Pôsobenie melamínu ako selektívneho katalyzátora pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí

D. BERACKOVÁ, J. GAŠPERÍK

Katedra chémie Vysokej školy lesníckej a drevárskej, Zvolen

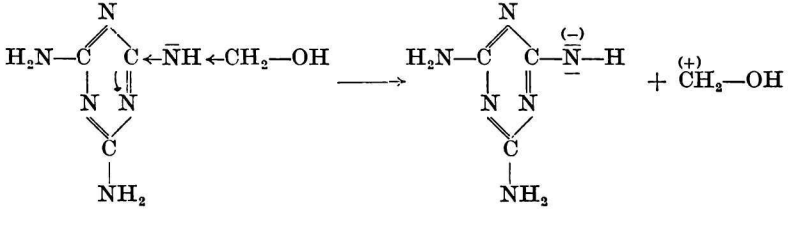
Katedra chemickej technológie polymérov Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Skúmal sa vplyv melamínu na zníženie obsahu voľného fenolu v rezole po reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí. Na základe chromatografického sledovania reakcie pôsobí melamín ako prenášač metylolových skupín.

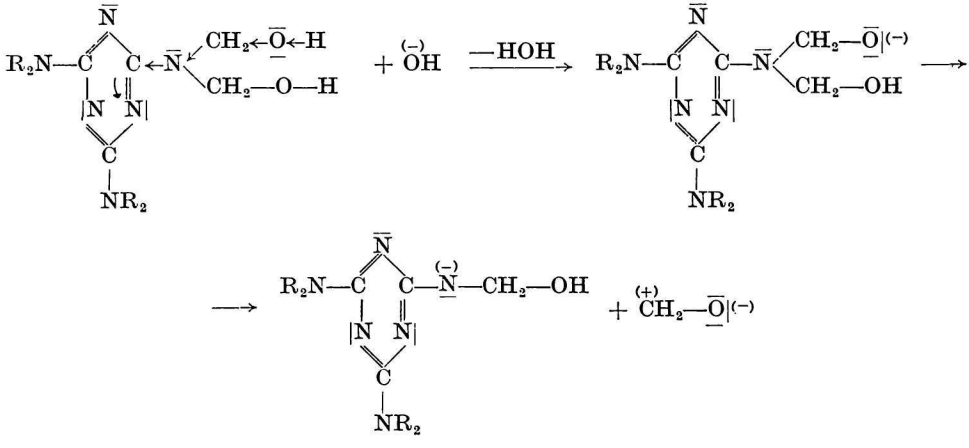
Fenolformaldehydové živice — rezity — pre svoje výborné vlastnosti (pevnosť, húževnatosť, vodovzdornosť, odolnosť voči chemikáliám) našli široké uplatnenie v rozličných odvetviach. Ich širšiemu použitiu bráni prítomnosť značného množstva nezreagovaných voľných fenolov. Preto sa hľadal spôsob výroby takých fenolformaldehydových rezolov, ktoré by obsahovali len minimálne množstvo voľného fenolu.

Pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí vznikajú ako primárne produkty metylolfenoly. Mechanizmus tejto reakcie vysvetlil K. Hultzsch [1]. Fenol môže vytvoriť dva monometylolfenoly, dva dimetylolfenoly a jeden trimetylolfenol; všetky tieto zlúčeniny sa dokázali ako medziprodukty pri reakcii fenolu s formaldehydom. Tvorba metylolfenolov prebieha aj v neskorších štádiách vedľa zložitých reakcií už vzniknutých metylolfenolov a je dôležitá práve pre zníženie obsahu voľného fenolu.

V literatúre sa uvádzajú spôsoby výroby fenolformaldehydových živíc s veľmi nízkym, resp. nijakým obsahom voľného fenolu [2—4]. Zníženie obsahu voľného fenolu sa dosahovalo zvýšením molárneho pomeru formaldehydu k fenolu, prípadne postupným pridávaním formaldehydu, vhodnou teplotou reakčnej zmesi a pridávaním niektorých látok, napríklad rezorcínu a močoviny [2, 3] alebo melamínu [4]. Mechanizmus vplyvu rezorcínu a močoviny na reakciu fenolu s formaldehydom sa v uvedených prácach nevysvetľuje, kým v prípade melamínu sa predpokladá, že pri reakcii nastane nadviazanie formaldehydu na melamín za tvorby metylolmelamínu; teoreticky môže vzniknúť monometylolmelamín, dimetylolmelamín až hexametylolmelamín. Predpokladá sa ďalej, že metylolmelamín môže pomerne ľahko uvoľniť metylolovú skupinu, pretože obsahuje v heterocykle elektronegatívnejšie dusíkové atómy, ktoré v dôsledku posunu elektrónov smerom dovnútra kruhu urýchľujú rozloženie metylolmelamínu podľa schémy



Podľa názoru J. Gašperíka a spolupracovníkov [5] možno očakávať, že metylolové skupiny sa budú ľahšie uvoľňovať z vyšších metylolmelamínov, ktoré majú na jednom dusíkovom atóme nadviazané dve metylolové skupiny, pričom alkalické prostredie, v ktorom reakcia prebieha, môže rozpad urýchľovať:



kde R je H alebo CH_2OH.

Uvoľnená skupina $\overset{(+)}{C}H_2—\underline{O}|^{(-)}$ sa môže pomerne ľahko nadviazať na nezreagovaný fenol a vytvoriť metylolfenol, čím sa zníži obsah voľného fenolu.

V práci sa chromatografiou na papieri sledovali produkty, ktoré vznikajú pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí za prítomnosti melamínu. Zisťovalo sa, aké metylolmelamíny vznikajú a akým zmenám v priebehu reakcie podliehajú. Súčasne sa chromatografiou na papieri sledovali produkty reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí bez melamínu a porovnávali sa výsledky obidvoch reakcií.

Na rozdeľovanie metylolfenolov sa najčastejšie používa rozpúšťadlová sústava butanol—amoniak [6], cyklohexán—chloroform—etanol [7] a propanol—voda [8, 9]. Na rozdeľovanie metylolmelamínov možno použiť sústavu butanol—etanol—voda

Tabuľka 1

Hodnoty R_F metylolfenolov [9]
Horizontálne usporiadanie medzi sklenými doskami,
propanol—voda 4 : 1, Whatman 3, Paulyho činidlo

Látka	Sfarbenie	R_F
2-metylolfenol	tmavšie žlté	0,95
4-metylolfenol	žlté	0,92
2,4-dimetylolfenol	žlté	0,78
2,6-dimetylolfenol	oranžové	0,83
2,4,6-trimetylolfenol	oranžovohnedé	0,71

[10] alebo propanol—voda [8, 11]. Na riešenie úlohy sa najvhodnejšou ukázala sústava propanol—voda v pomere 4 : 1 (obj.), v ktorej možno súčasne rozdeliť metylolfenoly aj metylolmelamíny.

Chromatogramy sa vyvíjali na horizontálnom usporiadaní medzi sklenými doskami [7] na chromatografickom papieri Whatman 3. Ako detekčné činidlo pre metylolfenoly sa podľa potreby používalo Paulyho alebo Tollensovo činidlo, metylolmelamíny sa detegovali Tollensovým činidlom. Za týchto podmienok hodnoty R_F pre metylolfenoly a metylolmelamíny sú uvedené v tab. 1 a 2.

Tabuľka 2

Hodnoty R_F melamínu a metylolmelamínov [13]
Horizontálne usporiadanie medzi sklenými doskami, propanol—voda 4 : 1, Whatman 3, Tollensovo činidlo

Látka	R_F
melamín	0,22
monometylolmelamín	0,27
dimetylolmelamín	0,35
trimetylolmelamín	0,45
tetrametylolmelamín	0,53
pentametylolmelamín	0,59
hexametylolmelamín	0,63

Experimentálna časť

Sledovanie reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí metódou chromatografie na papieri

Použité chemikálie

Fenol p. a. — predestilovaný.
Formaldehyd — 34,46 % vodný roztok, obsah metanolu 10,5 g na 100 ml.
NaOH p. a. — 20 % vodný roztok.

Hodnoty R_F jednotlivých metylolfenolov a metylolmelamínov sa stanovili takto:

2-Metylolfenol sa pripravil redukciou salicylaldehydu [12]. Pre ostatné metylolfenoly sa určili hodnoty R_F v použitej sústave propanol—voda (4 : 1) porovnaním škvŕn získaných pri reakcii fenolu s formaldehydom v iných sústavách a na inom usporiadaní. Na porovnanie sa vybrala metóda podľa J. H. Freemana [6] a podľa S. Hudečka [7], upravená V. Vorobjovom [13]; zistené hodnoty R_F sú uvedené v tab. 1 [9].

Monometylolmelamín a dimetylolmelamín sa pripravili podľa R. Květoňa a F. Hanouska [14, 15], trimetylolmelamín až hexametylolmelamín upravením metódy podľa G. Köhlera [16]. Podrobnejšie sa spôsob prípravy a stanovenia hodnôt R_F metylolmelamínov opisuje v práci [17]. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Do trojhrdlovej banky o obsahu 500 ml sa naváži 47,05 g fenolu a pridá sa 19,29 ml 20 % roztoku hydroxidu sodného a 70 ml 34,46 % formaldehydu. Banka sa dá na kúpeľ, spustí sa miešadlo a nasadí sa spätný chladič a teplomer. Kúpeľ sa upraví tak, aby sa za 30 minút dosiahla teplota 78—80 °C. Potom sa pridá 9,21 ml formaldehydu (molárny pomer

fenol : formaldehyd 1 : 2,00). Zmes sa udržiava pri teplote 80 °C 25—30 minút. Potom sa za 15 minút dosiahne var, ktorý sa udržiava 30 minút. Obsah fenolu, ktorý sa zisťoval Koppeschaarovou metódou [18], bol 0,88 %.

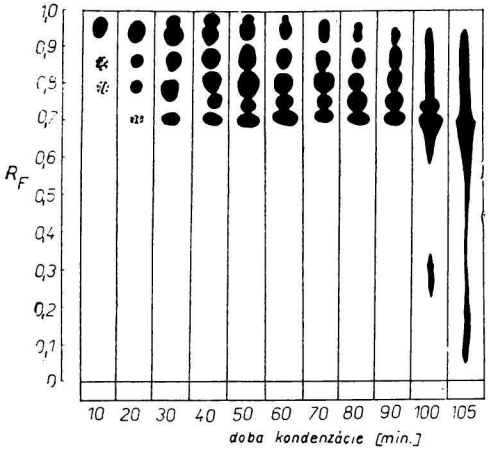
Vzorky na chromatografovanie sa odoberali každých 10 minút; 0,3 ml reakčnej zmesi sa doplnilo destilovanou vodou na 10 ml. Chromatografický papier Whatman 3 veľkosti 9,0 × 46,5 cm sa zahol vo vzdialenosti 5 cm od okraja a vo vzdialenosti 6,5 cm (1,5 cm od zahnutia) sa mikropipetou naniesli tri vzorky po 10 μl z pripravených roztokov reakčnej zmesi. Chromatografický papier sa po vysušení vložil medzi sklené dosky (spodná mala rozmer 45 × 10 cm, príložná spodná 3 × 10 cm a vrchná 48 × 10 cm) tak, aby papier siahal 1 cm do mobilnej fázy propanol—voda 4 : 1 (obj.) vo vaničke primeraných rozmerov. Unikanie fázy sa zamedzovalo zalepením sklených dosák z troch strán páskou. Vyvíjanie sa začalo ihneď. Po skončení vyvíjania, ktoré trvalo 18 až 20 hodín, chromatogramy sa sušili voľne na vzduchu.

Detegovalo sa Paulyho a Tollensovým činidlom.

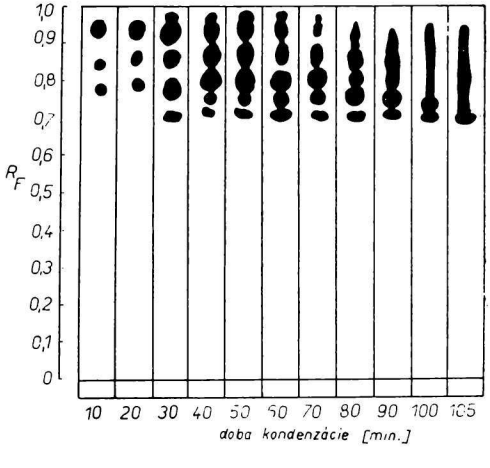
Paulyho činidlo: 25 ml 0,3 % roztoku kyseliny sulfanilovej v 8 % kyseline chlorovodíkovej sa zmieša s 1,5 ml 5 % roztoku $NaNO_2$ bezprostredne pred použitím. Týmto činidlom sa po vyprchaní rozpúšťadla postrieka chromatogram a potom sa pokropí 20 % roztokom sódy. Metylolfenoly dávajú žlté až oranžovohnedé škvrny.

Tollensovo činidlo: Rovnaké objemy 10 % roztoku $AgNO_3$ a 10 % roztoku NaOH sa zmiešajú tesne pred použitím. Do zmesi sa po kvapkách pridáva koncentrovaný roztok amoniaku, až sa vylúčená zrazenina práve rozpustí. Chromatogramy sa činidlom postriekajú po vyprchaní rozpúšťadla. Metylolfenoly dávajú hnedé až čierne škvrny.

Výsledky chromatografického rozdeľovania sú na obr. 1 a 2.



Obr. 1. Chromatografické sledovanie reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí pri molárnom pomere 1 : 2. Horizontálne usporiadanie medzi sklenými doskami na papieri Whatman 3, eluovadlo propanol—voda 4 : 1 (obj.), detekcia Tollensovým činidlom.



Obr. 2. Chromatografické sledovanie reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí pri molárnom pomere 1 : 2. Horizontálne usporiadanie medzi sklenými doskami na papieri Whatman 3, eluovadlo propanol—voda 4 : 1 (obj.), detekcia Paulyho činidlom.

Sledovanie reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí za prítomnosti melamínu metódou chromatografie na papieri

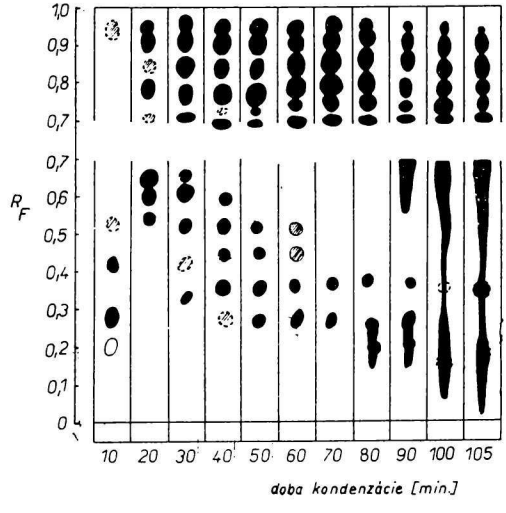
Použité chemikálie

Fenol, formaldehyd, NaOH ako v predchádzajúcom prípade.

Melamín pur. — chromatograficky čistý.

Do trojhrdlovej banky o obsahu 500 ml sa naváži 47,05 g fenolu a 0,47 g melamínu; zmes sa úplne rozpustí v 19,29 ml 20 % hydroxidu sodného a 70 ml 34,46 % formaldehydu; ďalej sa postupuje ako v predchádzajúcom prípade. Obsah voľného fenolu v rezole bol pod 0,2 %.

Usporiadanie, mobilná fáza a chromatografický papier boli ako v predchádzajúcom prípade. Na chromatografovanie sa odoberalo takisto 0,3 ml reakčnej zmesi a z nej po doplnení na 10 ml sa na papier nanášalo 10 μl. Detegovalo sa Tollensovým činidlom. Metylolfenoly sa oddelili a dokázali sa s príslušnými hodnotami R_F 0,70—0,95, ako to vidieť na hornej časti chromatogramu na obr. 3.



Obr. 3. Chromatografické sledovanie reakcie fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí pri molárnom pomere 1 : 2 za prítomnosti melamínu. Horizontálne usporiadanie medzi sklenými doskami na papieri Whatman 3, eluovadlo propanol—voda 4 : 1 (obj.), detekcia Tollensovým činidlom.

V dolnej časti chromatogramov sa objavili náznaky oddelených látok v oblastiach R_F pre metylolmelamíny. Pretože v reakčnej zmesi sú prítomné len v malej koncentrácii, odobrali sme na chromatografické skúmanie väčšie množstvo vzorky, a to 5 ml reakčnej zmesi, doplnili sme na 10 ml a ako v predchádzajúcom prípade nanášali sme na chromatografický papier 10 μl. Pri tejto koncentrácii sa jasne oddelili metylolmelamíny, ktoré sa detegovali Tollensovým činidlom v podobe čiernych škvŕn. Metylolfenoly sa pre vysokú koncentráciu nepresne definovali. Časť chromatogramov s oddelenými metylolmelamínmi tvorí spodnú časť obr. 3.

Výsledky a diskusia

Pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí za neprítomnosti melamínu vznikajú, ako je známe, metylolfenoly, ktoré sa rozdeľujú v oblasti s hodnotami R_F 0,70—0,95. Fenol postupuje s čelom. V oblasti s hodnotami R_F 0,20—0,70 sa v prvých ani v neskorších fázach reakcie nezistili nijaké látky ani Paulyho (obr. 1),

ani Tollensovým činidlom (obr. 2). Len v konečných fázach reakcie sa v týchto oblastiach objavujú pásy, ktoré pravdepodobne patria vyšším polykondenzačným produktom metylolfenolov a možno ich dokázať Tollensovým činidlom (obr. 2).

Podľa chromatogramov na obr. 3, ktoré sa získali odoberaním vzoriek pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí za prítomnosti melamínu, ihneď v prvých štádiách reakcie sa objavujú metylolmelamíny. Sú to najprv nižšie monometylolmelamíny a dimetylolmelamíny. Po dvadsaťminútovej reakcii sú prítomné prakticky len vyššie metylolmelamíny, a to až hexametylolmelamín. Postupne sa však tieto vyššie metylolmelamíny z prostredia opäť strácajú, čo môže byť spôsobené ich rozpadom; znovu sa objavujú nižšie metylolmelamíny, ktoré sú pravdepodobne stabilnejšie než tie, ktoré majú na atóme dusíka nadviazané dve metylolové skupiny, ako sa predpokladá v práci [5]. V niektorých prípadoch sa asi po 70-minútovej reakcii objavili aj stopy melamínu; jeho prítomnosť nie je celkom dokázaná, pretože na tomto mieste sa po 80 minútach začínajú tvoriť okrem definovaných škvŕn metylolmelamínov aj nedefinované čierne pásy, ktoré zakrývajú bielu škvrnu melamínu. Tieto pásy sa objavujú aj na chromatogramoch na obr. 2, ale o niečo neskôr.

Zaujímavé by bolo kvantitatívne stanovenie monometylolfenolov v neskorších štádiách reakcie (po 50-minútovej reakcii), keď sa začínajú rozpadávať vyššie metylolmelamíny. V práci sme nerobili kvantitatívne merania, ale na pokusy sme brali rovnaké množstvá vzoriek, na základe čoho možno urobiť aspoň predbežné posúdenie. Ak porovnáme veľkosť škvŕn monometylolfenolov na obr. 2 a 3 po 50-minútovej reakcii, zistíme, že za prítomnosti melamínu sú tieto škvrny väčšie a jasné, kým pri reakcii bez melamínu sú menšie.

Podľa zistených skutočností možno povedať, že pri reakcii fenolu s formaldehydom v alkalickom prostredí pôsobí melamín cez metylolmelamíny ako prenášač metylolových skupín, čím dochádza k úplnejšiemu zreagovaniu fenolu v reakčnom prostredí a tým k zníženiu obsahu voľného fenolu.

МЕЛАМИН В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ РЕАКЦИИ ФЕНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Д. Берацкова, Ю. Гашперик

Кафедра химии Лесного института,
Зволен

Кафедра химической технологии полимеров Словацкого политехнического института,
Братислава

Изучалось влияние меламина на понижение содержания свободного фенола в резоле после реакции фенола с формальдегидом в щелочной среде. Хроматографическое изучение реакции указывает на то, что меламин выполняет функцию переносчика метильных групп.

Перевела Т. Диллингерова

THE ACTION OF MELAMINE AS A SELECTIVE CATALYST IN THE REACTION OF PHENOL WITH FORMALDEHYDE IN ALKALINE MEDIUM

D. Beracková, J. Gašperík

Department of Chemistry, Institute of Forestry and Timbering, Zvolen

Department of Chemical Technology of Polymers, Slovak Technical University, Bratislava

The influence of melamine upon the lowering of the free formaldehyde contents in the *A*-type resin was investigated after reaction of phenol with formaldehyde in alkaline medium. Melamine acts, on the basis of chromatographic examination of the reaction, as a transferring agent of the methylol groups.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Hultzsch K., *Chemie der Phenolharze.* Springer-Verlag, Berlin 1950.
2. Temkina R. Z., *Ž. prikl. chim.* ***29***, 1442 (1956).
3. Kubín J., *Drev. výskum* ***6***, 175 (1961).
4. Gašperík J., Štibrány P., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, 155. Bratislava 1961.
5. Gašperík J., Zvachová-Huppmannová K., Zvach J., *Chem. zvesti* ***16***, 516 (1962).
6. Freeman J. H., *Anal. Chem.* ***24***, 955 (1952).
7. Hudeček S., *Chem. listy* ***49***, 60 (1955).
8. Zahn H., Räuchle A., *Z. anal. Chem.* ***138***, 357 (1953).
9. Beracková D., *Kandidátska dizertačná práca.* Vysoká škola lesnícka a drevárska, Zvolen 1964.
10. Koeda K., *J. Chem. Soc. Japan* ***75***, 571 (1954).
11. Rehnelt K., *Monatsh. Chem.* ***89***, 657 (1955).
12. Carothers W. H., Adams, *J. Am. Chem. Soc.* ***46***, 1680 (1924).
13. Vorobjov V., Súkromné oznámenie.
14. Květoň R., Hanousek F., *Chem. listy* ***48***, 1205 (1954).
15. Květoň R., Hanousek F., *Chem. listy* ***48***, 63 (1954).
16. Köhler G., *Dizertačná práca.* Univerzita M. Luthera, Halle—Wittemberg 1959.
17. Beracková D., Blaho J., *Sborník vedeckých prác.* Vysoká škola lesnícka a drevárska, Zvolen 1964.
18. Koppeschaar F. F., *Z. anal. Chem.* ***15***, 233 (1876).

Do redakcie došlo 8. 12. 1966
V revidovanej podobe 15. 12. 1967

Adresa autorov:

Darina Beracková, CSc., Katedra chémie VŠLD, Zvolen, Štúrova 4.
Prof. RNDr. Juraj Gašperík, Katedra chemickej technológie polymérov SVŠT, Bratislava, Jánska 1.