traban dagoelako eraztun fenolkioetako posizio erreaktiboetara heltzeko. $F/P = 1,9$ -tik aurrera formaldehido kontzentrazioaren handitzeak ez du gehiago eragiten, balio maximo batera heldu dela alegia.



6.13. irudia. k hasierako pH-arekiko. $F/P = 1,8$ eta $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Trietilaminazko kantitate berdina gehitu arren hasierako pH ezberdinarekin sintetizatutako aurrepolimeroen erreakzio konstantea (k) pH -arekiko **6.13. irudian** aurkezten da. pH -a handitzen den heinean konstantearen balioa gutxitu egiten da hasieran, minimo batetik pasa ondoren igotzen hasteko ondoren. Minimo honen inguruan erreakzio konstantea txikitu egiten da,

erreakzio abiadura moteldu alegia. Erreakzio abiadura handiagoa lortzeko, balio minimoaren ondoren ikusten den pH-aren igoeraren inguruan lan egin behar da. Dena dela, ikertutako pH tartea oso hestua da eta beharrezko litzateke eremu hau pH bajuago eta altuagoekin zabaltzea.

6.5. Ondorioak

Erresolen aurrepolimeroen eraketa prozesuan ikertu diren parametroek era ezberdinean eragiten dute sistema. Batzuen eragina, landutako tarteetan norabide batetan mantentzen dira eta beste batzuk puntu mugatzaileak azaltzen dituzte. Lehenengoan artean katalizatailearen kantitatea eta kondentsazio tenperatura azaltzen dira. Gehitutako trietilaminazko kantitatea handitzen doan heinean prozesua aktibatu egiten da, erreakzio abiadura handituz. Era berean, tenperatura igotzean efektu berbera ikusten da. Gainera, tenperatura ezberdinetan eratutako erresolen kalkuluetatik lortzen den aktibazio energia (88,9 kJ/mol) aurretik literaturan argitaratu ziren balioen ingurukoa da, burututako kalkulu teorikoak bide onetik doazela ondoriozta daitekeelarik.

Bestalde, hasierako erlazio molarraren (F/P) eta hasierako pH-aren eraginek portaera ez-zuzena azaltzen dute. F/P erlazioaren kasuan formaldehido kantitatea handitzen doan heinean prozesuaren konstantea $F/P = 1,9$ ingururaino txikitu egiten da, prozesuan dagoen formaldehido kontzentrazioak erreakzioak oztopatu egiten ditu, agian formaldehidoa bera ere polimerizatu egiten delako edota traban dagoelako eraztun fenolikoetako posizio errektiboetara heltzeko. Erreakzio abiaduran eragiten duen formaldehidozko kontzentrazio maximo bat somatu daiteke.

Ikertutako pH tartean, erreakzio abiaduraren balio minimo bat ikus daiteke, puntu honen inguruan erreakzio abiadura txikitu egiten da. Beraz, zinetika azkarragoa lortzeko pH bajuago edo altuagoak erabili beharko dira. Dena dela, ikertutako pH tartea hain hestua izanik komenigarria litzateke pH tarte zabalagoan aritzea.

Erresol motako erretxina fenolikoaren eraketan parte hartzen dituzten hemeretzi espezie eta beraien erlazioen ondorioz gertatzen diren 240 erreakzioengatik modelo zinetikoa asko korapilatzen da. Gainera, prozesuaren

zihar errektiboetako bat (formaldehidoa) alboproduktu bezala sortu daiteke, ondoren adiziozko erreakzioetan parte hartuz. Ondorioz, errektibo honen eta sortutako produktuen jarraipena zaildu egiten da.

Modelu honen bitartez lortutako datu esperimentalen doiketa eta sintesi parametroen eraginen azalpenak garrantzitsuak dira ondorengo sintesien baldintzak aurreikusteko.

6.5. Erreferentziak

1. Larroque S., 'Mecanismes et cinétiques de polymérisation de systèmes phenol / formaldéhyde. Etudes spectroscopiques et chromatographiques'. Ph D. Tesia. Université de Pau et des Pays de L'Adour, 1994.
2. Grenier-Loustalot M.-F., Larroque S., Grenier P., Leca J. P. eta Bedel D., *Polymer*, **35**, 3046 (1994).
3. Peer H. G., *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 851 (1959).
4. De Jong J. I. eta De Jonge J., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 497 (1953).
5. Freeman J. H. eta Lewis C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2080 (1954).
6. Yeddanapalli L. M. eta Eapen K. C., *Makromol Chem.*, **119**, 4 (1968).
7. Kumar A., Kulshreshtha A. K. eta Gupta S. K., *Polymer*, **21**, 317 (1980).
8. Kumar A. eta Gupta S. K. eta Kumar B., *Polymer*, **23**, 1929 (1982).
9. Pal P. K., Kumar A. eta Gupta S. K., *Polymer*, **22**, 1699 (1981).
10. Pal P. K., Kumar A. eta Gupta S. K., *Br. Polym. J.*, **12**, 121 (1980).
11. Kumar A. eta Gupta S. K., Kulshreshtha A. K. eta Phukan U. K., *Polymer*, **23**, 215 (1982).
12. Kumar A. eta Gupta S. K. eta Phukan U. K., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1218 (1981).
13. Drumm M. F. eta Le Blanc J. R., *Kinetic Mech. Polym.*, **3**, 1957 (1972).
14. Sebenik A., Vizovisek I. eta Lapanje S., *Eur. Polym. J.*, **10**, 273 (1974).
15. Knop A. eta Pilato L. A., 'Phenolic Resins', Springer-Verlag, Berlin, 1985.

7. Atala

Ondorio orokorrak eta etorkizuneko

ikerketak abiapuntuak

7.1. Ondorio Orokorrak

Tesi honen zehar ikusi den bezala erretxina fenolikoaren eraketa prozesuan parametro askok dute eragina. Formaldehido eta fenola sustantzia alkalinoz katalizatuz sortzen diren espezie kopuru altuak zaildu egiten du sistema osoaren jarraipena; kromatografia likidoan banaketa korapilatu egiten da eta erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopian ere desplazamendu ugari ageri dira, analisisa nahastuz.

Dena dela, aurrepolimeroen eraketan sortzen diren adiziozko eta kondentsaziozko lehenengo produktu eta errektiboaren kontsumoan sintesi parametroak duten eragina aztertu zen.

Ikertutako lau katalizatzaile mota ezberdinen artean ikusitako efekturik aipagarriena, sustantzia bakoitzak formaldehidoa eraztun fenolikoko zein posizio errektiboetarantz bideratzean dago. Katalizatzaileen *orto* zuzentze ezaugarriak orden honetan handitzen dira: zink azetatoa > trietilamina > bario hidroxidoa > sodio hidroxidoa. Hidroxilo taldedun katalizatzaileek *orto* eta *para* posizioak fenolato ioien eraketaz aktibatzen dituzte, trietilamina eta batez era zink azetatoaren kasuan, katalizatzaileak fenolaren OH taldearekin erlazionatu eta kelato erako tartekari bat sortzen dute, adizioa *orto*-runtz bideratuz.

Erresolak polimero ezegonkorak dira, baldintza ez-egokietan gorde ezkeren polimerizatzen jarraitzen dute. Gas kromatografiaz burututako ikerketak zero azpiko tenperaturak gomendatzen dituzte erretxina hauek gordetzeko.

F/P hasierako erlazio molar aldakorrak gehitu beharrekoa zen katalizatzaile kantitate ezberdina zekarren eta ondorioz zinetikoki eragiten du eraketa prozesua. Erreaktiboei dagokienez F/P erlazioak balio mugatzaile batzu aurkezten ditu: $F/P = 1,0$ -tik behera fenol kontzentrazio altua gelditzen da erreakzionatu gabe; aldiz $F/P > 2,0$ -dun erresoletan formaldehidoa da soberan dagoen errektiboa. Formaldehido kontzentrazioa handitzean adizio eta kondentsazioa bultzatzen dira.

Orokorrean katalizatzailearen kantitateak nabarmenki eragiten du erresol motako aurrepolimeroen eraketan: gehitutako trietilaminaren kantitatea handitzerakoan kondentsazio denbora laburtu, erreakzio abiadurak azkartu eta erreakzio maila aurreratuagoak lortzen dira. Aztertutako pH tartea hestuegia da

eta ez dira ezberdintasun oso bereziak somatzen. Beharrezkoa litzateke pH tarte zabalago bat ikertzea.

Katalizatzaile kantitateak bezala kondentsazio tenperaturak zinetikoki eragin garrantzitsua azaltzen du prozesuarengan. Temperatura jasotzean kondentsazio denborak laburtu egiten dira, errektiboen bukaerako kontzentrazio altuagoak bultzatuz. Kondentsazio denbora luzeek errektiboen kontsumoa eta eraztun fenolikoetako posizio errektzionatugabeen kopurua gutxituarazten dituzte. Dena dela, tenperaturak kontrolatzen du kondentsazio denbora baina azkenean nahiko produktu parekoak eratzen dira.

Modelizazio kalkuluetatik ondoriozta daiteke katalizatzaile kantitatearen eta kondentsazio tenperaturaren eraketa prozesua azkartzeko ahalmena. Ikertutako beste parametroek aldiz portaera ezberdina azaltzen dute. F/P erlazioak balio bajuetan azaltzen ditu baldintza egokienak, formaldehidoaren presentzia handitzen doan heinean prozesua galeraztuta balego bezala. F/P = 1,9 balioa mugatzaile bihurtzen da eraztunetako posizioak asetzeko haina formaldehido bait dago eta soberan dagoenak ez du eragiten. Bestalde, pH-ak ikertutako tartean errektzio abiaduraren minimo bat azaltzen du, puntu horretatik aldentuz zinetika azkarragoak lortu daitezkelarik.

7.2. Etorkizuneko ikerketa abiapuntuak

Egunerarte erretxina fenolikoaren arloan ikerketa ugari argitaratu izan da, teknika anitz erabiliz aztertu dira bai erresolak eta bai nobolakak ere. Tesi honek, orain arte bete gabe zegoen tarte bat lantzen emandako emaitzak azaltzen ditu, baina bada oraindik ikasi beharreko asko. Erresolen etorkizuneko ikerketan abiapuntu bezala ondokoak aipa daitezke:

- Trietilamina katalizatzailearen portaera zehaztu, nola bultzatzen duen formaldehidoaren adizioa, tartekari bezala jokatzen duen ikusi eta eraztun fenolikoak elkartzen dituen zubietan nitrogenoa ageri den aztertu.
- Katalizatzaile kantitateak eta hasierako pH-ak duten erlazioa landu, hasierako formaldehido / fenol nahastearen baldintzen arabera

- Katalizatzaile kantitateak eta hasierako pH-ak duten erlazioa landu, hasierako formaldehido / fenol nahastearen baldintzen arabera beharrezko den katalizatzaile kantitatea eta horrek dakarren pH-a aztertu. pH tarte zabal baten ikerketa landu.
- F/P erlazio molarrak erakusten dituen balio mugatzaileak zehaztu erreaktiboen kontzentrazio zehatzak erabili ahal izateko.
- Beste katalizatzaile batzuekin lan egin, sodio hidroxidoaz gain azterketa sakonik ez bait dago argitaratuta.
- Aurrepolimeroa sendotu eta ondorengo propietate mekaniko eta prestazioetan tesi honetan landutakoak nola eragiten duen aztertu.
- Erresolak beste material motekin elkar erlazionatzeko aukera egokienak bilatu eta material konposatu hauen aplikazio berriak aurkitu.
- Sintesi parametroekin jokatuz produkzioa hobetu eta merketuko dituen parametroak aurkitu.

8. Atala

Eranskinak

1. Eranskina

Erretxinen sintesia

Fenola (99 %) eta formaldehidoa Bakelite Ibérica entpresan erabiltzen diren produktu komertzialak ziren. Formaldehidozko 37 % ur disoluzioa 50 %-ko kontzentraziozko disoluzioa ur distilatuz diluituz prestatu zen. 2. atalean ezik formaldehidozko ur disoluzioaren pH = 7,0 arte sodio hidroxidoz (1 M) doitu zen.

Aurrepolimeroak fenola eta formaldehidozko disoluzioa hiru ahodun beirazko ontzi batean nahastuz sintetizatu ziren. Ontzi hauetan termometroa, hozteko zutabea eta irabiagailua kokatzen ziren. Nahastearen pH-a katalizatzailearekin doitzen zen berotasuna eman aurretik. Ondoren nahastea (25-30°C) sintesiaren tenperaturaraino berotzen zen 3°C/min.-ko inguruko berotze abiaduraz. Sintesiaren zehar laginak ateratzen ziren jarraipenean analisi kromatografikoa burutuz. Bitartean laginak 4°C-tan gordetzen ziren. Zero denbora nahasketaren tenperatura sintesi tenperaturara heltzean hartzen zen. Erreakzioa erretxinak uretan 1/1 g/g disolbagarritasunera iristean gelditzen zen ontzia ur hotzezko bainu batean sartuz.

Atal bakoitzean aztertzen den parametroaren arabera sintesiko baldintza batzu aldatu egiten ziren. Ondoren atal bakoitzeko baldintza bereziak zehazten dira.

Katalizatzaile mota ezberdinen eragina (2. atala): sodio hidroxidoa 50 %-ko kontzentraziozko ur disoluzio bezala gehitu zen, bario hidroxidoaren katalisian solido zortzihidrato eran erabili zen bitartean. Aminadun erresolak katalizatzekeo likido bezala erabili ziren trietilamina 99 %-ko purutasunarekin eta trietanolamina 85 %-ekoarekin. Kasu guzti hauetan katalizatzailea nahastearen pH = 8,0 arte gehitu zen. Zink azetato bihidratoaren kasuan beste erretxinen sintesian erabilitako kontzentrazioa antzerakoa gehitu zen bere azidotze ezaugarriak direla eta pH-a ezin zelako 8,0-ra doitu. Kondentsazio tenperatura 80°C-tan mantendu zen.

Formaldehido / fenola erlazio molarraren (F/P) eragina (3. atala): hasierako errektiboen kontzentrazio erlazioa aztertzeko $F/P = 1,0$ eta $2,6$ tartean zituzten bost aurrepolimero trietilaminaz 80°C -tan katalizatuta prestatu ziren. Nahasketaren pH-aren arabera $\text{pH} = 8,0$ -ra doitzeko katalizatzaile kopurua aldakorra zen. Formaldehido disoluzioaren pH-a fenolarekin nahastu aurretik $7,0$ izan arte sodio hidroxidoz (1 M) doitu zen.

pH eta katalizatzailearen kantitatearen eragina (4. atala): hasierako nahastearen baldintzen arabera gehitu beharrezko trietilamina kantitatea eta lortzen den pH-a aldatu egiten ziren. Bi erretxinen sintesian katalizatzaile kantitate finko bat gehitu zen pH-a ezberdina lortuz eta beste bi erresolen kasuan $\text{pH} = 8,0$ -an finkatzeko katalizatzaile kantitate ezberdina behar izan zen. Bostgarren erresol bat ere aztertzen da, zeinak beste aurrepolimeroekin konparagarri dituen pH eta katalizatzaile kantitateak behar izan zituen baina bere formaldehido disoluzioaren pH-a ez zen $7,0$ -ra doitu fenolarekin nahastu aurretik. Kondentsazio tenperatura 80°C eta $F/P = 1,8$ ziren.

Temperaturaren eragina (5. atala): 60°C , 80°C , 95°C eta errefluxuan (98 - 102°C) tenperaturetan $F/P = 1,8$ eta trietilaminaz katalizatutako aurrepolimeroak prestatu ziren nahasketaren hasierako $\text{pH} = 8,0$ zelarik.

2. Eranskina

Teknika analitikoak

Goi mailako prestaziotako kromatografia likidoa (HPLC)

Kromatografia likidozko analisiak Waters 486 u.v. detektoredun Waters 510 kromatografo batean egin ziren. Detektorea 280 nm-tan finkatua zegoen. Zutabeak Spherisorb ODS-2 (5 μ m) motakoak ziren. Fase mugikor bezala erabili ziren disolbatzeileen liskatasuna gutxitzeko zutabeak 35°C-tan termostatuak zeuden. Metanola / ura disolbatzaileen nahasketa erabili zen fase mugikor bezala, ondorengo baldintzenpean: 20 % / 80 % ura / metanola metanola 100 % izan arte 180 minututan aldatzen zen eta 5 minututan egoera hau mantendu ondoren hasierako baldintzetara bueltatzen zen 10 minututan. Teknika hau bi eratan erabili zen:

- Analitikoki: 25 x 0,46 cm-tako luzeradun zutabea eta 1,0 ml/minutuko fluxu abiadurarekin.

Fenola (P), 2-hidroximetilfenola (2-HMP) eta 4-hidroximetilfenola (4-HMP) kuantitatiboki jarraitzeko kalibratu zuzenak sortu ziren kontzentrazio ezberdineko laginen pikuen azalera kontzentrazioarekiko irudikatuz.

- 'Semi-preparative' deritzon eran: 25 x 1,0 cm eta 3,0 ml/minutuko fluxu abiadurarekin.

¹³C NMR espektroskopiaz aztertu ahal izateko kantitate nahikoa batu bitartean bilketak errepikatu ziren disolbatzailea hutsunezko labe batean 60°C-tan desagertarazten zelarik.

Karbono hamairuzko erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopia (¹³C NMR)

Erresoluzio altuko karbono hamairuzko espektreak egoera likidoan Varian VXR-300 espektrometro batetan egin ziren. Entseietan erabilitako baldintzak ondokoak ziren:

Zabalera espektrala, SW = 16501,7 Hz; pultsuaren iraupena, PW = 14,8 μs (90°); pultsuen arteko denbora = 1,0 s; datuen batze denbora = 0,908 s eta datu puntuak = 29952.

'Semi-preparative' motako kromatografian batutako laginak dimetilsulfoxido deuteratutan (DMSO-d₆) berdisolbatu ziren. Aurrepolimeroen lagin gehienak dimetilsulfoxido deuteratutan eta azetonan deuteratutan (azetona-d₆) entsaiatu ahal izan ziren. Karbono 13-zko desplazamenduak neurtzeko tetrametilsilanoa (TMS) barne patroia bezala erabili zen {δ(DMSO-d₆) = 39,5 ppm δ(azetona-d₆) = 29,8 eta 205,7 ppm}.

Gas kromatografia (GC)

Laginak HP3396A Integratzaile bati konektatutako HP5890 Series II kromatografo batetan aztertu ziren, 'flame ionisation' detektorea (FID) eta helioa gas garraiatzaile bezala erabili zirelarik. HP-20M (Carbowax 20M) motako prestakuntza altuko zutabe kapilarrak ondoko neurriak zituen: 0,2 μm-tako filma lodiera, 50 m luzera eta 0,2 mm-tako barne diametroa. Metanolean disolbatutako laginei barne patroia bezala p-kresola gehitu zitzaien.

3. Eranskina

Erretxinen ezaugarri analitikoak

Aurrepolimero bakoitzari analisi kimiko orokor bat egin zitzaien sintesia bukatu eta ondorengo orduetan. 8.1., 8.2., 8.3. eta 8.4. Tauletan atal bakoitzean aztertu ziren erretxinen errefrakzio indizea (N_D), dentsitatea ($d_{20^\circ\text{C}}$), liskatasuna ($\eta_{25^\circ\text{C}}$), pH-a, uretan disolbagarritasuna, estraktu lehorra, formaldehidoa askearen kontzentrazioa eta fenol askearen kontzentrazioa azaltzen dira.

8.1. Taula. Katalizatzaile mota ezberdinen eragina (2. atala).

Katalizatzaile	Sodio hidroxidoa	Bario hidroxidoa	Trietilamina	Zink azetatoa	
N_D	1,4710	1,4790	1,4794	1,4630	
$d_{20^\circ\text{C}}$	1,142	1,151	1,150	1,126	g/cm ³
$\eta_{25^\circ\text{C}}$	21	11	19		mPa s
pH	7,99	7,20	7,97	5,13	
Uretan disolb.	0,84	0,96	0,59	1,00	g/g
Estraktu lehorra	47,0	47,0	52,8		%
Formald. askea	3,81	5,96	2,05	10,38	%
Fenol askea	6,15	9,96	4,50	13,97	%

8.2. Taula. Formaldehido / fenola erlazio molarren (F/P) eragina (3. atala).

F/P	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	
N_b	1,5018	1,4878	1,4759	1,4554	1,4552	
d_{20°C}	1,136	1,146	1,146	1,145	1,140	g/cm ³
η_{25°C}	15	11	12	10	15	mPa s
pH	8,04	7,67	7,8	7,48	7,30	
Uretan disolb.	0,56	0,70	1,02	0,81	0,94	g/g
Estraktu lehorra	49,5	51,2	48,6	46,4	41,9	%
Formald. askea	0,30	1,70	3,80	6,12	8,24	%
Fenol askea	16,87	9,89	6,24	4,43	4,05	%

8.3. Taula. pH eta katalizatzailearen kantitatearen eragina (4. atala).

Katalizatzailearen Kant. (g)-pH	4,3-8,0	8,4-8,0	19,9-8,0*	20,0-8,23	20,0-8,36	
N_b	1,4740	1,4759	1,4794	1,4820	1,4810	
d_{20°C}	1,139	1,146	1,150	1,151	1,150	g/cm ³
η_{25°C}	16	12	19	20	21	mPa s
pH	7,39	7,8	7,97	8,17	8,19	
Uretan disolb.	0,76	1,02	0,59	0,70	0,61	g/g
Estraktu lehorra	45,20	48,6	52,80	52,50	51,10	%
Formald. askea	5,46	3,80	2,05	1,89	1,73	%
Fenol askea	7,81	6,24	4,50	4,912	4,71	%

Erretxina honen sintesian formaldehidoaren pH-a ez zen 7,0-ra doitu.

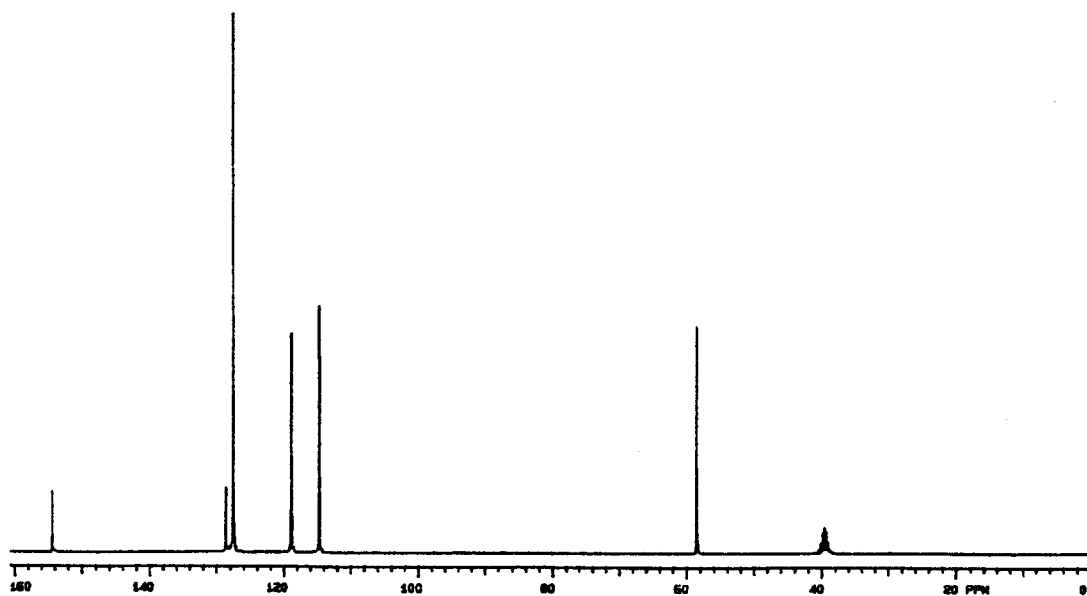
8.4. Taula. Temperaturaren eragina (5. atala).

<i>Temperatura</i>	60°C	80°C	95°C	Errefluxua	
N_D	1,4762	1,4759	1,4734	1,4704	
d_{20°C}	1,147	1,146	1,143	1,136	g/cm ³
η_{25°C}	19	12	12	8	mPa s
pH	7,71	7,8	7,49	7,69	
Uretan disolb.	0,90	1,02	0,74	0,85	g/g
Estraktu lehorra	48,96	48,6	44,52	44,37	%
Formald. askea	3,40	3,80	4,88	6,03	%
Fenol askea	6,28	6,24	7,61	9,137	%

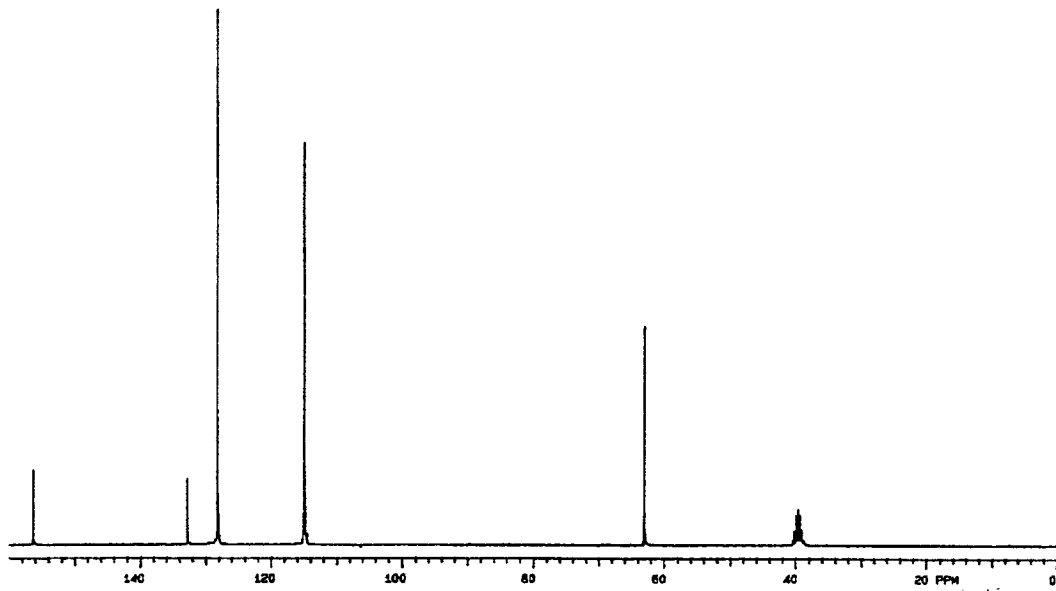
4. Eranskina

Konposatu ereduena eta trietilamina katalizatzailearen ^{13}C NMR espektroskopiako entseiuak azetona deuteratutan $\{\delta(\text{acetone-}d_6)=29.8$ eta 205.7 ppm}. eta dimetilsulfoxido deuteratutan $\{\delta(\text{dmsO-}d_6) = 39.5$ ppm}.

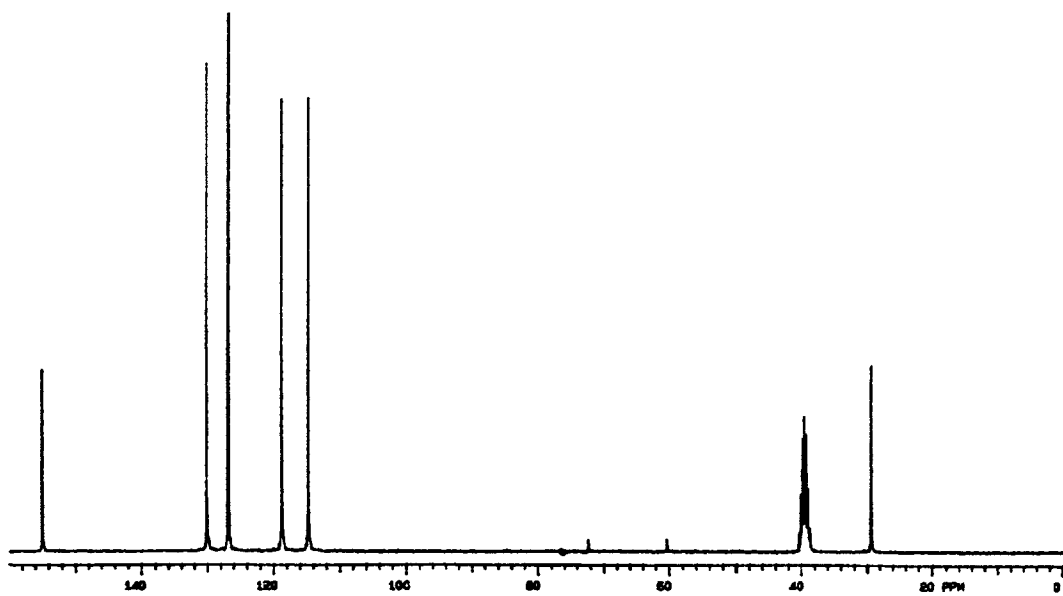
Adiziozko lehen produktuen (2-HMP eta 4-HMP) espektreak dmsO deuteratutan **8.1.** eta **8.2.** irudietan azaltzen dira. Ondoren, bi eraztun fenolikodunen konposatuena espektreak erakusten dira, **8.3.** irudiak *orto,orto*-difenilmetanoaren espektrea dmsO deuteratutan azaltzen du, eta **8.4.** eta **8.5.** irudiek *para,para*-difenilmetanoaren espektreak dmsO deuteratutan eta azetona deuteratutan. Azkenik, trietilamina katalizatzailearen espektrea azetona deuteratutan **8.6.** irudian ikus daiteke.



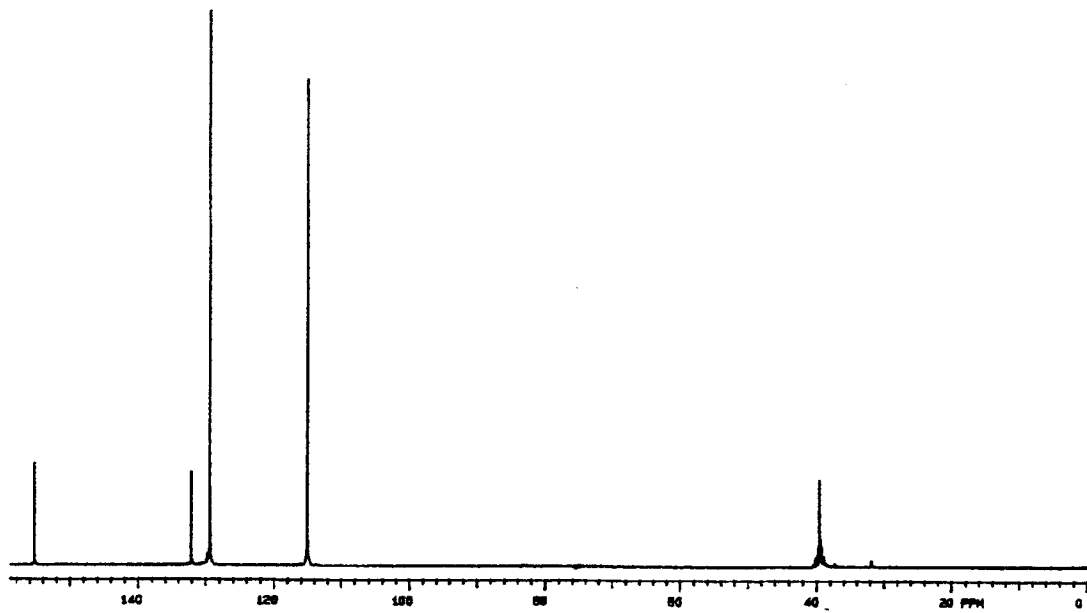
8.1. irudia. 2-hidroxi metilfenolaren (2-HMP) ^{13}C NMR espektrea dmsO deuteratutan.



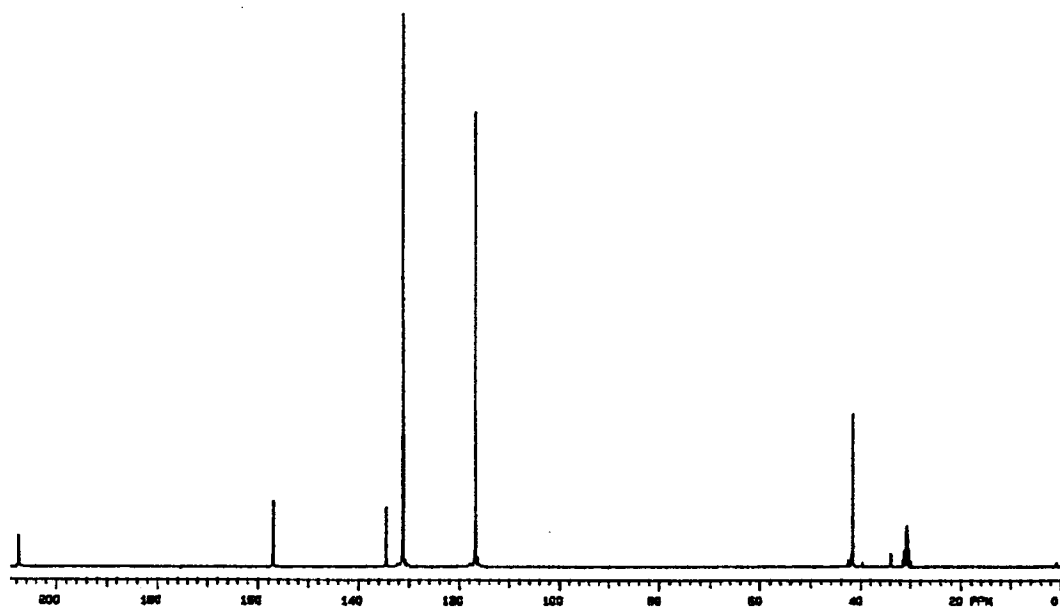
8.2. irudia. 4-hidroximetilfenolaren (4-HMP) ^{13}C NMR espektrua dmsu deuteratutan.



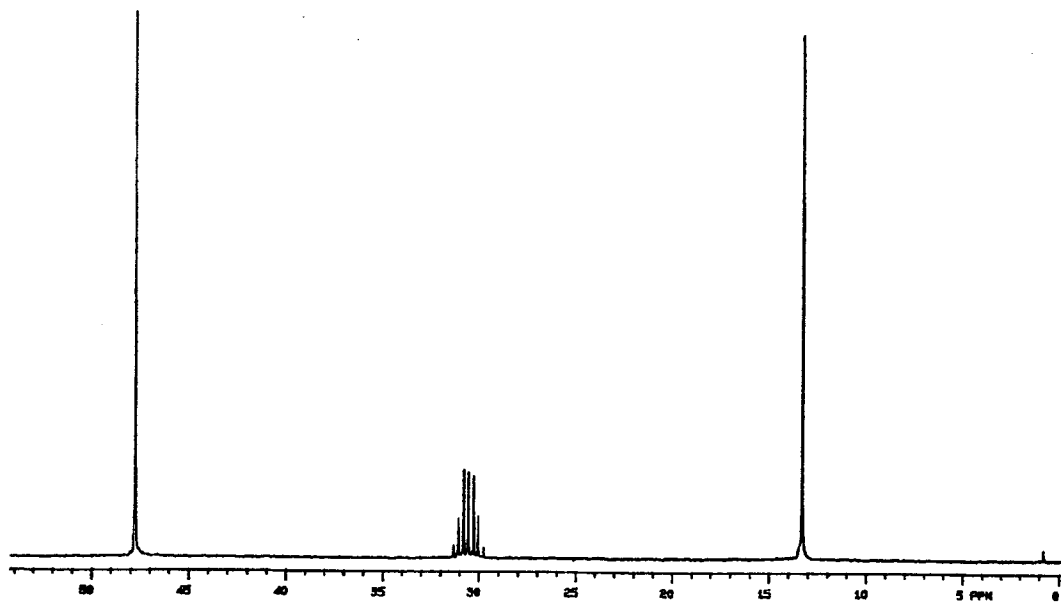
8.3. irudia. Orto,orto-difenilmetanoaren (o,o-DPM) ^{13}C NMR espektrua dmsu deuteratutan.



8.4. irudia. Para,para-difenilmetanoaren (p,p-DPM) ¹³C NMR .espektrua dmsO deuteratutan.



8.5. irudia. Para,para-difenilmetanoaren (p,p-DPM) ¹³C NMR espektrua azetona deuteratutan.



8.6. irudia. Trietilaminaren ^{13}C NMR espektrua azetona deuteratutan.

5. Eranskina

Erreaktibo eta produktuen artean 240 erreakzio gerta daitezke. Erreakzio hauen konstanteak kc-rekiko kalkulatzin dira erreaktibitate erlazioak erabiliz:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= kc * c_{1e1} * c_{0e2} & k_{21} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e15} \\
 k_3 &= kc * c_{1e1} * c_{m1e3} & k_{23} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e16} \\
 k_5 &= kc * c_{1e1} * c_{m2e4} & k_{25} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e17} \\
 k_7 &= kc * c_{1e1} * c_{m1e5} & k_{27} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e18} \\
 k_9 &= kc * c_{1e1} * c_{m1e6} & k_{29} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e19} \\
 k_{11} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e6} & k_{31} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e19} \\
 k_{13} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e7} & k_{33} &= kc * c_{0e2} * c_{1e3} \\
 k_{15} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e7} & k_{35} &= kc * c_{0e2} * c_{1e4} \\
 k_{17} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e13} & k_{37} &= kc * c_{0e2} * c_{1e6} \\
 k_{19} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e14} & k_{39} &= kc * c_{0e2} * c_{2e8} \\
 k_{21} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e15} & k_{41} &= kc * c_{0e2} * c_{2e10} \\
 k_{23} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e16} & k_{43} &= kc * c_{0e2} * c_{2e13} \\
 k_{25} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e17} & k_{45} &= kc * c_{0e2} * c_{1e15} \\
 k_{27} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e18} & k_{47} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e3} \\
 k_{29} &= kc * c_{1e1} * c_{m1e19} & k_{49} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e4} \\
 k_{31} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e19} & k_{51} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e5} \\
 k_{33} &= kc * c_{0e2} * c_{1e3} & k_{53} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e5} \\
 k_{35} &= kc * c_{0e2} * c_{1e4} & k_{55} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e6} \\
 k_{37} &= kc * c_{0e2} * c_{1e6} & k_{57} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e6} \\
 k_{39} &= kc * c_{0e2} * c_{2e8} & k_{59} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e7} \\
 k_{41} &= kc * c_{0e2} * c_{2e10} & k_{61} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e7} \\
 k_{43} &= kc * c_{0e2} * c_{2e13} & k_{63} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e8} \\
 k_{45} &= kc * c_{0e2} * c_{1e15} & k_{65} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e9} \\
 k_{47} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e3} & k_{67} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e11} \\
 k_{49} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e4} & k_{69} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e13} \\
 k_{51} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e5} & k_{71} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e14} \\
 k_{53} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e5} & k_{73} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e14} \\
 k_{55} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e6} & k_{75} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e15} \\
 k_{57} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e6} & k_{77} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e16} \\
 k_{59} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e7} & k_{79} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e17} \\
 k_{61} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e7} & k_{81} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e18} \\
 k_{63} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e8} & & \\
 k_{65} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e9} & & \\
 k_{67} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e11} & & \\
 k_{69} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e13} & & \\
 k_{71} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e14} & & \\
 k_{73} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e14} & & \\
 k_{75} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e15} & & \\
 k_{77} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e16} & & \\
 k_{79} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e17} & & \\
 k_{81} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e18} & & \\
 k_2 &= kc * c_{2e1} * c_{0e2} & k_{22} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e15} \\
 k_4 &= kc * c_{2e1} * c_{m1e3} & k_{24} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e16} \\
 k_6 &= kc * c_{2e1} * c_{m2e4} & k_{26} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e17} \\
 k_8 &= kc * c_{2e1} * c_{m1e5} & k_{28} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e18} \\
 k_{10} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e6} & k_{30} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e19} \\
 k_{12} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e6} & k_{32} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e19} \\
 k_{14} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e7} & k_{34} &= kc * c_{0e2} * c_{2e3} \\
 k_{16} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e7} & k_{36} &= kc * c_{0e2} * c_{2e5} \\
 k_{18} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e13} & k_{38} &= kc * c_{0e2} * c_{1e8} \\
 k_{20} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e14} & k_{40} &= kc * c_{0e2} * c_{1e9} \\
 k_{22} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e15} & k_{42} &= kc * c_{0e2} * c_{1e11} \\
 k_{24} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e16} & k_{44} &= kc * c_{0e2} * c_{1e14} \\
 k_{26} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e17} & k_{46} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e3} \\
 k_{28} &= kc * c_{2e1} * c_{m1e18} & k_{48} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e4} \\
 k_{30} &= kc * c_{1e1} * c_{m2e19} & k_{50} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e4} \\
 k_{32} &= kc * c_{2e1} * c_{m2e19} & k_{52} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e5} \\
 k_{34} &= kc * c_{0e2} * c_{2e3} & k_{54} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e6} \\
 k_{36} &= kc * c_{0e2} * c_{2e5} & k_{56} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e6} \\
 k_{38} &= kc * c_{0e2} * c_{1e8} & k_{58} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e6} \\
 k_{40} &= kc * c_{0e2} * c_{1e9} & k_{60} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e7} \\
 k_{42} &= kc * c_{0e2} * c_{1e11} & k_{62} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e7} \\
 k_{44} &= kc * c_{0e2} * c_{1e14} & k_{64} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e8} \\
 k_{46} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e3} & k_{66} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e10} \\
 k_{48} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e4} & k_{68} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e13} \\
 k_{50} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e4} & k_{70} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e13} \\
 k_{52} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e5} & k_{72} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e14} \\
 k_{54} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e6} & k_{74} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e15} \\
 k_{56} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e6} & k_{76} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e15} \\
 k_{58} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e6} & k_{78} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e16} \\
 k_{60} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e7} & k_{80} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e17} \\
 k_{62} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e7} & k_{82} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e18} \\
 k_{64} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e8} & & \\
 k_{66} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e10} & & \\
 k_{68} &= kc * c_{1e3} * c_{m1e13} & & \\
 k_{70} &= kc * c_{m1e3} * c_{2e13} & & \\
 k_{72} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e14} & & \\
 k_{74} &= kc * c_{1e3} * c_{m2e15} & & \\
 k_{76} &= kc * c_{m1e3} * c_{1e15} & & \\
 k_{78} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e16} & & \\
 k_{80} &= kc * c_{2e3} * c_{m2e17} & & \\
 k_{82} &= kc * c_{2e3} * c_{m1e18} & &
 \end{aligned}$$

k83 = kc * c1e3 * cm1e19
k85 = kc * c2e3 * cm2e19
k87 = kc * c1e4 * cm2e4
k89 = kc * cm2e4 * c2e5
k91 = kc * c1e4 * cm2e6
k93 = kc * c1e4 * cm1e7
k95 = kc * cm2e4 * c1e8
k97 = kc * cm2e4 * c1e9
k99 = kc * cm2e4 * c1ie11
k101 = kc * cm2e4 * c2e13
k103 = kc * cm2e4 * c1e14
k105 = kc * cm2e4 * c1e15
k107 = kc * c1e4 * cm2ie17
k109 = kc * c1e4 * cm1e19
k111 = kc * c2e5 * cm1e5
k113 = kc * c2e5 * cm2e6
k115 = kc * c2e5 * cm1e7
k117 = kc * cm1e5 * c1e8
k119 = kc * cm1e5 * c1e9
k121 = kc * cm1e5 * c1ie11
k123 = kc * cm1e5 * c2e13
k125 = kc * cm1e5 * c1e14
k127 = kc * cm1e5 * c1e15
k129 = kc * c2e5 * cm2ie17
k131 = kc * c2e5 * cm1e19
k133 = kc * c1e6 * cm1e6
k135 = kc * c1e6 * cm1e7
k137 = kc * cm1e6 * c1e8
k139 = kc * cm2e6 * c1e8
k141 = kc * cm1e6 * c1e9
k143 = kc * cm1e6 * c2ie10
k145 = kc * cm1e6 * c1ie11
k147 = kc * c1e6 * cm1e13
k149 = kc * cm2e6 * c2e13
k151 = kc * cm1e6 * c1e14
k153 = kc * c1e6 * cm2e15
k155 = kc * cm2e6 * c1e15
k157 = kc * c1e6 * cm2ie17
k159 = kc * c1e6 * cm1e19
k161 = kc * cm1e7 * c1e8
k163 = kc * cm1e7 * c2e8
k165 = kc * cm1e7 * c1e9
k167 = kc * cm1e7 * c2ie10
k169 = kc * cm1e7 * c1ie11
k171 = kc * cm1e7 * c2e13
k173 = kc * cm1e7 * c1e14
k175 = kc * cm1e7 * c1e15
k177 = kc * c1e8 * cm1e13
k84 = kc * c1e3 * cm1e19
k86 = kc * c2e3 * cm2e19
k88 = kc * c1e4 * cm1e5
k90 = kc * c1e4 * cm1e6
k92 = kc * cm2e4 * c1e6
k94 = kc * c1e4 * cm2e7
k96 = kc * cm2e4 * c2e8
k98 = kc * cm2e4 * c2ie10
k100 = kc * c1e4 * cm1e13
k102 = kc * c1e4 * cm1e14
k104 = kc * c1e4 * cm2e15
k106 = kc * c1e4 * cm1ie16
k108 = kc * c1e4 * cm1e18
k110 = kc * c1e4 * cm2e19
k112 = kc * c2e5 * cm1e6
k114 = kc * cm1e5 * c1e6
k116 = kc * c2e5 * cm2e7
k118 = kc * cm1e5 * c2e8
k120 = kc * cm1e5 * c2ie10
k122 = kc * c2e5 * cm1e13
k124 = kc * c2e5 * cm1e14
k126 = kc * c2e5 * cm2e15
k128 = kc * c2e5 * cm1ie16
k130 = kc * c2e5 * cm1e18
k132 = kc * c2e5 * cm2e19
k134 = kc * c1e6 * cm2e6
k136 = kc * c1e6 * cm2e7
k138 = kc * cm1e6 * c2e8
k140 = kc * cm2e6 * c2e8
k142 = kc * cm2e6 * c1e9
k144 = kc * cm2e6 * c2ie10
k146 = kc * cm2e6 * c1ie11
k148 = kc * cm1e6 * c2e13
k150 = kc * c1e6 * cm1e14
k152 = kc * cm2e6 * c1e14
k154 = kc * cm1e6 * c1e15
k156 = kc * c1e6 * cm1ie16
k158 = kc * c1e6 * cm1e18
k160 = kc * c1e6 * cm2e19
k162 = kc * cm2e7 * c1e8
k164 = kc * cm2e7 * c2e8
k166 = kc * cm2e7 * c1e9
k168 = kc * cm2e7 * c2ie10
k170 = kc * cm2e7 * c1ie11
k172 = kc * cm2e7 * c2e13
k174 = kc * cm2e7 * c1e14
k176 = kc * cm2e7 * cm2e15
k178 = kc * c2e8 * cm1e13

k179 = kc * c1e8 * cm1e14	k180 = kc * c2e8 * cm1e14
k181 = kc * c1e8 * cm2e15	k182 = kc * c2e8 * cm2e15
k183 = kc * c1e8 * cm1ie16	k184 = kc * c2e8 * cm1ie16
k185 = kc * c1e8 * cm2ie17	k186 = kc * c2e8 * cm2ie17
k187 = kc * c1e8 * cm1e18	k188 = kc * c2e8 * cm1e18
k189 = kc * c1e8 * cm1e19	k190 = kc * c2e8 * cm1e19
k191 = kc * c1e8 * cm2e19	k192 = kc * c2e8 * cm2e19
k193 = kc * c1e9 * cm1e13	k194 = kc * c1e9 * cm1e14
k195 = kc * c1e9 * cm2e15	k196 = kc * c1e9 * cm1ie16
k197 = kc * c1e9 * cm2ie17	k198 = kc * c1e9 * cm1e18
k199 = kc * c1e9 * cm1e19	k200 = kc * c1e9 * cm2e19
k201 = kc * c2ie10 * cm1e13	k202 = kc * c2ie10 * cm1e14
k203 = kc * c2ie10 * cm2e15	k204 = kc * c2ie10 * cm1ie16
k205 = kc * c2ie10 * cm2ie17	k206 = kc * c2ie10 * cm1e18
k207 = kc * c2ie10 * cm1e19	k208 = kc * c2ie10 * cm2e19
k209 = kc * c1ie11 * cm1e13	k210 = kc * c1ie11 * cm1e14
k211 = kc * c1ie11 * cm2e15	k212 = kc * c1ie11 * cm1ie16
k213 = kc * c1ie11 * cm2ie17	k214 = kc * c1ie11 * cm1e18
k215 = kc * c1ie11 * cm1e19	k216 = kc * c1ie11 * cm2e19
k217 = kc * c2e13 * cm1e13	k218 = kc * c2e13 * cm1e14
k219 = kc * cm1e13 * c1e14	k220 = kc * c2e13 * cm2e15
k221 = kc * cm1e13 * c1e15	k222 = kc * c2e13 * cm1ie16
k223 = kc * c2e13 * cm2ie17	k224 = kc * c2e13 * cm1e18
k225 = kc * c2e13 * cm1e19	k226 = kc * c2e13 * cm2e19
k227 = kc * c1e14 * cm1e14	k228 = kc * c1e14 * cm2e15
k229 = kc * cm1e14 * c1e15	k230 = kc * c1e14 * cm1ie16
k231 = kc * c1e14 * cm2ie17	k232 = kc * c1e14 * cm1e18
k233 = kc * c1e14 * cm1e19	k234 = kc * c1e14 * cm2e19
k235 = kc * c1e15 * cm2e15	k236 = kc * c1e15 * cm1ie16
k237 = kc * c1e15 * cm2ie17	k238 = kc * c1e15 * cm1e18
k239 = kc * c1e15 * cm1e19	k240 = kc * c1e15 * cm2e19

non, c erreaktibitate erlatiboak erlazionatzen dituzten konstanteak diren. 'c, erreakzionatzen duen posizioa, espeziea'. Adibidez, c1e1: E1 espeziearen *orto* (1) posizioaren erreakzio abiadura adierazten du, edo c2e5 = fc * r2 * r211: E5 espeziearen *para* (2) posizioaren erreaktibitatea den.

c1e1 = 2 * ke	c2e1 = r2 * ke	c0e2 = 2 * ke2
c1e3 = fc * r11	c2e3 = fc * r2 * r21	cm1e3 = r
c1e4 = fc * 2 * r12	cm2e4 = r * m2	c2e5 = fc * r2 * r211
cm1e5 = r * m11	c1e6 = fc * r121	cm1e6 = r * m12
cm2e6 = r * m2 * m21	cm1e7 = 2 * m121 * r	cm2e7 = r * m2 * m211
c1e8 = fc	c2e8 = fc * r2	c1e9 = 2 * fc
c2ie10 = fc * r2 * rie	c1ie11 = fc * rie	c2e13 = fc * r2 * r21
cm1e13 = r	c1e14 = fc * r11	cm1e14 = r

$$\begin{array}{lll}
 c1e15 = fc * r12 & cm2e15 = m2 & cm1ie16 = r * rie \\
 cm2ie17 = r * m2 * rie & cm1e18 = 2 * m11 * r & cm1e19 = r * m12 \\
 cm2e19 = r * m2 * m21 & &
 \end{array}$$

Ondoren, erreakzionatzen duten espezie eta funtzionalitateak adierazten dituzten konstanteak identifikatzen dira. Adibidez, k12r10-k E1-en 1 posizioak eta E2-ren 0 posizioak erreakzionatzen dueneko k konstantea adierazten du, edo k115r2m2 E1-eko 2 posizioak E15-aren Me₂ posizioarekin erreakzionatzen duen konstantea den.

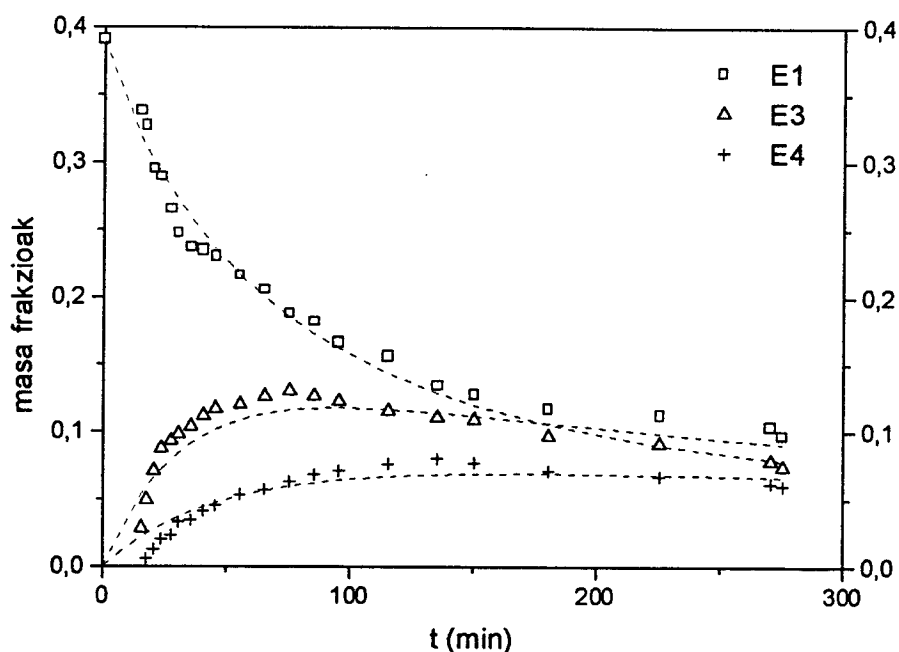
$$\begin{array}{lll}
 k12r10 = k1 & k12r20 = k2 & k13r1m1 = k3 \\
 k13r2m1 = k4 & k14r1m2 = k5 & k14r2m2 = k6 \\
 k15r1m1 = k7 & k15r2m1 = k8 & k16r1m1 = k9 \\
 k16r1m2 = k10 & k16r2m1 = k11 & k16r2m2 = k12 \\
 k17r1m1 = k13 & k17r1m2 = k14 & k17r2m1 = k15 \\
 k17r2m2 = k16 & k113r1m1 = k17 & k113r2m1 = k18 \\
 k114r1m1 = k19 & k114r2m1 = k20 & k115r1m2 = k21 \\
 k115r2m2 = k22 & k116r1m1i = k23 & k116r2m1i = k24 \\
 k117r1m2i = k25 & k117r2m2i = k26 & k118r1m1 = k27 \\
 k118r2m1 = k28 & k19r1m1 = k29 & k19r1m2 = k30 \\
 k19r2m1 = k31 & k19r2m2 = k32 & k23r01 = k33 \\
 k23r02 = k34 & k24r01 = k35 & k25r02 = k36 \\
 k26r01 = k37 & k28r01 = k38 & k28r02 = k39 \\
 k29r01 = k40 & k210r02i = k41 & k211r01i = k42 \\
 k213r02 = k43 & k214r01 = k44 & k215r01 = k45 \\
 k33r1m1 = k46 & k33r2m1 = k47 & k34r1m2 = k48 \\
 k34r2m2 = k49 & k34rm11 = k50 & k35r1m1 = k51 \\
 k35r2m1 = k52 & k35rm12 = k53 & k36r1m1 = k54 \\
 k36r1m2 = k55 & k36r2m1 = k56 & k36r2m2 = k57 \\
 k36rm11 = k58 & k37r1m1 = k59 & k37r1m2 = k60 \\
 k37r2m1 = k61 & k37r2m2 = k62 & k38rm11 = k63 \\
 k38rm12 = k64 & k39rm19 = k65 & k310rm12i = k66 \\
 k311rm11i = k67 & k313r1m1 = k68 & k313r2m1 = k69 \\
 k313rm12 = k70 & k314r1m1 = k71 & k314r2m1 = k72 \\
 k314rm11 = k73 & k315r1m2 = k74 & k315r2m2 = k75 \\
 k315rm11 = k76 & k316r1m1i = k77 & k316r2m1i = k78 \\
 k317r1m2i = k79 & k317r2m2i = k80 & k318r1m1 = k81 \\
 k318r2m1 = k82 & k319r1m1 = k83 & k319r1m2 = k84 \\
 k319r2m1 = k85 & k319r1m2 = k86 & k44r1m2 = k87 \\
 k45r1m1 = k88 & k45rm22 = k89 & k46r1m1 = k90 \\
 k46r1m2 = k91 & k46rm21 = k92 & k47r1m1 = k93 \\
 k47r1m2 = k94 & k48rm21 = k95 & k48rm22 = k96 \\
 k49rm21 = k97 & k410rm22i = k98 & k411rm21i = k99
 \end{array}$$

k413r1m1 = k100	k413rm22 = k101	k414r1m1 = k102
k414rm21 = k103	k415r1m2 = k104	k415rm21 = k105
k416r1m1i = k106	k417r1m2i = k107	k418r1m1 = k108
k419r1m1 = k109	k419r1m2 = k110	k55r2m1 = k111
k56r2m1 = k112	k56r2m2 = k113	k56rm11 = k114
k57r2m1 = k115	k57r2m2 = k116	k58rm11 = k117
k58rm12 = k118	k59rm11 = k119	k510rm12i = k120
k511rm11i = k121	k513r2m1 = k122	k513rm12 = k123
k514r2m1 = k124	k514rm11 = k125	k515r2m2 = k126
k515rm11 = k127	k516r2m1i = k128	k517r2m2i = k129
k518r2m1 = k130	k519r2m1 = k131	k519r2m2 = k132
k66r1m1 = k133	k66r1m2 = k134	k67r1m1 = k135
k67r1m2 = k136	k68rm11 = k137	k68rm12 = k138
k68rm21 = k139	k68rm22 = k140	k69rm11 = k141
k69rm21 = k142	k610rm12i = k143	k610rm22i = k144
k611rm11i = k145	k611rm21i = k146	k613r1m1 = k147
k613rm12 = k148	k613rm22 = k149	k614r1m1 = k150
k614rm11 = k151	k614rm21 = k152	k615r1m2 = k153
k615rm11 = k154	k615rm21 = k155	k616r1m1i = k156
k617r1m2i = k157	k618r1m1 = k158	k619r1m1 = k159
k619r1m2 = k160	k78rm11 = k161	k78rm21 = k162
k78rm12 = k163	k78rm22 = k164	k79rm11 = k165
k79rm21 = k166	k710rm12i = k167	k710rm22i = k168
k711rm11i = k169	k711rm21i = k170	k713rm12 = k171
k713rm22 = k172	k714rm11 = k173	k714rm21 = k174
k715rm11 = k175	k715rm21 = k176	k813r1m1 = k177
k813r2m1 = k178	k814r1m1 = k179	k814r2m1 = k180
k815r1m2 = k181	k815r2m2 = k182	k816r1m1i = k183
k816r2m1i = k184	k817r1m2i = k185	k817r2m2i = k186
k818r1m1 = k187	k818r2m1 = k188	k819r1m1 = k189
k819r2m1 = k190	k819r1m2 = k191	k819r2m2 = k192
k913r1m1 = k193	k914r1m1 = k194	k915r1m2 = k195
k916r1m1i = k196	k917r1m2i = k197	k918r1m1 = k198
k919r1m1 = k199	k919r1m2 = k200	k1013r2im1 = k201
k1014r2im1 = k202	k1015r2im2 = k203	k1016r2im1i = k204
k1017r2im2i = k205	k1018r2im1 = k206	k1019r2im1 = k207
k1019r2im2 = k208	k1113r1im1 = k209	k1114r1im1 = k210
k1115r1im2 = k211	k1116r1im1i = k212	k1117r1im2i = k213
k1118r1im1 = k214	k1119r1im1 = k215	k1119r1im2 = k216
k1313r2m1 = k217	k1314r2m1 = k218	k1314rm11 = k219
k1315r2m2 = k220	k1315rm11 = k221	k1316r2m1i = k222
k1317r2m2i = k223	k1318r2m1 = k224	k1319r2m1 = k225
k1319r2m2 = k226	k1414r1m1 = k227	k1415r1m2 = k228
k1415rm11 = k229	k1416r1m1i = k230	k1417r1m2i = k231
k1418r1m1 = k232	k1419r1m1 = k233	k1419r1m2 = k234
k1515r1m2 = k235	k1516r1m1i = k236	k1517r1m2i = k237
k1518r1m1 = k238	k1519r1m1 = k239	k1519r1m2 = k240

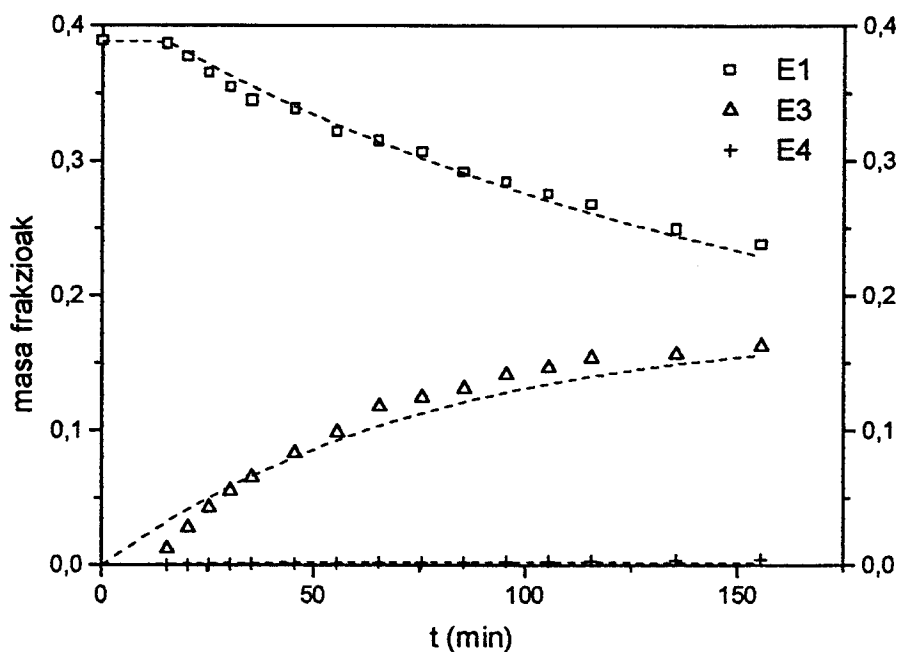
6. Eranskina

Modelizazioan erabilitako eskema zinetikoaren bitartez lortutako datu esperimentalen doiketa teorikoak.

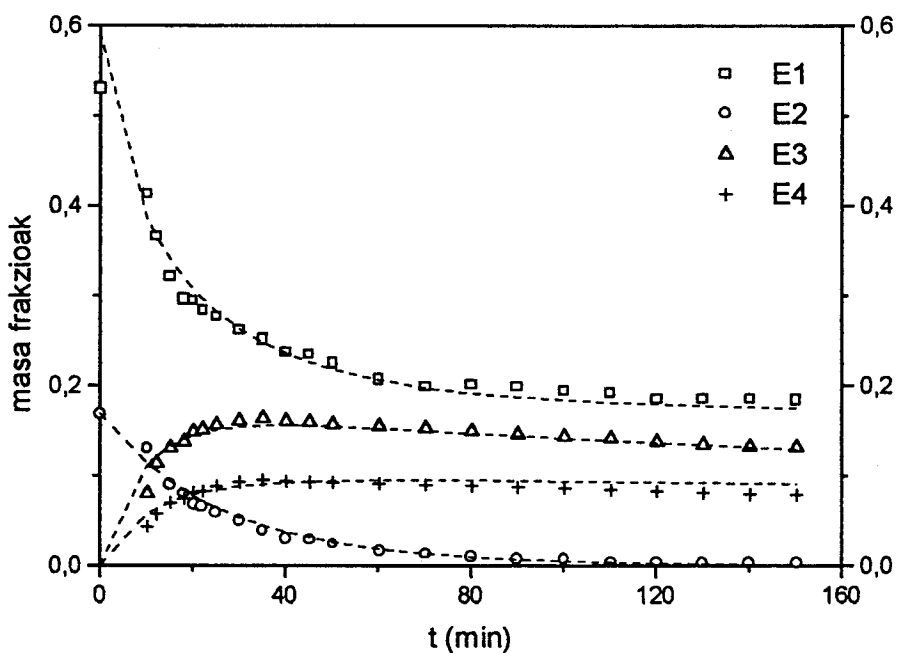
8.7. eta 8.8. irudietan bario hidroxidoz eta zink azetatoz katalizatutako erresolen erreaktibo (E1 eta E2) eta lehen produktuen (E3 eta E4) bilakaeren balio esperimental eta doiketa teorikoak azaltzen dira. Ondoren, 8.9., 8.10. eta 8.11. irudietan F/P erlazio ezberdinekin prestatutako aurrepolimeroen era bereko grafikak ikus daitezke. 8.12. eta 8.13. irudiek katalizatzailerik kantitate aldakorrekarekin sintetizatutako erretxinaren bilakaerak erakusten dituzten bitartean, 8.14 eta 8.15 irudiek hasierako pH ezberdinarekin eraturako erresolen makurrak azaltzen dituzte. Azkenik, 60°C-tan prestatutako erretxinaren grafika 8.16. irudian ikus daiteke. Irudi guztietan doiketa teorikoei 10 minutu gehitu zitzaizaien hasierako nahasteak kondentsazio tenperaturara heltzeko behar zuen denbora bezala.



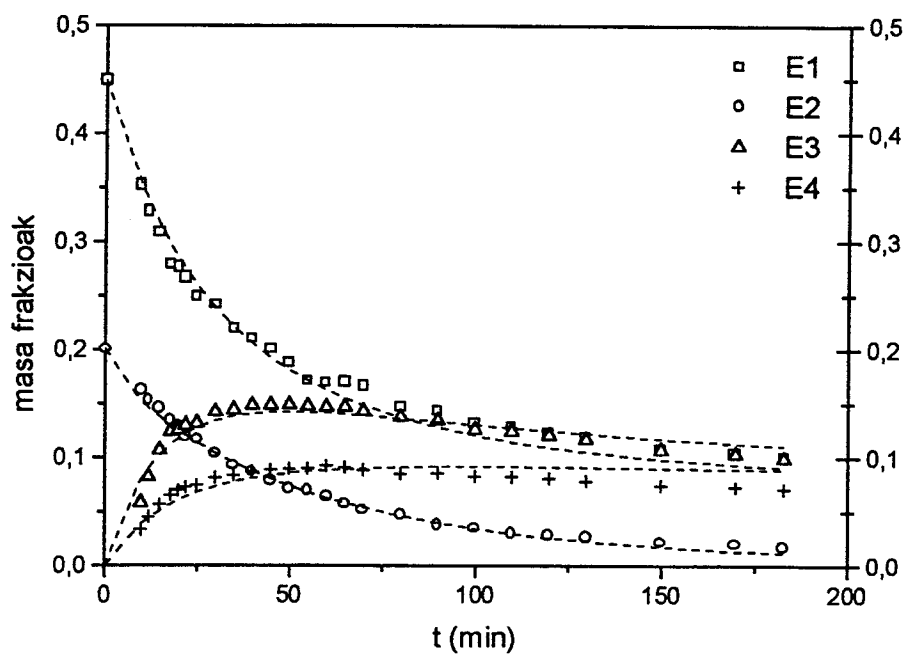
8.7. irudia. Bario hidroxidoz katalizatutako erresolaren E1, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



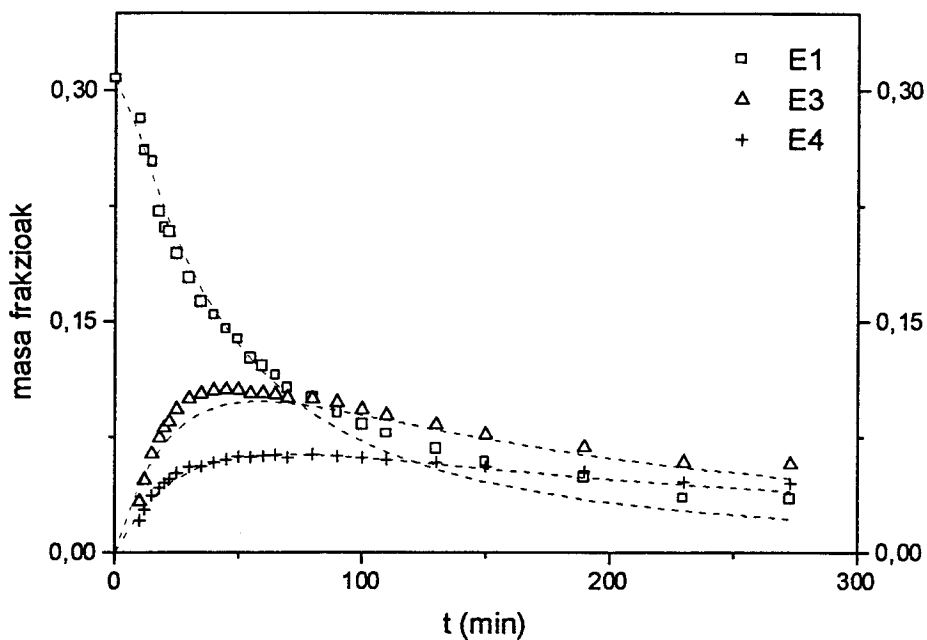
8.8. irudia. Zink azetatoz katalizatutako erresolaren E1, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimenteral eta teorikoak.



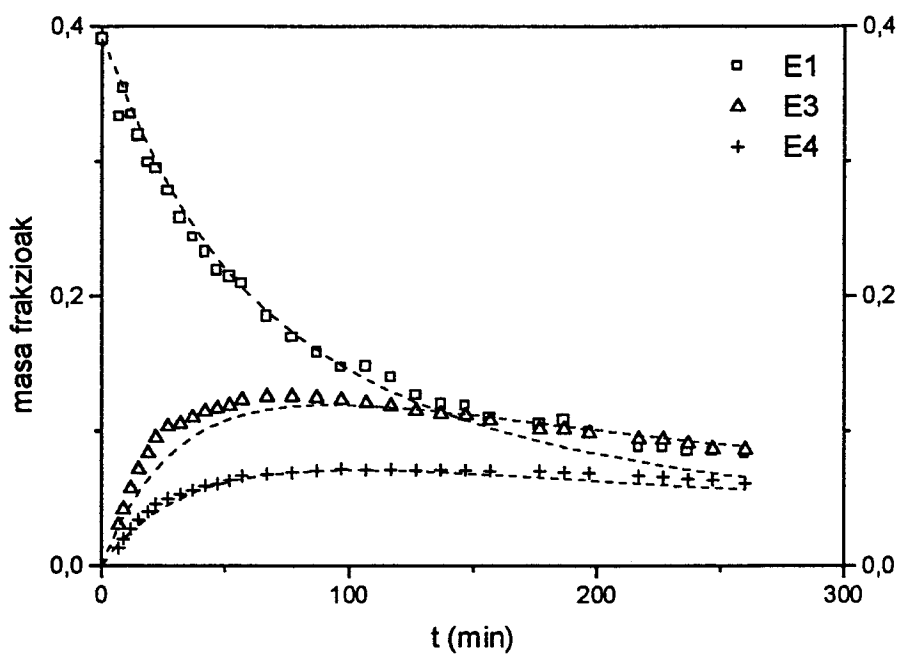
8.9. irudia. F/P = 1,0 erlaziomolarrekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimenteral eta teorikoak.



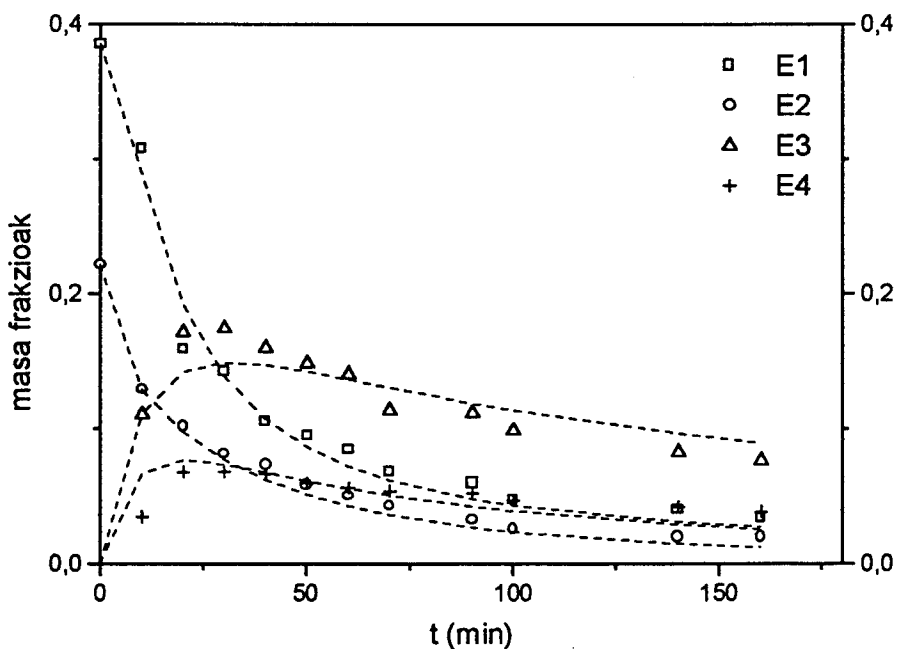
8.10. irudia. $F/P = 1,4$ erlaziomolarrarekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



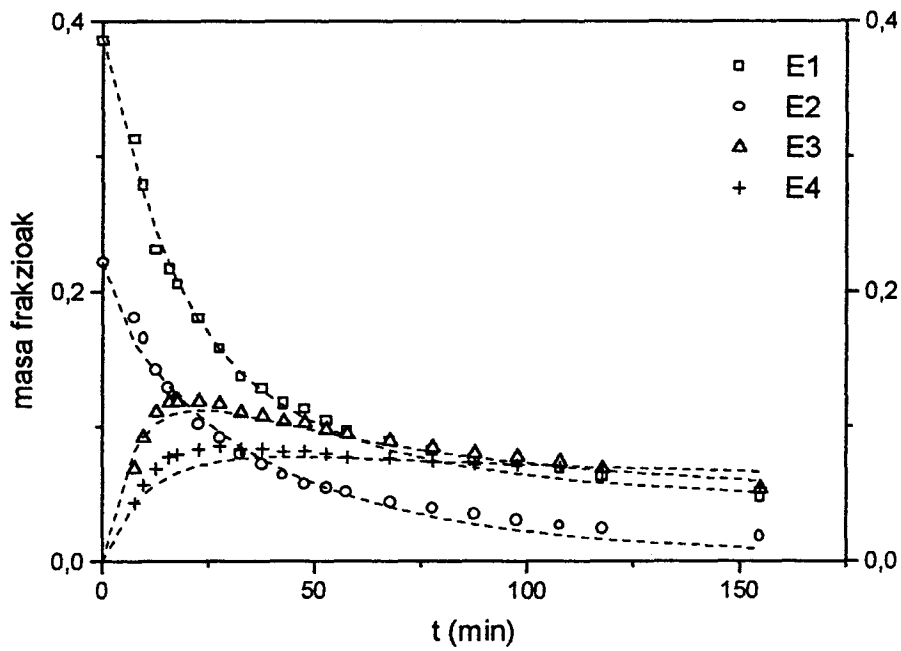
8.11. irudia. $F/P = 2,6$ erlaziomolarrarekin sintetizatutako erresolaren E1, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak



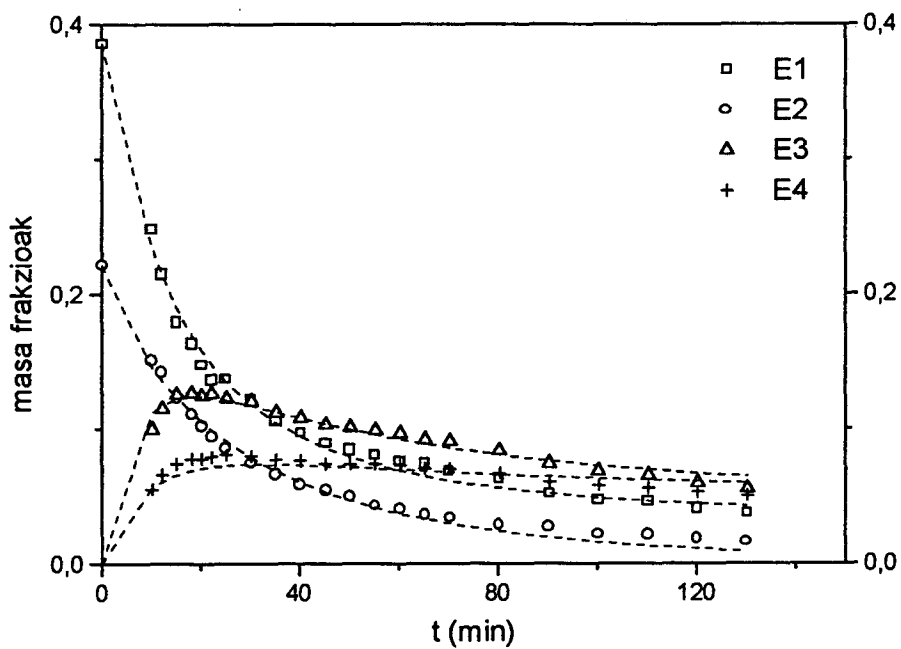
8.12. irudia. Trietilamianazko 4,3 g masarekin sintetizatutako erresolaren E1, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



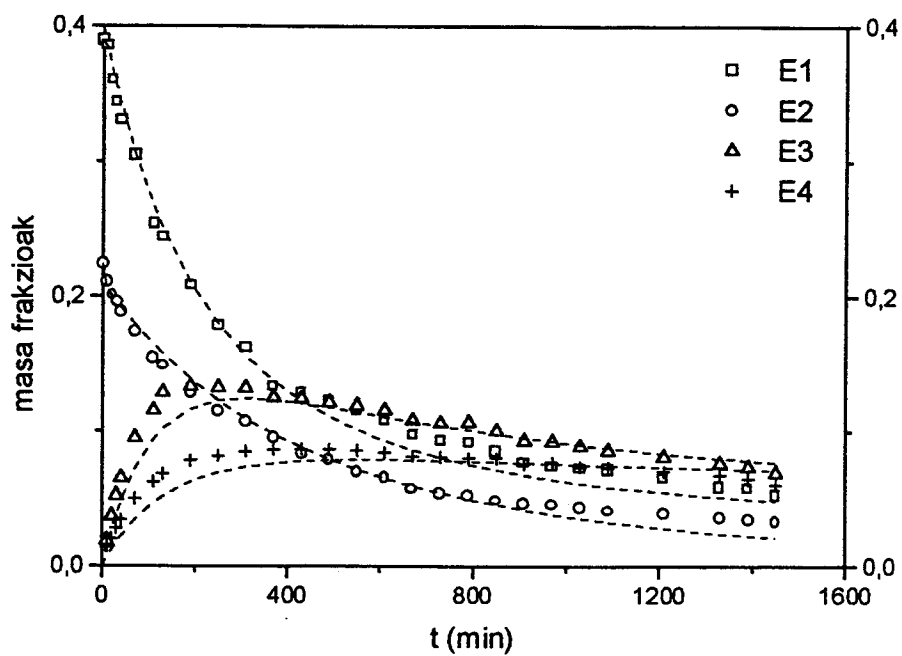
8.13. irudia. Trietilamianazko 19,9 g masarekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



8.14. irudia. Hasierako pH = 8,23-rekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak



8.15. irudia. Hasierako pH = 8,36-rekin sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.



8.16. irudia. 60°C-tan sintetizatutako erresolaren E1, E2, E3 eta E4 konposatuen bilakaera esperimental eta teorikoak.

Labirpema / Resimen

Laburpena

Tesi honen zehar erresol motako erretxina fenolikoen eraketaren prozesua aztertu zen. Erretxina fenolikoak ingurune basiko eta azidotan sintetiza daitezke erresolak edo nobolakak lortuz. Lan honetan sustantzia basikoak erabili ziren formaldehido eta fenolaren nahastea katalizatzeke.

Erretxina fenolikoen eraketa prozesua pausu ezberdinetan oinarritzen da. Formaldehido eta fenolaren hasierako nahastea katalizatuz lehenengo adiziozko erreakzioak gertatzen dira, non ordezkaturako fenolak eratzen diren, ondoren kondentsazioz eraztun fenolikoen elkartzea gertatuz; pausu honi aurrepolimeroaren eraketa deritzo, eta hau da hain zuzen, lan honetan ikertu dena. Ondoren, polimero kate motzak elkartzeko, hots erresola sendotzeko, beroa edota sustantzia azido ala basikoak gehitzen dira, kateak elkartzen direlarik.

Erresolen aurrepolimeroaren eraketan, sintesian kontrolatu behar diren parametro ugariak dute eragina, adibidez katalizatzaile mota eta kantitateak, hasierako formaldehido / fenola (F/P) erlazio molarrak, kondentsazio denborak eta tenperaturak eta hasierako pH-ak. Tesi honen zehar parametro hauen eragina aztertu zen eta bakoitzaren eragina atal ezberdinetan aurkeztu. *Sarrera* atalaren ondoren, non egunerarte argiataratutakoaren errepasoa erakusten den, katalizatzaile mota ezberdinen eragina aurkezten da. Lau sustantzia ezberdinez katalizatutako erresolak landu ziren, beste parametroak konstante mantentzen zirelarik. Katalizatzaile hauek industri mailan erabilienetakoak diren sodio hidroxidoa, bario hidroxidoa, trietilamina eta zink azetatoa izan ziren.

Beste parametroen eragina ikertzeko trietilamina aukeratu zen katalizatzaile bezala, literaturan oso aztertua ez zegoelako eta produkzio industrialaren aldetik duen interesagatik. Hasierako erlazio molarraren eragina aztertzeko $F/P = 1,0-2,6$ tartean bost erresol sintetizatu ziren, beti ere beste parametroak aldatu gabe.

$F/P = 1,8$ zuten beste bost erresolekin trietilaminaren kantitatearen eta hasierako pH-aren eragina ikasi nahi izan ziren.

Sintesian eragiten duten parametroen ikerketa bukatzeko kondentsazio tenperaturaren eragina aztertu zen. Erretxina hauek sintetizatzeko erabiltzen den tenperatura esparrua lau erresolez bete zen. Aurrepolimeroak 60°C, 80°C, 95°C eta errefluxuan (98-102°C) kondentsatu ziren. Tenperaturak aurkeztu zuen eragin zinetiko nabarmenena, aurrez jarritako sintesiaren bukaera puntura heltzeko behar ziren kondentsazio denborak kontrolatuz.

Analisi guzti hauek kromatografia likido (HPLC) eta karbono hamairuzko erresonantzia magnetiko nuklearrezko espektroskopiaz (^{13}C NMR) egin ziren.

Balio esperimental guzti hauek lortu ondoren erresolen aurrepolimeroen eraketa prozesuaren modelizazio teorikoari ekin zitzaion. Formaldehido eta fenola erreaktiboetatik abiatuz sortzen diren espezieak planteatu eta prozesuaren zehar gertatzen diren erreakzio guztien konstanteak kalkulatu ziren.

Tesi honetan zehar burututako lanak *argitalpenak* atalean aurkezten diren artikuluetan izan du islada.

Resumen

Las resinas fenólicas se pueden sintetizar en medio alcalino y básico obteniendo novolacas y resoles, respectivamente. En esta tesis se han empleado sustancias básicas para la catálisis de la mezcla inicial de formaldehído / fenol. El objeto de la investigación ha sido el estudio del proceso de formación de resoles.

Este proceso de formación de las resinas fenólicas de tipo resol se divide en varias etapas. En primer lugar el formaldehído se adiciona a las posiciones reactivas del anillo fenólico (*orto* y *para*) produciendo fenoles sustituidos, los cuales posteriormente se unen por medio de reacciones de condensación. Más tarde estos prepolímeros se pueden curar por suministro de calor y/o sustancias ácidas o básicas.

La síntesis de resinas fenólicas de tipo resol depende de varios parámetros, tales como el tipo y la cantidad de catalizador, la relación molar inicial de formaldehído / fenol (F/P), el tiempo y la temperatura de condensación y el pH iniciales. En esta tesis el estudio de la influencia de estos parámetros se presenta dividida en capítulos en cada uno de los cuales se analiza la influencia de uno de los parámetros manteniendo constantes los demás. Tras una introducción en la que se muestra un repaso bibliográfico de lo publicado hasta nuestros días, se presenta la influencia de cuatro catalizadores. Estas sustancias empleadas ampliamente en la producción industrial son hidróxido de sodio, hidróxido de bario, trietilamina y acetato de zinc.

Para el estudio de los demás parámetros se eligió la trietilamina como catalizador por interés industrial y por la escasa aportación literaria existente en comparación con otros catalizadores como puede ser el hidróxido de sodio. Para estudiar la influencia de la relación molar inicial formaldehído / fenol se sintetizaron cinco resoles en el rango $F/P = 1,0-2,6$, manteniendo constante la temperatura de condensación en 80°C .

Sin variación de la temperatura pero con $F/P = 1,8$ se prepararon cinco prepolímeros para el estudio de la influencia de la cantidad de catalizador y el pH inicial.

Por último se estudió la influencia de la temperatura de condensación en resoles catalizados con trietilamina y F/P = 1,8 analizando cuatro prepolímeros preparados a 60°C, 80°C, 95°C y reflujo (98-102°C).

El análisis de los resoles se realizó por medio de cromatografía líquida (HPLC) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³C NMR).

Tras la obtención de los valores experimentales que muestra el proceso de formación de prepolímeros de los resoles, se realizó la modelización del sistema. Partiendo de las especies (reactivos y productos) se plantearon todas las reacciones posibles y se calcularon para cada resol las constantes de dichas reacciones.

La investigación realizada a lo largo de esta tesis ha dado lugar a la publicación de los resultados en los artículos que se indican en la sección *argitalpenak*.

Argitalpenak

1. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, J. L. Egiburu, M. Ormaetxea eta I. Mondragon, 'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC', *Polymer*, **39**, 3147 (1998).
2. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, M. D. Martin eta I. Mondragon, 'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. II. Barium hydroxide', *Polymer*, **39**, 3467 (1998).
3. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría eta I. Mondragon, 'Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. III. Zinc acetate', *Polymer*, prentsan.
4. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, M. D. Martin, A. M. Etxeberria eta I. Mondragon, 'Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the phenolic resol resin formation', *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. Ed.*, bidalia.
5. G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría eta I. Mondragon, 'Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation', prestatzen.
6. G. Astarloa Aierbe, J. M. Echeverría, C. C. Riccardi eta I. Mondragon, 'Influence of the condensation temperature on the phenolic resol resin formation', prestatzen.
7. G. Astarloa Aierbe, C. C. Riccardi, J. M. Echeverría eta I. Mondragon, 'Modelling of phenolic resol resin polymerization', prestatzen.

Eskerrak

Tesi hau aurrera eruateko behar izan ditudan lau urtetan, liburu honetako emaitza eta ondorioak lortzeaz gain, beste gauza eta pertsona inportante askoren ezagupena lortu ditudut. Jasotako laguntza eta animo guztien barik ezin izango neban lan hau presentatzea ezta aurrera eruatia bez. Guzti hau eguneroko bizitzan eskertu izana gustanuko jatan, jaso doten laguntza bueltatzea, baina horrela ez bada izan lerro hauentz bittartez nere inguruko jendiari eskerrak emon nahi detzet.

Ministerio de Educación y Ciencia-ri emondako dirulagantzagaittik.

Bakelite Ibéricako Jose M. Usoz eta Juan Echeverriari tesia egiteko aukera emon eta bihar izan ditudan tresna, material eta instalazioak lagatziaz gain azaldu dabent interesagaittik. Eliri horrenbestetan Hernanira eruan eta laborategixan gauzak nun daozen erakustiagaittik. Piliri diskuziño zientifikoekin emozionatziagaittik. Maribel,, Mariasun, Arantxa eta Charori kromatograma arteko tarte luziak motzanak eittiagaittik. Neretako edo nerekin resinak ein dituduzten Ricardo, Luismá, Iñaki eta Javieri momentu estresantietan laguntzeko beti prest egotiagaittik. Gemari nere txofer izan eta ziniari buruz izandako berriketagaittik. Juan, Marta, Soraya, eta laboratorixotik pasatu diran danei eta tallarreko beste guztiei beren artian gustora sentiaraztiagaittik.

Iñakiri Unibertsitatian katedratiko guztiak trajektorbatañun tipo inakcesibliak ez dirala erakutsi, egun bukaerako txikiteo, nerbixuak ez galdu eta squashian galdu ostian hainbeste keja eta aitzakixak ipintziagaittik.

Eskolatik urte hauetan pasa diren lagunei, inobez ezautzen ez neban herri batetan nere bizitza poztu eta klase guztietako sentimenduak sortziagaittik. Loliri edozer gauzatan lagundu, edonora eruan, edozer gauza laga, zinera juan, tabernak erakutsi, bokata gosnak erdibana jan, belarrixa ipiñi, baltzak beltza esangura dabela ikasi eta nere laguna izatiagaittik. Mertzexeri fenoliken liburua emotiaren aitzakixakin kafia hartzera konbidau eta zulo baltzetik ateratziazagaittik. Rodrigori bizarra ebagi ez eta beti lanpetuta egon arren humoría ez galtziagaittik.

Kimikako Fakultateko Josepi, Jose Luis, Lourdes eta Anamariri NMRak eittiagaittik.

Txemari etxera bueltatzian gustora sentidu eta hainbeste disfrutau ditudan afarixak organizau eta eittiagaittik. Joneri bizitzan gertatzen jakosen korapilluekin egunero zeozertaz arritxu gaittezkela demostratziagaittik.

Nere lagunei kanpuan egon arren neregaittik interesau eta nere lagunak izaten jarraitziagaittik, nahiz eta horretarako pasientziaz betetako saku asko bihar izan.

Kimikako karrera ikasten ezanttu ditudan guztiei ikasketak dibertiduanak izaten lagundu eta estranjerman etxian moduan sentiduaraztiagaittik.

Aitta ta amari beren semia holan maitatziagaittik. Daniri anai gaztia izan arren gure artian dauan urte diferentzia oso txikixa bihurtziagaittik.

Danori mila esker!!