

Analytické sledovanie postupu kondenzácie formaldehydu s fenolom

R. DOMANSKÝ a V. BERGER

Fenolformaldehydové kondenzáty sa často používajú ako impregnačné činidlá pre rôzne materiále, ktorým dodávajú špecifické vlastnosti. Pôvodne sa na tento účel používaly kondenzáty, rozpustené v organických rozpúšťadlách, hlavne v etylalkohole. Vývoj však ukázal, že ďaleko účinnejšie sú kondenzáty veľmi nízko kondenzované, miešajúce sa ešte s vodou alebo rozpustné v slabých roztokoch alkálií.

Postup pri impregnácii je ten, že materiál sa napustí roztokom počiatočných kondenzačných produktov fenolu s formaldehydom. Pri zahriatí takto napusteného materiálu prebiehajú ďalšie reakcie, ktorými vzniká nerozpustná fenolformaldehydová živica, odolná org. rozpúšťadlám a iným chemikáliám. Aby pri tepelnom spracovaní impregnovaných materiálov vznikla živica takých vlastností, treba, aby pomer základných zložiek — fenolu a formaldehydu — v impregnačnom roztoku bol priaznivý pre vznik teplom tvrditeľných rezolov. Musí sa preto použiť aspoň jeden mol formaldehydu na jeden mol prítomného fenolu. Kondenzácia sa potom uskutočňuje v mierne alkalickom prostredí.

Nordländer (1), ktorý študoval priebeh kondenzácie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí, rozoznáva pri tomto chemickom pochode dva hlavné typy reakcií:

a) primárnu reakciu, pri ktorej reaguje fenol s formaldehydom za vzniku medziproduktov, skladajúcich sa hlavne z fenolalkoholov a oxy-metylfenolov, rozpustných vo vode;

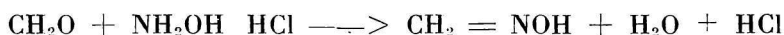
b) sekundárnu reakciu, pri ktorej tieto vodorozpustné medziprodukty reagujú ďalej a vznikajú kondenzáty vo vode nerozpustné, avšak v rôznych org. rozpúšťadlách rozpustné.

Všetky tieto skutočnosti, uvedené iba skrátene, ukazujú na to, že analytické sledovanie postupu kondenzácie fenolu s formaldehydom so stránky kvantitatívnej je veľmi dôležité, pretože poskytuje možnosť odhadnúť vlastnosti vznikajúcej živice. Kondenzáciu môžeme sledovať tým, že určujeme v určitých časových intervaloch obsah niektorej látky, ktorá sa na reakcii zúčastňuje. Na tento účel sa najlepšie hodí formalde-

hyd. Jestvuje mnoho metód určovania formaldehydu, avšak za prítomnosti fenolu a živčných látok celkove zlyhávajú. Výnimku predstavuje metóda s použitím hydroxylamínhydrochloridu, prvý raz použitá *Brochetom* a *Cambierom* (2), modifikovaná niektorými novšími autormi. Rovnako vhodná sa ukázala pre tento účel aj metóda polarografická. Avšak v prvom i druhom prípade možno sledovať kondenzáciu iba pokiaľ prebieha v prvom štádiu, ktoré sa vyznačuje tým, že produkt, skladajúci sa hlavne z fenolalkoholov, je dobre rozpustný v alkáliách. Len čo kondenzácia pokročila ďalej, nemožno sledovať postup kondenzácie uvedenými spôsobmi, pretože produkty sa stávajú nerozpustnými v alkáliách, prípadne aj v org. rozpúšťadlách.

Sledovanie kondenzácie sme uskutočňovali tak, že sme za kondenzácie odoberali v pravidelných časových intervaloch vzorky, ktoré sme podrobili ako stanoveniu titračnému, tak aj polarografickému.

Titračné stanovenie, ktoré sme použili, je založené na reakcii formaldehydu s hydroxylamínom a na súčasnom uvoľnení kyseliny soľnej z hydroxylamínhydrochloridu podľa reakcie

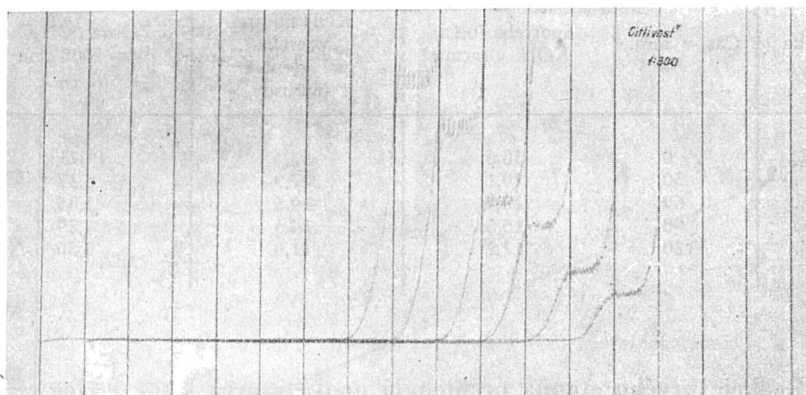


Praktický postup je tento (3): Presne zvážené alebo odmerané množstvo roztoku, obsahujúce formaldehyd, zneutralizované na bróm-fenolovú modrú, pridá sa k desiatim ccm roztoku hydroxylamínhydrochloridu (10%). Niekedy sa stane, že sa vylúči živčná srazenina. V takom prípade pridáme 10 ccm metylalkoholu, ktorý ju rozpustí. Zahrejeme na 60° C, necháme stáť asi štvrt hodiny a titrujeme 0,1 n KOH za užitia brómfenolovej modrej ako indikátora. Rovnakým spôsobom urobíme slepý pokus. Množstvo formaldehydu vo vzorke vypočítame podľa vzorca $p = (c - c_0)n$ 0,03002, kde c je spotreba KOH pri pokuse, c_0 spotreba pri slepom pokuse a n je normalita líhu.

Experimentálna časť:

Ako násady sa použilo 187,55 g fenolu, 265,0 g roztoku formaldehydu a 20,1 g roztoku 1,75 n NaOH. Smes sa zahriala na 80° C a pri tejto teplote sa udržiavala. Prvá vzorka sa brala ihneď po smiešaní, druhá vo chvíli, keď teplota dosiahla 80° C a ďalšie v rastúcich časových intervaloch. Pri každej vzorke sa titračne aj polarograficky (tab. 1) stanovil voľný formaldehyd. Pri polarografickom stanovení (polarogram 1) sa vždy zriedilo 10 ccm vzorky 1 n NaOH do objemu 500 ccm. Zvolilo sa, že výška vlny pri prvej vzorke zodpovedá koncentrácii 16,45 g/1000 ccm, ako sa stanovilo titračne.

Polarogram I.



Tabuľka č. 1.

Vzorka	Čas v minútach	Spotreba 0,1n KOH	Spotreba 0,1n KOH mínus spotreba pri slepom pokuse	Obsah CH ₂ O v g/1000 ccm titračne	Výška polarografickej vlny v cm	Obsah CH ₂ O v g/1000 ccm polarograficky
I.	0	59,3	54,8	16,45	6,45	16,45
II.	56	53,8	49,3	14,80	5,78	14,74
III.	71	43,4	38,9	11,68	4,63	11,81
IV.	86	38,4	33,9	10,18	4,15	10,59
V.	116	33,0	28,5	8,55	5,30	8,42
VI.	166	25,9	21,4	6,42	2,60	6,63

Analytické sledovanie kondenzácie fenolu s formaldehydom dáva možnosť nazrieť do kinetiky tejto reakcie. Práce *W. Nordländera* a *M. Sprunga* (4) ukazujú na to, že v prvej fáze reakcia prebieha ako reakcia prvého stupňa, ak reaguje ekvimolekulárne množstvo formaldehydu a fenolu. Kondenzovali sme preto ekvimolárne množstvo fenolu a formaldehydu pri 80° C. Prvá vzorka sa odoberala ihneď po smiešaní a schladení, ďalšie v pravidelných časových intervaloch. Hodnoty, získané pri titračnom stanovení, sú uvedené v tabuľke č. 2.

Tabuľka č. 2.

Vzorka	Čas v min.	Spotreba 0,1n KOH v ccm	Spotreba 0,1n KOH mínus spotreba pri slepom pokuse	Obsah CH ₂ O v g/1000 ccm
I.	0	38,6	37,4	11,23
II.	30	29,1	27,9	8,37
III.	60	20,7	19,5	5,85
IV.	90	15,5	14,3	4,29
V.	120	12,2	11,0	3,30

Reakcie prvého stupňa prebiehajú podľa vzorca $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$

kde miesto a, resp. a—x, značí množstvo reagujúcej látky na počiatku, resp. v časovom momente t, možno zaviesť veličiny úmerné, napríklad spotrebu pri titracii alebo výšku polarografickej vlny. Ak znázor-

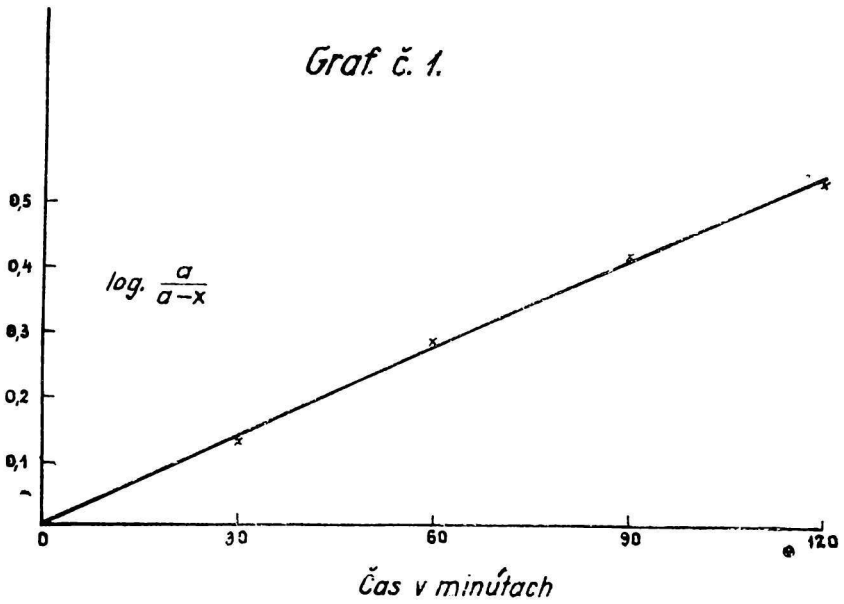
níme graficky závislosť $\log \frac{a}{a-x}$ od času, dostaneme priamku, ktorej

smernica udáva konštantu reakčnej rýchlosti. Výsledky titračného sledovania sú vyhodnotené v tabuľke č. 3 a v grafe č. 1

Tabuľka č. 3.

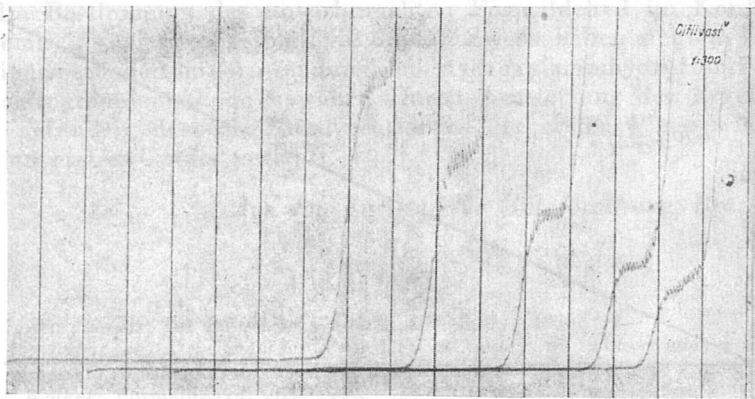
Vzorka	$\log \frac{a}{a-x}$	100 k
I.	—	—
II.	0,1273	4,24
III.	0,2829	4,71
IV.	0,4176	4,64
V.	0,5315	4,43

Graf. č. 1.



Výsledky, získané polarograficky (polarogram 2), sú zachytené v tabuľkách č. 4 a 5 a v grafe č. 2.

Polarogram 2.



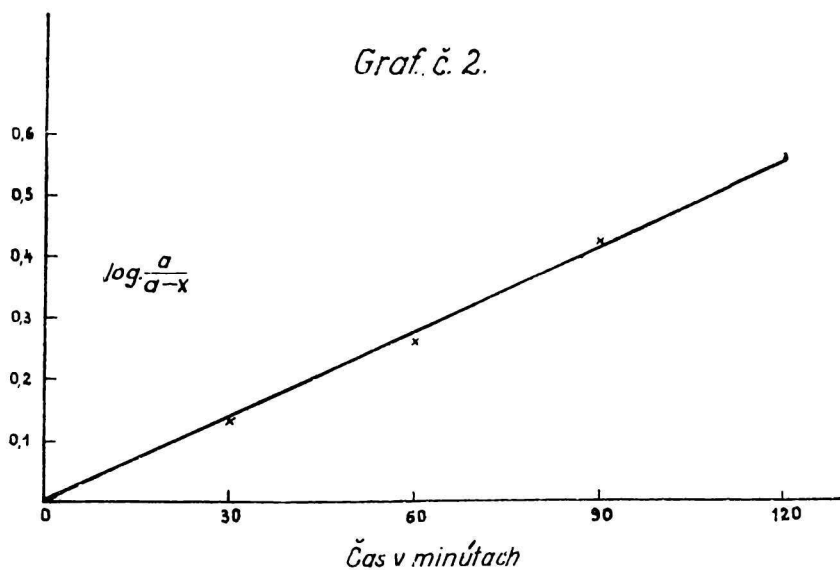
Tabuľka č. 4.

Vzorka	Výška polarografickej vlny cm.	Koncentrácia CH ₂ O v g/1000 ccm
I.	7,00	11,23
II.	5,20	8,41
III.	3,78	6,11
IV.	2,61	4,22
V.	1,92	3,11

Tabuľka č. 5.

Vzorka	$\log \frac{a}{a-x}$	100 k
I.	—	—
II.	0,1291	4,30
III.	0,2676	4,44
IV.	0,4285	4,76
V.	0,5618	4,68

Graf. č. 2.



Malé kolísanie reakčnej konštanty je prirodzené, ak uvážime, že okrem analytických chýb pris'upujú chyby, zavinené nedokonalým udržovaním konštantnej teploty pri kondenzácii. Výsledky sú teda v súhla se so štúdiám; *W. Nordländera* a *M. Sprunga* o kinetike kondenzácie formaldehydu s fenolom.

S ú h r n

Uskutočnilo sa analytické sledovanie kondenzácie fenolu s formaldehydom opakovaným stanovením nezreagovaného formaldehydu v kondenzačnej smesi. Pre tento účel sa najlepšie osvedčily metódy titračné s aplikáciou hydroxylamínhydrochloridu a metóda polarografická. Zhodnotením výsledkov sa zistilo, že kondenzácia v prvej fáze prebieha ako reakcia prvého stupňa.

Drevársky výskumný ústav Bratislava.

Выводы.

Аналитически исследовалась конденсация фенола с формальдегидом путём повторительного определения непрореагировавшего формальдегида в конденсационной смеси. Для этой цели оказались лучше всего пригодными объёмноаналитические методы с применением солянокислого гидроксилamina а также полярографический метод. Из опытных данных установлено, что конденсация в первой фазе является реакцией первого порядка.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd wurde durch wiederholte Bestimmung des unverbrauchten Formaldehyd im Kondensationsgemisch analytisch gefolgt. Zu diesem Zweck haben sich am besten Titrationsmethoden mit Anwendung von Hydroxylaminhydrochlorid und die Polarographiemethode bewährt. Durch Auswertung der Ergebnisse wurde gefunden, dass die Kondensation in der ersten Phase wie eine Reaktion ersten Grades verläuft.

Aus dem Institut für Holzforschung, Bratislava.

L i t e r a t ú r a

1. *B. W. Nordländer*, Oil Paint Drug Repr. 130, 3, 27 (1936).
2. *K. A. Andrianov, D. Kardašev*: Praktičeskie raboty po iskusstvennym smolam i plastmassam, Moskva 1946; *Ezrielev, Brown*: Sbornik plast. massy, 2, 254 (1937).
3. *J. F. Walker*: Formaldehyd, 263, 1944.
4. *M. Sprung*: J. Am. Chem. Soc. 63, 334, 1941.