

**SPRACOVANIE TECHNICKÝCH ZMESÍ VIACMOCNÝCH FENOLOV
NA ŽIVIČNÉ PRODUKTY (IV)
VPLYV MELAMÍNU NA PRIEBEH POLYKONDEZAČNÝCH REAKCIÍ
DIFÉNU A PYROKATECHÍNOVÝCH ZVÝŠKOV S FORMALDEHYDOM
A ALKALICKÝM KATALYZÁTOROM**

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

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri polykondenzácii odpadových polyfenolických látok difénu a pyrokatechínových zvyškov musíme rozlišovať reaktivitu od tepelného zafarbenia polykondenzačnej reakcie. Obidva tieto javy spolu úzko súvisia. Vysoká reaktivnosť a silná exotermičnosť týchto reakcií znemožňuje spracovať spomenuté suroviny obvyklým spôsobom na rezoly. Preto bolo potrebné hľadať možnosti, ako regulovať polykondenzačné reakcie tak, aby nedošlo k príliš búrlivému neovládateľnému priebehu. Už pri spracovaní kilového množstva týchto polyfenolických látok na živice prebieha reakcia v niektorých prípadoch tak búrlivo, že vonkajším chladením nie je dobre možné reakčnú zmes ochladiť.

Tvorba rezolov prebieha v dvoch stupňoch. V prvom stupni naviažu sa metylolové skupiny na fenolickú látku, teda vznikajú nízkomolekulové fenolalkoholy. V druhom stupni, ktorý sčasti prebieha súbežne, reagujú fenolalkoholy ďalej medzi sebou na polykondenzáty — rezoly. V tejto práci nám išlo o to, nájsť vhodný spôsob na zníženie teploty, pri ktorej prvostupňová reakcia prebieha už dostatočnou rýchlosťou bez toho, že by sa v značnejšej miere ovplyvnil priebeh druhostupňovej — polykondenzačnej reakcie. Hľadali sme preto látku, ktorá by mala regulačné vlastnosti. Vyskúšali sme anilín, hexametyléntetramín, melamín a močovinu. Určitý vplyv na priebeh reakcie bolo badať pri močovine a pri anilíne, ale až po prídavku väčšieho množstva (okolo 10 % váhových). Hexametyléntetramín naopak, nežiadúcim spôsobom ovplyvňoval priebeh polykondenzačnej reakcie. Vhodným regulátorom sa ukázal melamín, ktorý v množstve do 1 % selektívne urýchľuje tvorbu fenolalkoholov pri nižších teplotách, v dôsledku čoho znižuje celkové tepelné zafarbenie reakcie.

Experimentálna časť

Použité chemikálie a zariadenie

Technické zmesi viacmocných fenolov, difén a pyrokatechínové zvyšky, Chemické zá-
vody Československo-sovietskeho priateľstva, n. p.

Technický formaldehyd 36,2 %-ný (obsah metanolu 8,5 %).

Melamín technický prekryštalovaný.

Hydroxyd sodný p. a. n roztok.

Pre všetky merania opísané v tejto práci sme použili jednoduchý kalorimeter, ktorý pred meraním a pri niektorých stanoveniach aj počas merania bol temperovaný vodou s presnosťou $\pm 0,2$ °C pomocou prietokového ultratermostatu. Vlastné merania sme robili v skúmavke o priemere 50 mm a dĺžke 160 mm. Skúmavka bola v priebehu merania uzavretá korkovou zátkou, v strede ktorej bol zasunutý teplomer na 100 °C, delený na desatiny stupňa. Skúmavka bola otvorom cez korkovú zátku vodotesne zasunutá v širokohrdlej Dewarovej nádobe o obsahu 1 litra. Okrem skúmavky boli v ďalších štyroch otvoroch v zátke vodotesne zasunuté štyri sklené rúrky, na hornom konci ohnuté do pravého uhla. Prvou, siahajúcou až na dno sa privádzala teplá voda z ultratermostatu. Druhou, krátkou sa voda odvádzala späť. Tretia, krátka rúrka, opatrená kohútom, slúžila na odvodušnenie. Štvrtou rúrkou, siahajúcou až na dno, vyprázdňovala sa voda z termostatovej nádoby pomocou vodnej vývevy. Pri všetkých meraniach bol aparát vytemperovaný na $85 \pm 0,2$ °C.

Najprv sme zistili vplyv množstva alkalického katalyzátora (NaOH) na priebeh tepelného zafarbenia reakčnej zmesi polyfenolických látok s formaldehydom.

Použili sme toto základné zloženie reakčnej zmesi: 50 g polyfenolickej látky (difén alebo pyrokatechínové zvyšky) a 100 ml 36,2 % formaldehydu (v nadbytku). Okrem týchto zložiek obsahovala reakčná zmes ešte rôzne množstvo alkalického katalyzátora, pridávaného ako *n*-NaOH.

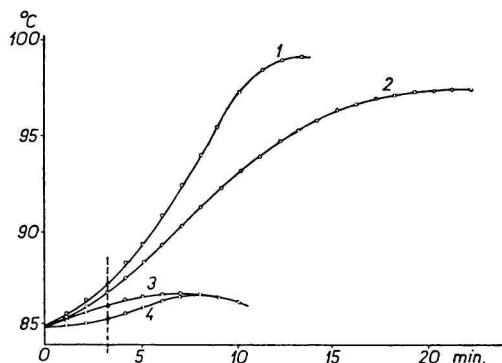
Polyfenolickú látku sme navázili priamo do skúmavky, v ktorej sme merali. K polyfenolickej látke sme pridali potrebné množstvo alkalického katalyzátora, vyjadreného v ml *n*-NaOH. Skúmavku sme utesnili do Dewarovej nádoby a vodu cirkulujúcu z ultratermostatu sme vyhriali na 85 °C. V priebehu vyhrievania sme obsah skúmavky občas premiešali teplomerom. Súčasne sme vyhriali 100 ml formaldehydu v 250 ml kuželovej banke, voľne uzavretej zábrusovou zátkou, vo vodnom kúpeli približne na 86 °C. Po dosiahnutí potrebných teplôt a po ochladení formaldehydu na 85 °C (kontrolované teplomerom, deleným na desatiny stupňa) sme celé množstvo formaldehydu rýchlo vliali do skúmavky s polyfenolickou látkou a katalyzátorom. Súčasne sme uviedli do chodu stopky a teplomerom sme reakčnú zmes desať sekúnd miešali. Po uzavretí skúmavky zátkou posunuli sme teplomer tak, aby jeho ortuťová nádobka bola v strede reakčnej zmesi. Po uplynutí 30 sekúnd sme prerušili cirkuláciu vody z ultratermostatu a teplú vodu z Dewarovej nádoby sme za súčasného odvodušnenia kohútom odsali vodovodnou vývevou, pričom sme dbali na to, aby sa nepresávalo zbytočné množstvo vzduchu. V dôsledku exotermickej reakcie stúpala teplota reakčnej zmesi v skúmavke. Zmeny teplôt sme odčítavali v minútových intervaloch pomocou lupy s presnosťou 0,05 °C.

Prvú sériu meraní sme robili s difénom. Zisťovali sme, ako sa mení priebeh izoterm v závislosti od času prítomnosťou rôzneho množstva alkalického katalyzátora v reakčnej zmesi. Podobnú sériu meraní sme urobili aj s pyrokatechínovými zvyškami (graf 1 až 3).

Krivky na grafe 3 sme skonštruovali tak, že na grafe 1 a 2 sme na vhodnom mieste vztýčili kolmicu a hodnoty priesečníkov so vzostupnou časťou jednotlivých kriviek na grafoch sme dali do závislosti od množstva pridávaného alkalického katalyzátora. Na grafe 1 sme zvolili čas 3 minúty, na grafe 2 čas 5 minút.

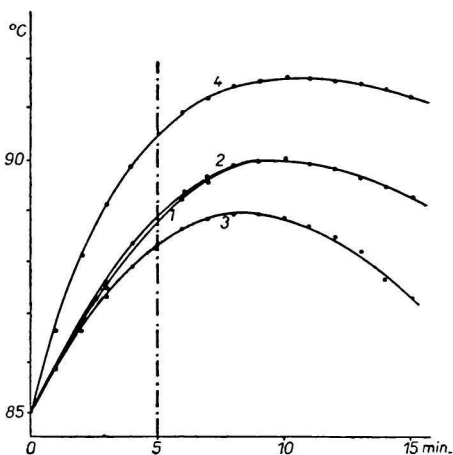
Na základe krivky 1 na grafe 3 zvolili sme pre nasledujúcu sériu pokusov s difénom a melamínom ako optimálne množstvo alkalického katalyzátora 2 ml *n*-NaOH. Podľa krivky 2 toho istého grafu sme pre sériu meraní s pyrokatechínovými zvyškami a melamínom zvolili 4 ml *n*-NaOH.

V nasledujúcej sérii meraní sme zisťovali, ako sa priebeh izoterm v závis-



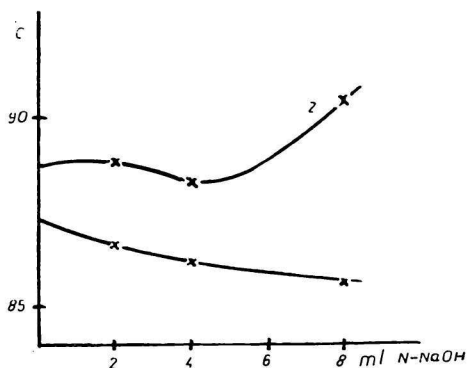
Graf 1. Izotermy pri kondenzácii difénu s formaldehydom v závislosti od času. Vplyv pridaného množstva katalyzátora v ml N-NaOH.

Krivka 1: bez katalyzátora; krivka 2: 2 ml N-NaOH; krivka 3: 4 ml N-NaOH; krivka 4: 8 ml N-NaOH.

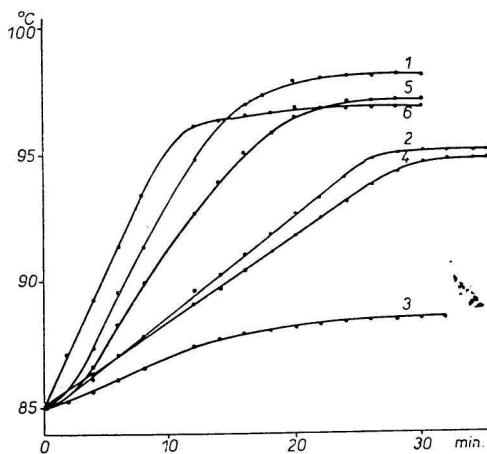


Graf 2. Izotermy pri kondenzácii pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom v závislosti od času.

Vplyv pridaného množstva katalyzátora v ml N-NaOH. Krivka 1: bez katalyzátora; krivka 2: 2 ml N-NaOH; krivka 3: 4 ml N-NaOH; krivka 4: 8 ml N-NaOH.



Graf 3. Závislosť teplôt dosiahnutých pri kondenzácii polyfenolických látok s formaldehydom vo zvolenom čase od množstva použitého katalyzátora — ml N-NaOH. Krivka 1: difén (3 minúty); krivka 2: pyrokatechínové zvyšky (5 minút).



Graf 4. Izotermy pri kondenzácii 50,0 g difénu so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 2 ml N-NaOH v závislosti od času. Množstvo melamínu vyjadrené v percentách počítaných na množstvo polyfenolických látok.

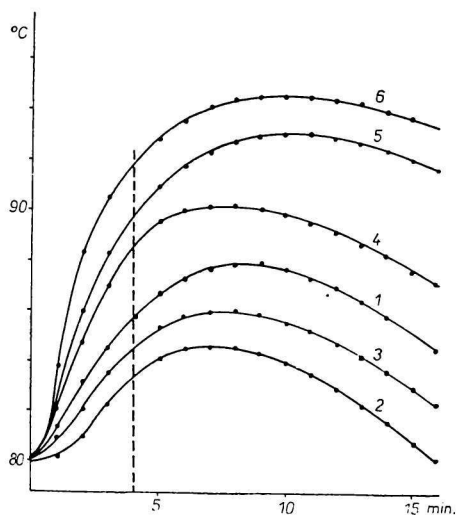
Krivka 1: bez melamínu; krivka 2: 0,2 % melamínu; krivka 3: 0,4 % melamínu; krivka 4: 1,0 % melamínu; krivka 5: 2,5 % melamínu; krivka 6: 5,0 % melamínu.

losti od času mení prítomnosťou rôzneho množstva melamínu v reakčnej zmesi pri konštantnom množstve katalizátora. Postup pri meraní sme zachovali rovnako ako v prvom prípade s tým rozdielom, že melamín sa navažoval do skúmavky spolu s fenolickou látkou a s alkalickým katalyzátorom (graf 4 a 5).

Krivky na grafe 6 sa skonštruovali podobným spôsobom ako krivky na grafe 3 s tým rozdielom, že hodnoty získané z priesečníkov sa dali do závislosti od množstva pridaného melamínu. Na grafe 4 sa zvolil čas 10 minút, na grafe 5 čas 4 minúty.

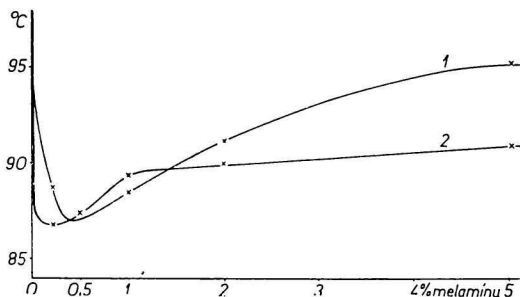
Pri doteraz opísaných pokusoch reakcia sa začala pri 85 °C. Pri bežnej príprave živíc sa však komponenty zmiešajú za studena a reakčná zmes sa ohrieva postupne. Aby sme sa priblížili pomerom v praxi, ďalšiu sériu pokusov sme urobili tak, že zložky reakčnej zmesi sme spolu zmiešali za studena a až potom sme reakčnú zmes ohrievali vodou 85 °C teplou, cirkulujúcou z ultratermostatu. Pri týchto pokusoch sme sledovali izotermy reakčných zmesí difénu, resp. pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom a 4 ml *n*-NaOH bez melamínu, s optimálnym množstvom melamínu a s 5 % melamínu (počítané na fenolickú zložku) v závislosti od času.

Krivky na grafe 7 a 8 zachycujú len oblasť nad 70 °C, pretože spodná časť kriviek je monotónna.



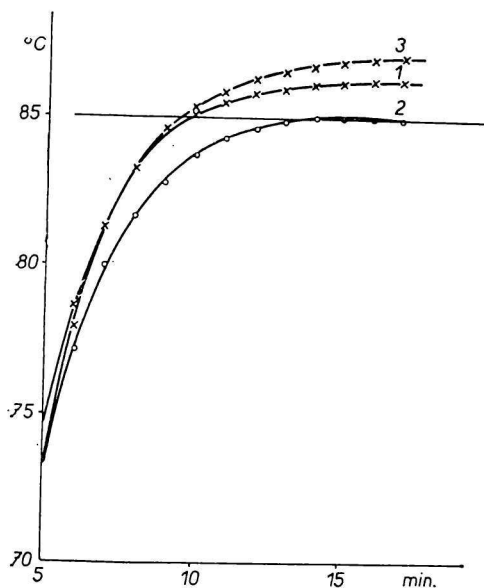
Graf 5. Izotermy pri kondenzácii 50,0 g pyrokatechínových zvyškov so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 4 ml *n*-NaOH v závislosti od času. Množstvo melamínu vyjadrené v percentách počítaných na množstvo polyfenolickej látky.

Krivka 1: bez melamínu; krivka 2: 0,2 % melamínu; krivka 3: 0,5 % melamínu; krivka 4: 1,0 % melamínu; krivka 5: 2,0 % melamínu; krivka 6: 5,0 % melamínu.



Graf 6. Závislosť teplôt dosiahnutých pri kondenzácii polyfenolických látok s formaldehydom a s alkalickým katalyzátorom vo zvolenom čase od množstva pridaného melamínu.

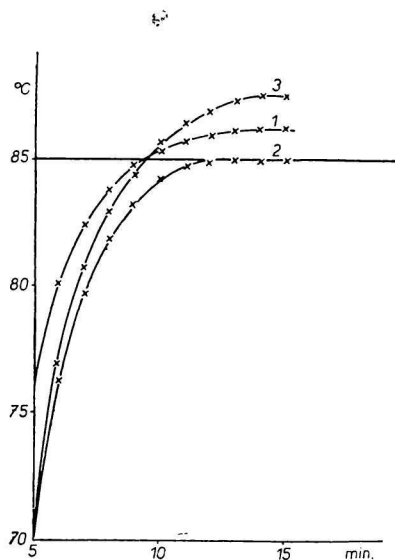
Krivka 1: pri kondenzácii 50 g difénu so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 2 ml *n*-NaOH v 10. minúte; krivka 2: pri kondenzácii 50 g pyrokatechínových zvyškov so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 4 ml *n*-NaOH v 4. minúte.



Graf 7. Izotermy pri kondenzácii 50 g difénu so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 4 ml *N*-NaOH v závislosti od času.

Zložky reakčnej zmesi sa zmiešali za studena a vyhriali sa na 85 °C.

Krivka 1: bez melamínu; krivka 2: 0,4 % melamínu; krivka 3: 5 % melamínu.



Graf 8. Izotermy pri kondenzácii 50 g pyrokatechínových zvyškov so 100 ml formaldehydu (36,2 %) a 4 ml *N*-NaOH v závislosti od času.

Ostatné podmienky ako na grafe 7.

Diskusia

Aby sme mohli zvoliť optimálne množstvo alkalického katalyzátora pri polykondenzačnej reakcii difénu, resp. pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom, stanovili sme izotermy priebehu polykondenzačných reakcií v závislosti od času v oblasti nízkych koncentrácií katalyzátora. Orientačnými pokusmi sme zistili, že zvolená teplota 85 °C je v danom prípade najvýhodnejšia, lebo polykondenzačná reakcia prebieha dostatočnou rýchlosťou s vhodným tepelným zafarbením. Pri nižších počiatočných teplotách sme pri väčšine pokusov nedosiahli reakčnú rýchlosť potrebnú na jednoznačné rozlíšenie tepelného zafarbenia rozličných reakčných zmesí; reakčná teplota niektorých zmesí ani neprekročila počiatočnú zvolenú teplotu. Pri vyšších počiatočných teplotách väčšina pokusov zasa prebiehala s takým veľkým tepelným zafarbením, že sa nemohli prejavíť značnejšie rozdiely medzi jednotlivými reakčnými zmesami.

Priebeh izoterm pri polykondenzácii polyfenolických látok poukazuje na to, že stúpajúce množstvo alkalického katalyzátora v oblasti nízkych

koncentrácií do určitej koncentrácie podstatne znižuje tepelné zafarbenie reakcie. Ďalšie zvyšovanie množstva alkalického katalyzátora nemá už na priebeh reakcie podstatný vplyv.

Pri kondenzácii jednomocných fenolov s formaldehydom, katalyzovaných hydroxydom sodným, používa sa tento v množstvách 1/40 až 1 mól. V našom prípade, pri kondenzácii technických zmesí viacmocných fenolov sme zistili značné rozdiely v priebehu reakcií už pri použití hydroxydu sodného od 0 do 0,032 mólu, počítané na 100 g polyfenolickej látky. Podľa našej predstavy pôsobí hydroxyd sodný pri reakcii dvojmocných fenolov s formaldehydom podľa schémy 1.

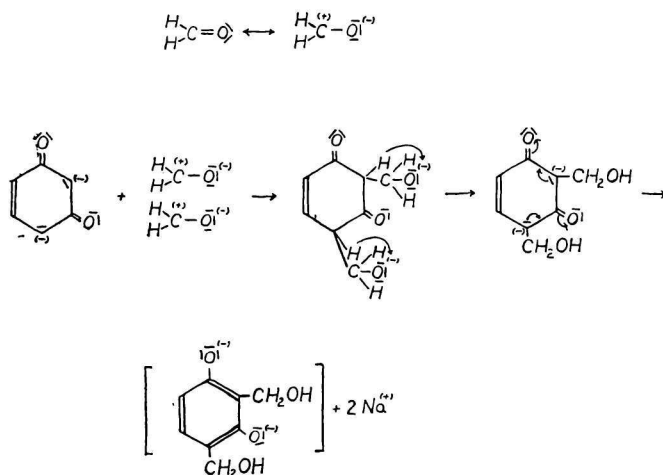


Schéma 1.

Pravdepodobnosť tejto predstavy je odôvodnená tým, že na ovplyvnenie reakcie technických zmesí viacmocných fenolov s formaldehydom stačí už minimálne množstvo alkalického katalyzátora. Katalytický účinok tkvie v schopnosti znižovať teplotnú hladinu polykondenzačnej reakcie a tým aj maximálnu teplotu dosiahnutú v reakčnej zmesi. Možnosť určenia optimálneho množstva katalyzátora je dôležitá najmä pre výrobnú prax, a to predovšetkým preto, lebo technické zmesi viacmocných fenolov sú v podstate odpadové látky, ktorých zloženie sa v menšej alebo väčšej miere mení.

Nie je bez zaujímavosti, že krivka 2 na grafe 3 vykazuje výrazné minimum. Predpokladáme, že toto je spôsobené prítomnosťou dosiaľ neidentifikovaných veľmi reaktívnych látok v pyrokatechínových zvyškoch. Orientačnými pokusmi sme zistili, že zmes látok, ktorá ostane po oddelení fenolických látok zrážateľným roztokom octanu olovnatého, je omnoho reaktívnejšia, než sú samotné pyrokatechínové zvyšky.

Osobitným prípadom selektívnej katalýzy — tvorby fenolalkoholov — je regulačné pôsobenie melamínu za prítomnosti hydroxylových aniónov. 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazín-melamín je schopný v prítomnosti alkalických hydroxydov viazať šesť molekúl formaldehydu za tvorby hexametylolmelamínu podľa schémy 2.

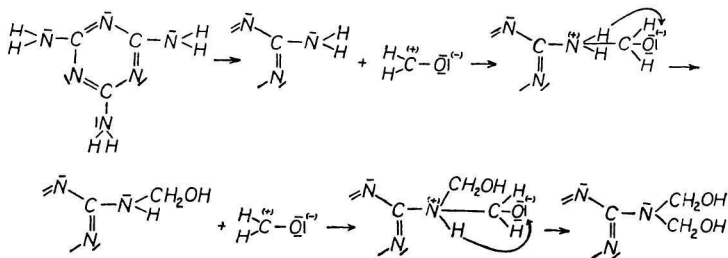


Schéma 2.

V dôsledku voľných elektrónových párov na dusíkoch aminových skupín, ktoré sú v konjugovanej polohe s dvojitémi väzbami jadra, jedna z metylolových skupín je na každom aminovom dusíku viazaná labilne [1]. V dôsledku tejto labilnej väzby môže hexametylolmelamín prenášať tri metylolové skupiny na aktivované polohy fenolických látok podľa schémy 3.

Týmto spôsobom spĺňa melamín súčasne dve požiadavky. V množstve asi do 1 %, počítané na množstvo polyfenolickej látky, znižuje výšku teplotnej hladiny potrebnej pri tvorbe fenolalkoholov bez toho, že by znateľne vplýval na priebeh polykondenzačnej reakcie, a súčasne svojím katalytickým účinkom umožňuje pripraviť živice s minimálnym obsahom voľných fenolov. Obidve tieto vlastnosti sa prejavujú súbežne a sú nepostrádateľné pri výrobe alkalických rezolov v technologickom meradle.

Ak sledujeme krivky na grafe 6, vidíme, že obidve krivky vykazujú zreteľné minimum. Tieto minimá v obidvoch prípadoch zodpovedajú optimálnemu množstvu melamínu za prítomnosti udaného potrebného množstva alkalického katalyzátora. Potvrdzujú to aj grafy 7 a 8, ktoré znázorňujú priebehy izoterm za podmienok blízkyh prevádzkových. Na obidvoch týchto grafoch jasne vidieť, že optimálne množstvo melamínu znižuje tepelné zafarbenie reakcie a reguluje teplotu reakčnej zmesi na úroveň teploty ohrievacieho média.

Ak množstvo melamínu v reakčnej zmesi zvýšime nad 1 %, začne sa prejavovať aj jeho katalytický účinok. Tvorba fenolalkoholov sa natoľko urýchli, že sa vytvoria podmienky pre urýchlenie priebehu polykondenzačnej reakcie. Táto má za následok zvýšenie celkovej reakčnej teploty v dôsledku nedostatku odvodu tepla.

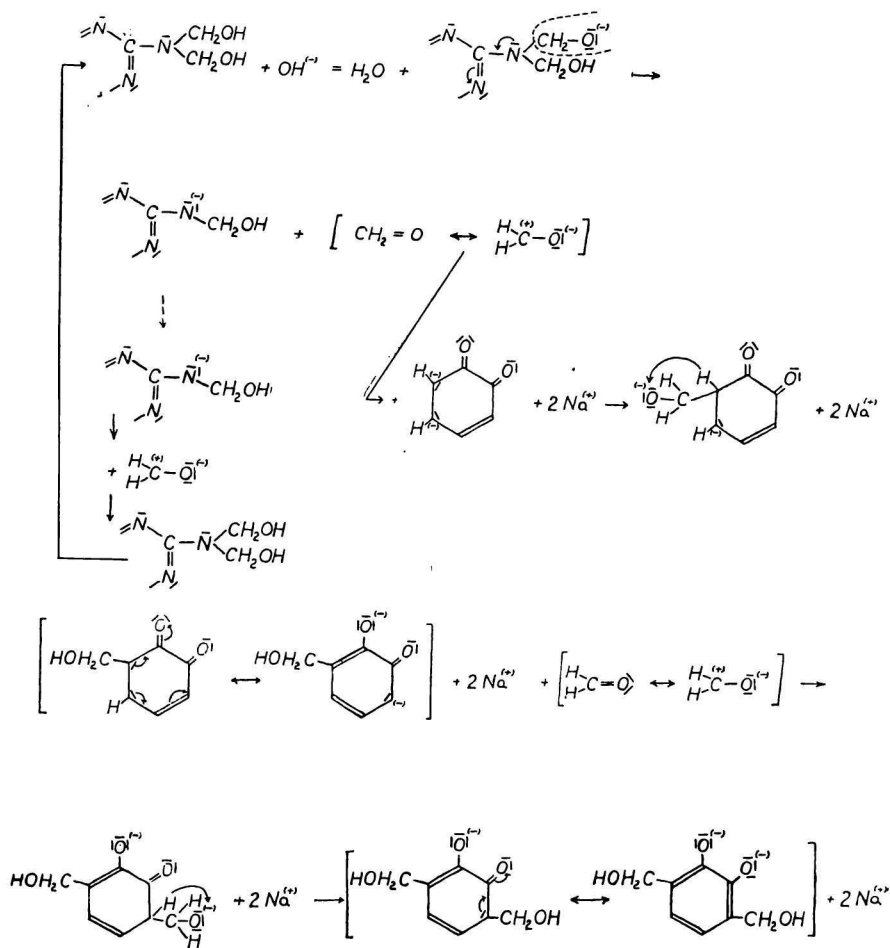


Schéma 3.

Súhrn

Vypracovala sa metóda na meranie teplotných závislostí polykondenzačných reakcií technických zmesí viacmocných fenolov, difénu a pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom. Stanovilo sa vhodné množstvo alkalického katalyzátora, ktoré je rádovo nižšie, než sú množstvá, ktoré sa používajú pri výrobe rezolov z jednomocných fenolov.

Urobili sa merania za účelom zistenia optimálneho množstva melamínu ako regulátora. Zistilo sa, že melamín v množstve nad 1 %, počítané na množstvo fenolickej zložky, katalyticky urýchľuje polykondenzačnú reakciu, zatiaľ čo v množstve do jedného percenta selektívne urýchľuje tvorbu polyfenolalkoholov.

ОБРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МНГОВАЛЕНТНЫХ
ФЕНОЛОВ НА ПРОДУКТЫ СМОЛЫ (IV)
ВЛИЯНИЕ МЕЛАМИНА НА ХОД ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
РЕАКЦИЙ ДИФЕНА И ПИРОКАТЕХИНОВЫХ ОСТАТКОВ
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ЩЕЛОЧНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

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

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Была проработана методика для измерений температурных зависимостей поликонденсационных реакций технических смесей многовалентных фенолов, дифена и пирокатехиновых остатков с формальдегидом. Было определено соответствующее количество щелочного катализатора, которое в порядковом отношении является меньшим, чем количество применяемое при производстве резолов из одновалентных фенолов.

Были проведены измерения с целью определения оптимального количества меламина как регулятора. Было обнаружено, что меламин в количестве над 1 %, при пересчете на количество феноловой составной части, каталитически ускоряет поликонденсационную реакцию, тогда как в количестве под 1 % селективно регулирует возникновение полифеноловых спиртов.

Поступило в редакцию 7. 11. 1961 г.

VERARBEITUNG TECHNISCHER GEMISCHE MEHRWERTIGER
PHENOLE ZU HARZPRODUKTEN (IV)
EINFLUSS VON MELAMIN AUF DEN VERLAUF
DER POLYKONDENSATIONSREAKTIONEN DES DIPHENS
UND DER BRENCATECHINRÜCKSTÄNDE MIT FORMALDEHYD
UND EINEM ALKALISCHEN KATALYSATOR

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

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Es wurde eine Methodik zur Messung der Temperaturabhängigkeiten von Polykondensationsreaktionen technischer Gemische der mehrwertigen Phenole, Diphen und Brenzcatechinerückstände mit Formaldehyd ausgearbeitet. Es wurde die geeignete Menge eines alkalischen Katalysators ermittelt, welche stellenmässig niedriger ist als jene Menge, die bei der Erzeugung von Resolen aus einwertigen Phenolen zur Verwendung gelangen.

Es wurden ferner Messungen zwecks Feststellung der optimalen Menge des Melamins als Regulator vorgenommen. Dabei wurde festgestellt, dass Melamin in einer Menge von über 1 %, berechnet auf die Menge der phenolischen Komponente, die Polykondensationsreaktion katalytisch beschleunigt, während es in einer Menge bis zu einem Prozent die Bildung von Polyphenolalkoholen reguliert.

In die Redaktion eingelangt den 7. 11. 1961

LITERATÚRA

1. Gašperík J., Štibrány P., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT III*, Bratislava 1961, 155.

Do redakcie došlo 7. 11. 1961

Adresa autorov:

*Prof. dr. Juraj Gašperík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Inž. Klára Zvachová-Huppmannová, inž. Ján Zvach, Trnava, Kovosmalt, n. p.*