

SPRACOVANIE TECHNICKÝCH ZMESÍ VIACMOCNÝCH FENOLOV NA ŽIVIČNÉ PRODUKTY (III)

KONDENZÁCIA PYROKATECHÍNOVÝCH ZVÝŠKOV S FORMALDEHYDOM V ALKALICKOM PROSTREDÍ

J. GAŠPERÍK, K. ZVACHOVÁ-HUPPMANNOVÁ, J. ZVACH

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predchádzajúcej práci [1] sme spomenuli, že pri kondenzácii fenolických látok s formaldehydom v alkalickom prostredí vznikajú rezoly vytvrdzovateľné kyselinou. Jednou z odpadových surovín obsahujúcich viacmocné fenoly sú pyrokatechínové zvyšky [2]. V ďalšom uvedieme spôsob kondenzácie týchto pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom na rezoly vhodné pre priemyselné použitie.

Experimentálna časť

Pre zistenie optimálneho pomeru východiskových surovín urobili sme merania rýchlosti kondenzácie pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom v mólových pomeroch 1 0,98; 1 1,08; 1 1,17. Pritom sme molekulovú váhu pyrokatechínových zvyškov považovali za rovnú molekulovej váhe dvojmocného fenolu. Reakčnú zmes sme vyhrievali v ultratermostate pri $65 \pm 0,2$ °C v štyroch odmerných bankách o obsahu 50 ml. V štvrt hodinových intervaloch sme jednotlivé banky vybrali z ultratermostatu a ich obsah sme ochladili na 20 °C. Index lomu sme odmerali na Abbeho refraktometri, prietokovú rýchlosť v Ubbelohdeho viskozimetri č. 3 a špecifickú váhu sme stanovili pyknometrom. Číselné hodnoty meraní uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

Vplyv množstva formaldehydu na rýchlosť kondenzácie s pyrokatechínovými zvyškami

Čas v minútach		15	30	45	60
1	n_D^{20}	1,4857	1,4910	1,4935	1,4949
	prietoková rýchlosť (sek.)	41,4	55,2	67,4	81,4
	špecifická váha g/cm ³	1,151	1,155	1,158	1,160
2	n_D^{20}	1,4885	1,4922	1,4951	1,4968
	prietoková rýchlosť (sek.)	46,0	59,6	74,2	87,0
	špecifická váha g/cm ³	1,152	1,157	1,160	1,162
3	n_D^{20}	1,4909	1,4935	1,4962	1,4976
	prietoková rýchlosť (sek.)	48,8	61,6	76,8	91,0
	špecifická váha g/cm ³	1,153	1,157	1,161	1,163

Mólové pomery pyrokatechínových zvyškov a formaldehydu: 1. 1 : 0,98; 2. 1 1,08; 3. 1 : 1,17.

Alkalické prostredie tvorilo 0,01 mólu NaOH na 1 mól pyrokatechínových zvyškov.

Na prípravu rezolov pre porovnanie priebehu kondenzácií zmesí pyrokatechínových zvyškov a difénu sme použili aparátúru a postup, ako sme uviedli v práci [1]. Ako najvýhodnejší pomer pyrokatechínových zvyškov a formaldehydu sme zvolili 1 : 0,98 za prítomnosti 0,01 mólu NaOH, počítaného na fenolicú zložku.

Na overenie možnosti kombinácie pyrokatechínových zvyškov s difénom pri príprave rezolov urobili sme aj zmesné kondenzácie obidvoch východiskových surovín vo váhových pomeroch 70 : 30 a 30 : 70, čo zodpovedá maximálnej reaktivite [2]. Kondenzácie sme uskutočnili rovnakým spôsobom ako so samotnými pyrokatechínovými zvyškami. V tab. 2 uvádzame hodnoty namerané pre samotné suroviny a pre ich zmesi.

Tabuľka 2

Porovnanie priebehu kondenzácie zmesí pyrokatechínové zvyšky—difén s formaldehydom s priebehom kondenzácie samotného difénu a samotných pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom

Čas v minútach		15	30	45	60
1	n_D^{20}	1,4761	1,4798	1,4820	1,4841
	prietoková rýchlosť (sek.)	18,0	22,4	37,2	32,0
	špecifická váha g/cm^3	1,155	1,159	1,165	1,171
2	n_D^{20}	1,4790	1,4820	1,4841	1,4860
	prietoková rýchlosť (sek.)	26,2	30,0	34,8	39,6
	špecifická váha g/cm^3	1,154	1,159	1,163	1,168
3	n_D^{20}	1,4860	1,4899	1,4924	1,4943
	prietoková rýchlosť (sek.)	36,2	49,4	60,2	74,8
	špecifická váha g/cm^3	1,153	1,158	1,162	1,164
4	n_D^{20}	1,4857	1,4910	1,4935	1,4949
	prietoková rýchlosť (sek.)	41,4	55,2	67,4	81,8
	špecifická váha g/cm^3	1,151	1,156	1,158	1,160

Pomer difén—pyrokatechínové zvyšky: 1. 100 : 0; 2. 70 : 30; 3. 30 : 70; 4. 0 : 100. Alkalické prostredie tvorilo 0,01 mólu NaOH na 1 mól fenolickej látky.

Diskusia

Vykonané pokusy dokazujú, že pyrokatechínové zvyšky sú vhodné na prípravu rezolov vytvrdzovateľných kyselinou. Podobne ako pri diféne aj v tomto prípade možno sledovať priebeh kondenzácie meraním indexu lomu reakčnej zmesi. Index lomu pre rezol optimálnych vlastností z pyrokatechínových zvyškov a formaldehydu je 1,4840. Okrem rezolov možno zo samotných pyrokatechínových zvyškov pripraviť aj zmesné rezoly vo všetkých pomeroch difén—pyrokatechínové zvyšky. Najvýhodnejšie pomery sú tie, pri ktorých reaktivita dosahuje maximum [2]. Sú to pomery 30 : 70 a 70 : 30 váhových dielov. Optimálny index lomu pre zmesné rezoly je 1,4880.

Keďže obidve fenolicke suroviny sú značne reaktívne, je potrebné robiť

kondenzáciu s formaldehydom veľmi opatrne, najmä ak sa pracuje s väčším množstvom. V ďalšom uvedieme možnosti regulácie kondenzačnej reakcie s prídavkom regulátora.

Súhrn

Urobili sme polykondenzačné reakcie viacmocných odpadových fenolov — pyrokatechínových zvyškov — s formaldehydom a zmesné polykondenzácie pyrokatechínových zvyškov a difénu s formaldehydom v alkalickom prostredí na rezoly. Reakcie sa sledovali zmenou indexu lomu, prietokovou rýchlosťou v Ubbelohdeho viskozimetri a zmenou špecifickej váhy. Zistilo sa, že najvýhodnejší pomer pyrokatechínových zvyškov a formaldehydu je 1 : 0,98 mólu za prítomnosti 0,01 mólu NaOH, počítaného na fenolickú zložku. Najvýhodnejšie váhové pomery fenolických zložiek — pyrokatechínových zvyškov a difénu — pri zmesnej polykondenzácii sú 30 : 70 a 70 : 30.

ОБРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ФЕНОЛОВ НА ПРОДУКТЫ СМОЛЫ (III)

КОНДЕНСАЦИЯ ПИРОКАТЕХИНОВЫХ ОСТАТКОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ю. ГАШПЕРИК, К. ЗВАХОВА-ГУППМАННОВА, Я. ЗВАХ

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Были проведены поликонденсационные реакции многовалентных отходов фенолов — пирокатехиновых остатков — с формальдегидом и смешанные поликонденсации пирокатехиновых остатков и дифена с формальдегидом в щелочной среде на резолы. Реакции были следованы изменением индекса преломления, проточной скорости в Уббельхольдовом вискозиметре и изменением удельного веса. Было обнаружено, что наивыгоднейшее отношение пирокатехиновых остатков к формальдегиду есть 1 : 0,98 молей в присутствии 0,01 моля NaOH, пересчитанного на феноловую часть. Наивыгоднейшие весовые отношения феноловых частей пирокатехиновых остатков и дифена при смешанной поликонденсации бывают как 30 : 70 и как 70 : 30.

Поступило в редакцию 15. 8. 1961 г.

VERARBEITUNG TECHNISCHER GEMISCHTE MEHRWERTIGER PHENOLE ZU HARZPRODUKTEN (III)

KONDENSATION VON BRENZCATECHINRÜCKSTÄNDEN MIT FORMALDEHYD IN ALKALISCHEM MEDIUM

J. GAŠPERÍK, K. ZVACHOVÁ-HUPPMANNOVÁ, J. ZVACH

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Es wurden Polykondensationsreaktionen von mehrwertigen Abfall-Phenolen — Brenzcatechintrückständen — mit Formaldehyd und Mischpolykondensationen von Brenzcatechintrückständen und Diphen mit Formaldehyd in alkalischem Medium zu Resolen

durchgeführt. Diese Reaktionen wurden durch die Änderung des Brechungsindexes, durch die Durchflussgeschwindigkeit, im Ubbelohdeschen Viskosimeter, und durch die Änderung des spezifischen Gewichts verfolgt. Es wurde festgestellt, dass das geeignetste Verhältnis der Brenzcatechinrückstände zum Formaldehyd 1 : 0,98 Mole, in Gegenwart von 0,01 Mol NaOH, gerechnet auf die phenolische Komponente, ist. Die geeignetsten Gewichtsverhältnisse der phenolischen Bestandteile — der Brenzcatechinrückstände und des Diphens — bei der Mischpolykondensation sind 30 : 70 und 70 : 30.

In die Redaktion eingelangt den 15. 8. 1961

LITERATÚRA

1. Gašperík J., Zvachová-Huppmannová K., Zvach J., Chem. zvesti 15, 909 (1961). — 2. Gašperík J., Zvachová-Huppmannová K., Zvach J., Chem. zvesti 15, 914 (1961).

Do redakcie došlo 15. 8. 1961

Adresa autorov:

Prof. dr. Juraj Gašperík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.

Inž. Klára Zvachová-Huppmannová, inž. Ján Zvach, Kovosmalt, n. p., Trnava.