

## Θερμική μελέτη και οπτικός χαρακτηρισμός συστημάτων UF με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>

E. Ρούμελη<sup>1</sup>, H. Παπαδοπούλου<sup>2</sup>, K. Χρυσάφης<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης, Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

<sup>2</sup> Chimar Hellas S.A., Σοφούλη 88, 55131, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

\*hrisafis@physics.auth.gr

### Περίληψη

Οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΰδης (UF) είναι από τις πλέον διαδεδομένες στην βιομηχανία μοριοσανίδων. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διαδικασία δικτύωσης συστημάτων UF ρητίνης με πρόσθετα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> σε διάφορες στοιχειομετρίες, με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Επίσης υπολογίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης των μετασχηματισμών αυτών για όλα τα δείγματα με εφαρμογή της μεθόδου Kissinger και τέλος πραγματοποιήθηκε οπτικός χαρακτηρισμός με χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR).

### Εισαγωγή

Οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΰδης βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στη βιομηχανία παραγωγής μοριοσανίδων διότι παρουσιάζουν συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων ειδών ρητινών όπως το χαμηλό τους κόστος και οι καλές μηχανικές τους επιδόσεις. Παρουσιάζουν ταυτόχρονα και ένα σημαντικό μειονέκτημα, ο κυριότερος δεσμός των μακρομορίων τους εμφανίζεται ιδιαίτερος ευαίσθητος σε υδρόλυση, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της επίδοσής τους παρουσία νερού ή υγρασίας και κυρίτερα, σε απελευθέρωση φορμαλδεΰδης από τις μοριοσανίδες. Μια διαδικασία που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ότι οδηγεί σε αύξηση της ισχύος των συγκεκριμένων δεσμών και άρα σε μειωμένες εκπομπές φορμαλδεΰδης, είναι η εισαγωγή νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> στο σύστημα UF [1]. Σε προηγούμενες εργασίες έχουν μελετηθεί διάφορα συστήματα UF ρητινών με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης [2], θερμοσταθμική ανάλυση [2,3] και με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier [1,2,4]. Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμούς Fourier (FTIR), συστήματα UF ρητινών με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> τα οποία παρασκευάστηκαν από την CHIMAR Hellas.

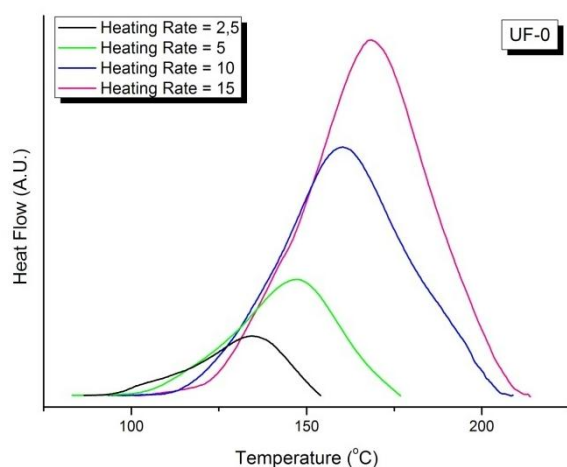
### Υλικά και Μέθοδοι

Στην παρούσα μελέτη οι ρητίνες παρασκευάστηκαν με διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, το επονομαζόμενο μεθυλολίωση, έγιναν οι αντιδράσεις προσθήκης. Στο δεύτερο στάδιο της πολυσυμπύκνωσης, τα μόρια που σχηματίστηκαν στο προηγούμενο στάδιο αντέδρασαν μεταξύ τους, σχηματίζοντας αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους που συνδέονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς και μεθυλενικές γέφυρες. Το προϊόν αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα προσυμπύκνωμα ουρίας-φορμαλδεΰδης αφού ο πλήρης πολυμερισμός του ολοκληρώνεται μετά την τοποθέτησή του στην επιφάνεια του ξύλου και την εφαρμογή θερμοκρασίας και πίεσης. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το πολυμερές σχηματίζει ένα τρισδιάστατο πλέγμα (ή δικτύωμα) και έτσι πετυχαίνεται η πλήρης σκλήρυνσή του. Το τελικό προϊόν ήταν μια UF ρητίνη με μοριακό λόγο F/U=1,07 και pH στους 25°C ίσο με 8,49 της οποίας η κωδική ονομασία είναι UF-0. Τα υπόλοιπα δείγματα που μελετώνται στην παρούσα εργασία είναι μείγματα αυτής της ρητίνης με νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> σε ποσοστά 1, 2, 3 και 3,5% με αντίστοιχες κωδικές ονομασίες UF-1, UF-2, UF-3 και UF-4. Τα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> ήταν AEROSIL® 200, Degussa AG και είχαν μέσο μέγεθος 12nm.

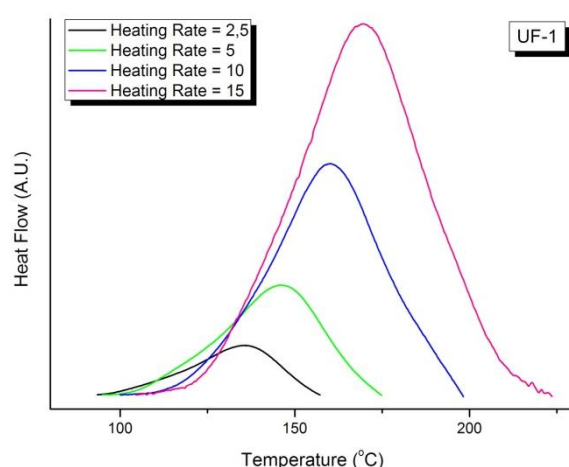
Η θερμική ανάλυση έγινε με DSC 141 της SETARAM. Για τον σκοπό αυτό προετοιμάστηκαν δείγματα από κάθε υλικό με μάζες περίπου 7,7 mg και κατόπιν τοποθετήθηκαν σε ειδικά ατσάλινα καψάκια. Ένα πανομοιότυπο άδειο καψάκι τοποθετήθηκε ως αναφορά για τις μετρήσεις και στον χώρο μέτρησης διοχετευόταν αέριο N<sub>2</sub>. Όλα τα δείγματα υπέστησαν θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου έως τους 210-230° C κατά περίπτωση, με ταχύτητες θέρμανσης 2,5, 5, 10 και 15° C/min. Από τις παραπάνω μετρήσεις καταγράφηκε η ροή θερμότητας από και προς το κάθε δείγμα. Η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των ρητινών πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις FTIR διαπερατότητας, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή του μεσαίου υπερύθρου, 400-4000cm<sup>-1</sup> με διακριτική ικανότητα 2cm<sup>-1</sup> και αριθμό σαρώσεων 32, στο φασματοσκόπιο FTIR Spectrum 1000 της Perkin-Elmer.

### Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στις εικόνες 1 και 2 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα του αρχικού υλικού, UF-0 και του σύνθετου υλικού UF-1, τα οποία μελετήθηκαν για όλους τους ρυθμούς θέρμανσης. Οι εξώθερμες κορυφές που παρατηρούνται σε όλα τα διαγράμματα υποδεικνύουν την μέγιστη ταχύτητα εξέλιξης της διαδικασίας δικτύωσης (*cross-linking*) των πλεγμάτων, η οποία είναι εξαιρετικά σημαντική για τις ιδιότητες και τις επιδόσεις των συγκεκριμένων υλικών. Από την σειρά πειραμάτων που διεξήχθησαν, παρατηρείται ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> στις UF ρητίνες δεν επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία δικτύωσης. Η μεγαλύτερη απόκλιση που παρατηρείται δεν ξεπερνά τους 2°C σε καμία περίπτωση. Αντίθετα, ο ρυθμός θέρμανσης αποδείχθηκε ότι επιδρά καταλυτικά στην εξέλιξη του φαινομένου δικτύωσης. Συγκεκριμένα, στο υλικό UF-0 η διαδικασία δικτύωσης πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης. Παρατηρείται διαφορά 30-35°C στο συγκεκριμένο υλικό για ρυθμούς θέρμανσης 2,5 και 15°C/min, γεγονός που μπορεί να αξιοποιηθεί διαφορετικά σε κάθε εφαρμογή. Αντίστοιχα στο δείγμα UF-1 το οποίο περιέχει 1% νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub>, παρατηρείται απόκλιση 30°C μεταξύ των ρυθμών θέρμανσης 2,5 και 15°C/min. Συνεπώς, η προσθήκη νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub> γενικά σε σύστημα UF ρητίνης δεν επηρεάζει την θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η δικτύωση του πλέγματος του υλικού. Αυτό που φαίνεται να αποτελεί σημαντική παράμετρο είναι ο ρυθμός θέρμανσης, ο οποίος σε κάθε περίπτωση επιδρά σημαντικά στην θερμοκρασιακή περιοχή όπου πραγματοποιείται η δικτύωση.



Εικ. 1. DSC θερμογράφημα για το υλικό UF-0 για όλες τις ταχύτητες θέρμανσης



Εικ. 2. DSC θερμογράφημα για το υλικό UF-1 για όλες τις ταχύτητες θέρμανσης

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος Kissinger [5,6], η οποία υποθέτει ότι η ποσότητα που μετασχηματίζεται ( $\alpha$ ) είναι σταθερή στην θερμοκρασία της εξώθερμης κορυφής  $T_p$ , ενώ στην πραγματικότητα το ποσοστό ( $\alpha$ ) που μετασχηματίζεται στην  $T_p$ , συχνά μεταβάλλεται με την ταχύτητα θέρμανσης. Η εξίσωση Kissinger είναι η ακόλουθη:

Πίνακας I : Τιμές  $T_p$  για κάθε ρυθμό θέρμανσης και κάθε δείγμα

Δείγμα	Ταχύτητα θέρμανσης (°C/min)				E (kJ/mol)
	2,5	5	10	15	
UF-0	134,5	147,1	160,3	168,9	72,5
UF-1	135,7	146,3	160,4	169,7	73,2
UF-2	135,1	145,7	161,7	167,1	74,7
UF-3	135,1	149,3	160,1	167,2	78,6
UF-4	135,2	145,4	158,1	164,9	83,4

θερμοκρασίες  $T_p$  για όλα τα δείγματα, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του

(1)

Όπου  $\beta$  η ταχύτητα θέρμανσης,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η σταθερά αερίων και  $A$  ο προεκθετικός παράγοντας. Το ζητούμενο είναι ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, η οποία λαμβάνεται από την κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\ln(\beta/T_p^2)$  ως προς  $1/T_p$ . Στον Πίνακα I παρουσιάζονται οι

