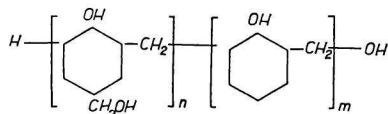


**SPRACOVANIE TECHNICKÝCH ZMESÍ VIACMOCNÝCH FENOLOV
NA ŽIVIČNÉ PRODUKTY (II)
KONDENZÁCIA DIFÉNU S FORMALDEHYDOM
V ALKALICKOM PROSTREDÍ**

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

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Adíciou a kondenzáciou fenolov s formaldehydom vzniká veľmi pestrá zmes jednoduchých a viacjadrových fenolalkoholov, takzvaných rezolov, vytvrdzovateľných teplom alebo kyselinou. V našejdt a Kuznecovová [1] považujú rezoly za zmesi polymetylolových derivátov novolakov s približnou štruktúrou



ktorá je charakterizovaná prítomnosťou takých článkov v reťazci, ktoré majú v *o*-polohe a *p*-polohe k fenolickej skupine nesubstituovaný veľmi reaktívny vodíkový atóm alebo veľmi reaktívnu metylolovú skupinu. Vzájomnou adíciou a kondenzáciou týchto skupín tvoria rezoly pri vytvrdzovaní priestorové makromolekuly — rezity. Alkalické prostredie pri kondenzácii fenolov s formaldehydom je najčastejšie vytvárané roztokom hydroxydu sodného, draselného alebo amónneho. Amoniakálna kondenzácia je osobitným prípadom prípravy rezolov. Tieto polykondenzáty sú charakterom svojich členov medzi typickými rezolmi a typickými novolakmi. Amoniak sa tu zúčastňuje reakcie v podobe hexametyléntetramínu, ktorý s fenolom takmer okamžite vytvára polymetylénamínové zlúčeniny. Teóriou tejto kondenzácie sa zaoberal Zinke [2, 3].

Schopnosť kondenzácie difénu s formaldehydom v alkalickom prostredí sme overovali v prostredí líhu sodného, ako aj v prostredí amoniaku.

Experimentálna časť

Pri príprave rezolov z difénu a formaldehydu pomocou líhu sme postupovali takto: východiskové suroviny sme použili v mólovom pomere difén—formaldehyd 1 1,17, pričom sme molekulovú váhu difénu považovali za rovnú molekulovej váhe dvojmocného fenolu. Váhové množstvá sa počítali na obsah fenolických látok difénu [4]. Do kondenzáčnej banky opatrenej miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a vzorkovacím otvorom sme navázili reakčnú zmes v uvedenom mólovom pomere. Na 1 mól difénu sme pridali 0,01 mólu NaOH v podobe 20 % vodného roztoku a obsah banky sme za stáleho miešania udržiavali na vodnom kúpeli pri rôznej teplote rôzne dlhý čas. Priebeh kondenzácie sme sledovali meraním indexu lomu reakčnej zmesi v 15 minútových intervaloch.

Tabuľka 1
Závislosť indexu lomu od teploty a času kondenzácie

Čas v min.	1		2		3		4		5	
	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}
0	22	1,4500	23	1,4602	20	1,4590	25	1,4600	25	1,4600
15	62	1,4590	70	1,4628	60	1,4625	58	1,4624	50	1,4615
30	64	1,4649	92	1,4800	85	1,4755	58	1,4652	78	1,4720
45	65	1,4675	72	1,4841	82	1,4792	58	1,4699	65	1,4758
60	74	1,4698	75	1,4855	85	1,4805	65	1,4740		
75	70	1,4752	76	1,4870						
90	62	1,4770	78	1,4880						
105	65	1,4772	85	1,4885						
120	68	1,4775	88	1,4890						
135	70	1,4777								
150	80	1,4777								

Týmto spôsobom sme pripravili rezoly o rôznom kondenzačnom stupni. V tab. 1 uvádzame číselné hodnoty indexov lomu vykonaných kondenzácií.

Pri príprave rezolov z difénu a formaldehydu pomocou amoniaku sme postupovali rovnakým spôsobom ako pri príprave s lúhom, s tým rozdielom, že sme do reakčnej zmesi v 15 minútových intervaloch pridávali 4 krát po štvrtine množstva formaldehydu s amoniakom. Pritom obsah banky sme za stáleho miešania zahrievali na vodnom kúpeli na 60 °C. Pridávali sme rovnaké molárne množstvo amoniaku, ako bolo množstvo NaOH. Po pridaní poslednej časti formaldehydu s amoniakom sme reakčnú zmes zahrievali ešte 15 minút, načo sme vodu pomocou vákua vydestilovali. Pred ukončením vákuovej destilácie sme sledovali zmeny indexu lomu.

Prerúšením vákuovej destilácie v určitých časových intervaloch sme získali rezoly o rôznom konečnom kondenzačnom stupni. V tab. 2 uvádzame číselné hodnoty vykonaných kondenzácií.

Tabuľka 2
Závislosť indexu lomu od teploty a času kondenzácie

Čas v min.	1		2		3	
	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}	°C	n_D^{20}
0	20	1,4550	20	1,4580	20	1,4585
15	65	—	50	—	50	—
30	65	—	50	—	50	—
45	65	—	50	—	50	—
60	50	1,4690	50	1,4690	50	1,4620
75	50	1,4733	60	1,4700	45	1,4658
90	50	1,4790	60	1,4870	45	1,4700
105	50	1,4865	60	1,4945	45	1,4805
120	50	1,5010	60	1,5070	45	1,4912
135			60	1,5208	45	1,4980
150					45	1,5079
165					45	1,5130

Poznámka: V 60. minúte sa začalo s vákuovou destiláciou.

Výsledky pokusov dokazujú, že difén je schopný kondenzovať s formaldehydom v alkalickej i v amoniakálnom prostredí. Vhodnou voľbou reakčných podmienok je možné získať rezoly o rôznych kondenzačných stupňoch. Priebeh kondenzácie možno sledovať meraním indexu lomu reakčnej zmesi [4]. Vhodným prerušením kondenzačnej reakcie pri určitej hodnote indexu lomu reakčnej zmesi získajú sa rezoly, ktoré sa vlastnosťami zhodujú.

Súhrn

Urobili sa polykondenzácie zmesi viacmocných fenolov, takzvaného difénu s formaldehydom v alkalickej, resp. v amoniakálnom prostredí. Priebeh reakcie sa sledoval zmenou indexu lomu. Prerušením reakcie pri určitom indexe lomu sa získali živičné produkty, ktorých vlastnosti boli zhodné.

ОБРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ФЕНОЛОВ НА ПРОДУКТЫ СМОЛЫ (II) КОНДЕНСАЦИЯ ДИФЕНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

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

Кафедра органической технологии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

Выводы

Были сделаны поликondенсации смеси многовалентных фенолов так называемого дифена с формальдегидом в щелочной или же аммиачной средах. Ход реакции определялся изменением показателя преломления. Прекращением реакции при определенном показателе преломления были получены смолистые продукты, свойства которых были одинаковы.

Поступило в редакцию 3. 6. 1961 г.

VERARBEITUNG TECHNISCHER GEMISCHE MEHRWERTIGER PHENOLE ZU HARZPRODUKTEN (II) KONDENSATION DES DIPHENS MIT FORMALDEHYD IN ALKALISCHEM MEDIUM

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

Lehrstuhl für organische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden Polykondensationen eines Gemischs mehrwertiger Phenole, des sog. Diphens, mit Formaldehyd in alkalischem resp. ammoniakalischem Medium durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde durch die Änderung des Brechungsindex verfolgt. Durch Unterbrechung der Reaktion bei einem bestimmten Brechungsindex wurden Harzprodukte erhalten, deren Eigenschaften übereinstimmend waren.

In die Redaktion eingelangt den 3. 6. 1961

LITERATÚRA

1. Vanšejdt, Kuznecova, Chim. promyšlenost 7, 3—10 (1954). — 2. Zinke, Monatsh. 81, 999—1006; 1098—1107, 1108—1112 (1950). — 3. Zinke, Monatsh. 89, 135—142 (1958). — 4. Gašperík, Zvachová, Zvach, Chem. zvesti 15, 909 (1961).

Do redakcie došlo 3. 6. 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.*