

**SPRACOVANIE TECHNICKÝCH ZMESÍ VIACMOCNÝCH FENOLOV  
NA ŽIVIČNÉ PRODUKTY (V)  
KONDENZÁCIA DIFÉNU A PYROKATECHÍNOVÝCH ZVÝŠKOV  
S FORMALDEHYDOM ZA PRÍTOMNOSTI KYSLÉHO KATALYZÁTORA  
A BEZ KATALYZÁTORA**

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

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Príprava živíc novolakového typu z jednomocných fenolov a formaldehydu je všeobecne známa. Robí sa s kyslým katalyzátorom typu anilínhydrochloridu, anorganických alebo silných organických kyselín. Aj použitie novolakov na prípravu lisovacích hmôt je na celom svete rozšírené. Najväčšia časť celosvetovej výroby fenolu a krezolov sa spotrebuje práve na výrobu lisovacích hmôt.

Pokúsili sme sa pripraviť živice novolakového typu aj z technických zmesí viacmocných fenolov. Na úspešné zvládnutie tejto úlohy bolo potrebné stanoviť jednak tepelné zafarbenie reakcií týchto látok s formaldehydom za prítomnosti rôznych množstiev kyslého katalyzátora, jednak množstvo formaldehydu, ktoré surovina viaže pri použití alkalického alebo kyslého katalyzátora. Toto zistenie bolo dôležité preto, aby sa mohlo stanoviť optimálne množstvo hexametyléntetramínu, potrebné na vytvrdenie novolaku na rezit. Vzhľadom na predchádzajúce skúsenosti [1] rovnaké merania sme urobili aj bez pridania katalyzátora.

### Experimentálna časť

Použili sa chemikálie ako v predchádzajúcej práci [1]. Ako kyslý katalyzátor slúžil  $N$ -HCl p. a. Meralo sa na prístroji opísanom takisto v práci [1].

Zloženie štandardnej zmesi: 50 g polyfenolickej látky, 100 ml 36,26 % formaldehydu a rôzne množstvo  $N$ -HCl ako kyslého katalyzátora. Počiatočná teplota pri všetkých pokusoch bola  $85 \pm 0,2$  °C. Použila sa obdobná metóda merania, ako sa opisalo v práci [1].

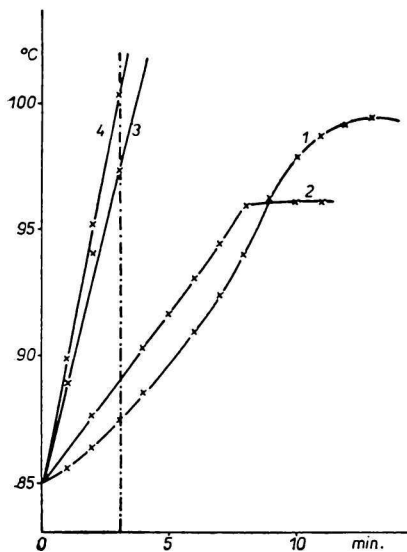
Graf 1 znázorňuje vplyv rôzneho množstva kyslého katalyzátora na tepelné zafarbenie polykondenzačnej reakcie difénu. Graf 2 zobrazuje to isté pre pyrokatechínové zvyšky. Graf 3 sme skonštruovali obdobným spôsobom ako graf 3 v predchádzajúcej práci. Pre väčšiu názornosť a ozrejmienie súvislosti priebehu kriviek je ľavá strana kriviek na grafe 3 skonštruovaná z hodnôt z predchádzajúcej práce.

Nie je bez zaujímavosti, že zatiaľ čo polykondenzačná reakcia difénu prebieha už malým prídavkom kyslého katalyzátora značne exotermicky, prídavkom alkalického katalyzátora sa exotermičnosť reakcie zmierňuje.

Pri pyrokatechínových zvyškoch sa priebeh polykondenzačnej reakcie použitím alkalického alebo kyslého katalyzátora veľmi nelíši. V oboch oblastiach sa objavuje minimum.

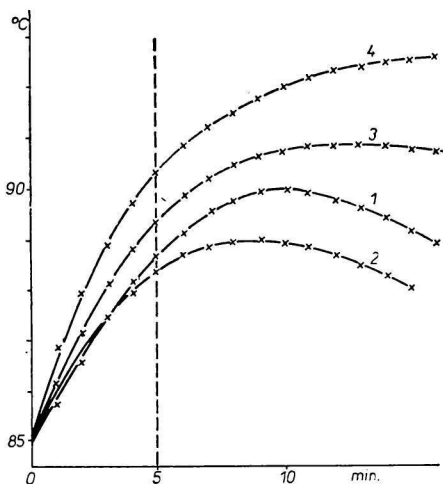
Všetky doterajšie pokusy sa robili s nadbytkom formaldehydu, a to bez ohľadu na to, koľko formaldehydu sa pri reakcii viaže na fenolickú látku. Nasledujúcu sériu pokusov

sme zamerali na zistenie maximálneho množstva formaldehydu, ktoré sa viaže na polyfenolicke látky pri použití alkalického, kyslého katalyzátora alebo bez použitia katalyzátora. Aj v tomto prípade sme pracovali s nadbytkom formaldehydu. Aby sme vylúčili



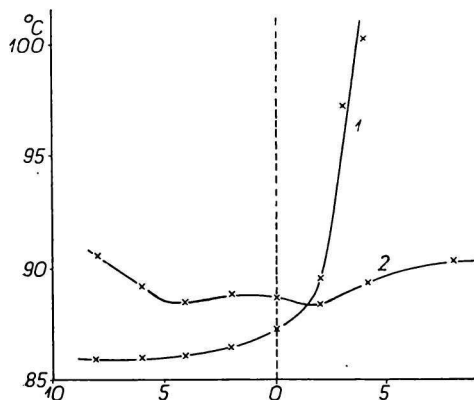
Graf 1. Izotermy pri kondenzácii 50 g difénu so 100 ml 36,2 % formaldehydu v závislosti od času.

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



Graf 2. Izotermy pri kondenzácii 50 g pyrokatechínových zvyškov so 100 ml 36,2 % formaldehydu v závislosti od času.

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



Graf 3. Závislosti teplôt dosiahnutých pri kondenzácii 50 g polyfenolicých látok so 100 ml 36,2 % formaldehydu vo zvolenom čase od druhu a množstva katalyzátora. Krivka 1: difén v 3. minúte; krivka 2: pyrokatechínové zvyšky v 5. minúte. Od stredu vľavo ml N-NaOH, vpravo ml N-HCl.

vplyv metanolu, prítomného vo formaldehyde, použili sme formaldehyd, z ktorého sme oddestilovali asi jednu tretinu objemu. Výsledná koncentrácia použitého formaldehydu bola 38,71 %. Aby v priebehu pokusov nemohlo dôjsť k stratám formaldehydu, použili sme jednoduché zariadenie, ktoré pozostávalo zo sklenej ampulky o obsahu asi 100 ml. Do tejto ampulky tvaru na hornom konci zúženej skúmavky sme navážili 10 g polyfenolickej látky a pridali sme potrebné množstvo katalyzátora. Potom sme na skúmavku natavili sklenú rúrku o vnútornom priemere asi 8 mm a dĺžke 100 cm. Pomocou kapilárneho lievika sme do ampulky naliali 20 ml formaldehydu o uvedenej koncentrácii.

Po prepláchnutí kapilárneho lievika 2 ml destilovanej vody a po odstránení lievika z rúrky sme ampulky ponorili do vodného kúpeľa, pričom rúrky slúžili ako vzdušné spätné chladiče. Reakčné zmesi vo vriacom vodnom kúpeli sme ohrievali 4 hodiny. Po vybratí ampuliek z kúpeľa a po ich ochladení sme rúrky dvakrát ohli, a to niekoľko centimetrov nad ampulkou a asi 15 cm od druhého konca, takže teraz rúrka tvorila asi 80 cm dlhý zostupný chladič. Z ampuliek sme z glycerínového kúpeľa oddestilovali všetku vodu s nezreagovaným formaldehydom, pričom zostupný koniec rúrky bol ponorený do odmeraného nadbytočného množstva roztoku siričitanu sodného. Ampulky sme postupne ohrievali na teplotu 230 °C. Po ich vychladnutí sme odrezali rúrku od ampulky a prepláchli destilovanou vodou. Obsah ampuliek sme prepláchli tromi dávkami (po 25 ml) destilovanej vody. Vodu po prepláchnutí ampulky aj rúrky sme pridali do roztoku siričitanu, ktorý sme doplnili na objem 500 ml. V alikvotnej časti 10 ml sme spätnou titráciou stanovili množstvo vydestilovaného formaldehydu. V tab. 1 uvádzame výsledky pokusov.

Tabuľka 1

Typ živice	Obsah 100 %-ného formaldehydu viazaného na 100 g polyfenolickej látky (g)
difén s alkalickým katalyzátorom	61,5
difén s kyslým katalyzátorom	60,3
difén bez katalyzátora	55,7
pyrokatechínové zvyšky s alkalickým katalyzátorom	59,4
pyrokatechínové zvyšky s kyslým katalyzátorom	58,7
pyrokatechínové zvyšky bez katalyzátora	58,3

### Diskusia

Zásadný rozdiel v chovaní difénu pri kondenzácii s alkalickým katalyzátorom a kyslým katalyzátorom si vysvetľujeme rôznym mechanizmom viazania formaldehydu. Mechanizmom viazania formaldehydu na polyfenolickejšiu látku pri použití alkalického katalyzátora sme sa zapodievali v predchádzajúcej práci. Predpokladáme, že pri použití kyslého katalyzátora prebieha viazanie formaldehydu podľa schémy 1.

Je pravdepodobné, že pri použití kyslého katalyzátora prebieha tvorba fenolalkoholov, ako aj polykondenzačná reakcia súčasne za uvoľňovania značného množstva tepla.

Pri polykondenzácii pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom ovplyvňuje priebeh reakcie prítomnosť radu nedefinovaných látok, ktorých vplyv robí reakciu neprehľadnou.

Reaktivnosť týchto prímiesí zapríčiňuje, že hoci pyrokatechínové zvyšky obsahujú ca o 25 % menej polyfenolov zrážateľných octanom olovnatým než difén, sú schopné viazať prakticky takmer rovnaké množstvo formaldehydu ako difén, a to pri použití alkalického alebo kyslého katalyzátora, ako aj bez použitia katalyzátora.

Pri reakcii bez použitia katalyzátora ide v zásade o polykondenzáciu kata-

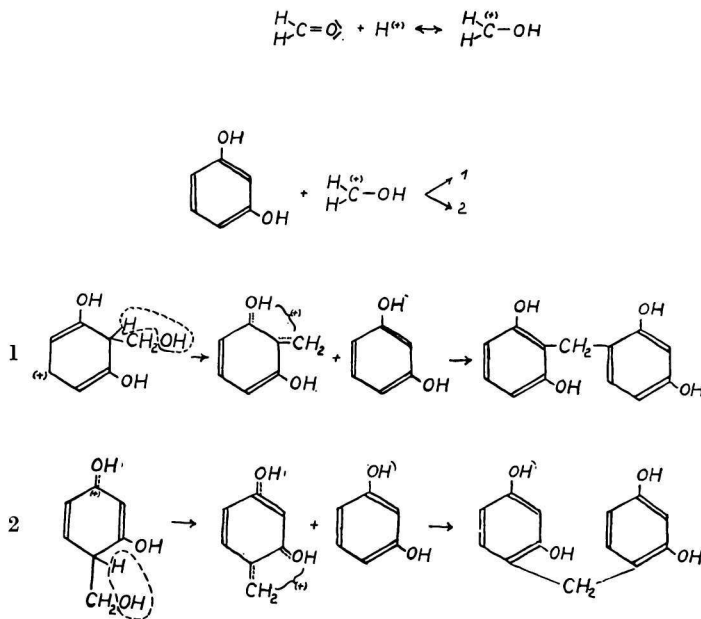


Schéma 1.

lyzovanú nepatrným množstvom slabej organickej kyseliny — kyseliny mravčej vždy prítomnej v technickom formaldehide. (Formaldehyd obsahuje pod 1 % kyseliny mravčej.) Táto sa nedala odstrániť ani pri oddestilovaní metanolu, lebo tvorí s vodou azeotropickú zmes o bode varu nad 107 °C.

## Súhrn

Zistili sa izotermy polykondenzačných reakcií technických zmesí viacmocných fenolov, difénu a pyrokatechínových zvyškov s formaldehydom za použitia kyslého katalyzátora, ako aj bez katalyzátora.

Vypracovala sa metóda a stanovili sa maximálne množstvá formaldehydu, ktoré sa viažu na polyfenolickú látku za prítomnosti alkalického a kyslého katalyzátora, ako aj bez použitia katalyzátora. Zistilo sa, že pri všetkých

typoch polykondenzácie viažu uvedené polyfenolické látky takmer rovnaké množstvo formaldehydu.

Na základe vykonaných pokusov diskutuje sa o mechanizme viazania formaldehydu na polyfenolické látky za použitia kyslého katalyzátora.

ОБРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МНОГОВАЛЕНТНЫХ  
ФЕНОЛОВ НА ПРОДУКТЫ СМОЛЫ (V)  
КОНДЕНСАЦИЯ ДИФЕНА И ПИРОКАТЕХИНОВЫХ ОСТАТКОВ  
С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ С КИСЛЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ  
И БЕЗ КАТАЛИЗАТОРА

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

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы  
в Братиславе

Были определены изотермы поликонденсационных реакций технических смесей многовалентных фенолов и пирокатехиновых остатков с формальдегидом при применении кислого катализатора а также и без катализатора.

Был проработан метод и были определены максимальные количества формальдегида, которые соединяются с полифеноловыми веществами в присутствии щелочного и кислого катализатора а также и без катализатора. Было обнаружено, что при всех типах поликонденсации вяжут приведенные полифеноловые вещества почти одинаковое количество формальдегида.

На основании проведенных опытов, обсуждается в работе механизм связи формальдегида на полифеноловые вещества при применении кислого катализатора.

Поступило в редакцию 7. 11. 1961 г.

VERARBEITUNG TECHNISCHER GEMISCHE MEHRWERTIGER  
PHENOLE ZU HARZPRODUKTEN (V)  
KONDENSATION VON DIPHEN UND BRENZCATECHINRÜCKSTÄN-  
DEN MIT FORMALDEHYD UNTER ZUHILFENAHME EINES SAUREN  
KATALYSATORS UND OHNE KATALYSATOR

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

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Es wurden die Isothermen von Polykondensationsreaktionen technischer Gemische mehrwertiger Phenole, des Diphens und der Brenzcatechinrückstände, mit Formaldehyd festgestellt, u. zw. unter Anwendung eines sauren Katalysators und ebenso ohne Benutzung eines Katalysators.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet und damit die maximalen Mengen an Formaldehyd bestimmt, welche sich an den polyphenolischen Stoff in Gegenwart eines alkalischen oder eines sauren Katalysators, desgleichen auch ohne Verwendung eines Katalysators

binden. Dabei wurde festgestellt, dass bei allen Typen der Polykondensation die angeführten polyphenolischen Stoffe fast die gleiche Menge an Formaldehyd binden.

Auf der Grundlage der vorgenommenen Versuche wird über den Mechanismus der Bindung des Formaldehyds an die polyphenolischen Stoffe bei Anwendung eines sauren Katalysators diskutiert.

In die Redaktion eingelangt den 7. 11. 1961

#### LITERATÚRA

1. Gašperík J., Zvachová - Huppmannová K., Zvach J., Chem. zvesti 16, 516 (1962).

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*