

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie,
Universität Leipzig, Abteilung für chemische Technologie

Zur Kenntnis des Härtungsvorgangs bei Phenol-Aldehyd-Harzen

Von **Johannes Scheiber** und **Rudolf Barthel**

(Eingegangen am 24. August 1936)

Die Umsetzung zwischen Phenolen und Aldehyden stellt bekanntlich eine der wichtigsten Möglichkeiten zur Erzeugung künstlicher Harze dar. Der besondere Wert der betreffenden Produkte ist dabei durch die weitgehend ausgeprägte Fähigkeit zu sogenannter „Härtung“ begründet, worunter man die Eigenschaft versteht, unter Verlust einer anfangs vorhandenen Löslichkeit und Schmelzbarkeit bei geeigneter Behandlung in unlösliche und unschmelzbare, also auch in der Hitze harte Stoffe überzugehen. Da diese gerade im vorliegenden Fall mit einer Reihe besonders guter Eigenschaften ausgestattet sind, bilden sie eine wichtige Grundlage zur Erzeugung plastischer Massen (Jahresverbrauch 1935: etwa 20 000 t).

Soweit die technischen Phenol-Aldehyd-Harze in Betracht kommen, für deren Herstellung meist Reinphenol oder das technische Gemisch der drei Kresole (Trikesol) benutzt wird, kann man die jeweils vorhandene Fähigkeit der Produkte zur Härtung in ein Schema bringen, das auch eine besondere Nomenklatur veranlaßt hat¹⁾. So unterscheidet man grundsätzlich zwischen einerseits „Novolaken“ und andererseits „Resolen“. Als Novolake bezeichnet man dabei alle Produkte, die beim Erhitzen für sich allein ihre Löslichkeit und Schmelzbarkeit beibehalten und zwecks Überführung in gehärtete Massen der Mitwirkung eines sogenannten Härtungsmittels bedürfen, das

¹⁾ Vgl. zur Nomenklatur die Zusammenstellung bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929, S. 112.

immer durch eine reaktionsfähige Methylenverbindung (Formaldehyd, polymere Formaldehyde, Hexamethylentetramin = Hexa usw.) dargestellt wird. Während Novolake also nur indirekter Härtung zugänglich sind, wandeln sich Resolharze direkt um, bedürfen also lediglich der Einwirkung von Hitze allein. Die Produkte erweisen sich demnach als wahre „Anfangs“harze („A“-Harze), die als erste Glieder einer Umwandlungsreihe anzusehen sind. Typisch ist dabei, daß der durch Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit ausgezeichnete „End“zustand („C“-Harz, „Resit“) nicht allmählich, sondern direkt sprunghaft erreicht wird. Dabei kann tatsächlich lediglich eine einzige und im übrigen gleichfalls schlagartig erzielbare „Zwischen“stufe („B“-Harz, „Resitol“) unterschieden werden, als deren Merkmale stark herabgesetzte Löslichkeit (in manchen Lösungsmitteln direkte Unlöslichkeit oder nur Quellbarkeit) und Unschmelzbarkeit bei Besitz plastischer Eigenschaften in der Hitze anzuführen sind.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die bei der Härtung als maßgeblich anzusehenden Vorgänge dem Verständnis näher zu bringen¹⁾. Eine wirklich befriedigende Deutung hat sich indes bisher nicht finden lassen, indem insbesondere die sprunghafte Art der Umwandlungsvorgänge und die direkt auffällige Leichtigkeit ihres Ablaufs unerklärt geblieben sind.

An sich darf natürlich nicht übersehen werden, daß die Aufklärung von Prozessen, in deren Verlauf es zur Ausbildung typischer fester Gele kommt, wie sie in den Resiten zweifellos gegeben sind, überhaupt nur bedingt möglich sein kann. Denn die in anderen Fällen üblichen und bewährten Methoden versagen hier durchaus und insbesondere auch gerade im vorliegenden Fall, wo bereits die auch nur einigermaßen exakte Erkenntnis der allerersten Reaktionsphasen auf kaum überwindliche Schwierigkeiten stößt.

Immerhin darf man daran festhalten, daß die Resite trotz ihrer kolloidalen Natur doch zweifellos Gebilde sind, die auf rein chemische Weise entstehen. Man kann also auch die bei

¹⁾ Vgl. bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929, S. 113f.; J. Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 59f.; vgl. auch M. Köbner, Ztschr. angew. Chem. 46, 251f. (1933); R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Kunstharzen, Leipzig 1934, S. 116f.

ihrer Erzeugung ablaufenden Prozesse unter dem allgemeinen Gesichtspunkt chemischer Reaktionen betrachten. Dabei muß nur daran festgehalten werden, daß die in Betracht zu ziehenden Umsetzungen die Bildung von Makromolekülen verständlich machen müssen; außerdem ist noch auf die Sprunghaftigkeit der Molekülvergrößerung Rücksicht zu nehmen.

Zunächst erschien es wichtig, Aufklärung darüber zu erlangen, welchen Aufbau man den Novolaken einerseits, den Resolen andererseits zuerkennen darf¹⁾. Diesbezüglich liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor²⁾, deren Ergebnis im allgemeinen dahin lautet, daß Novolake Gemische von Methylendiphenolverbindungen darstellen, während Resole allgemein als Gemische von Phenolalkoholen angesprochen sind. Prinzipiell ist das durchaus richtig; es ist aber doch wichtig, daß innerhalb dieser grundsätzlichen Auffassung Abstufungen gegeben sein können, die keineswegs unbeachtet bleiben dürfen.

Was die Novolake angeht, so ist prinzipiell zwischen solchen Produkten zu unterscheiden, bei deren Aufbau Aldehyde der Formel $R.CHO$ (wie Acetaldehyd) bzw. auch Ketone (wie Aceton) verwendet sind, und solchen, die durch Umsetzung der Phenolkomponente mit Formaldehyd gewonnen wurden. Im ersteren Fall liegen ziemlich sicher Gemische von Isomeren der Formel $R.CH(C_6H_4.OH)_2$ vor, d. h. die Umsetzung zwischen den Komponenten ist im Verhältnis 2 Phenol:1 Aldehyd (bzw. Keton) erfolgt und bleibt unabhängig vom angewendeten Komponentenverhältnis hierbei stehen. Konsequenz dieses Umstands ist die Tatsache, daß der Reaktionsablauf durch die besondere Natur des Kondensationsmittels keine Beeinflussung erfährt, obwohl es meist vorteilhafter ist, Säure statt Base anzuwenden. Auf jeden Fall erweisen sich die Produkte denn auch stets als typische Novolake, d. h. sie erlangen unter keinen Umständen die Fähigkeit zu direkter Härtung.

Im Gegensatz hierzu zeigen Phenol-Formaldehyd-Novolake nicht nur einen abweichenden Aufbau, sondern auch eine Abstufbarkeit der Eigenschaften, die eine deutliche Abgrenzung

¹⁾ Vgl. dazu die demnächst erscheinende Dissertation von R. Barthel, Leipzig.

²⁾ Vgl. die Literaturzusammenstellung bei J. Scheiber u. K. Sändig, Die künstlichen Harze, Stuttgart 1929, S. 109 f. und 132 f.

gegen Resole erschwert. Maßgeblich ist dabei einmal das Komponentenverhältnis, zum andern die Art des Kondensationsmittels, das praktisch immer saure Natur besitzen muß.

An sich ist es durchaus möglich, die Umsetzung zwischen einem Phenol und Formaldehyd so zu leiten, daß Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH})_2$, sogenannte Dikörper, als Hauptprodukte gebildet werden. Bereits N. J. L. Megson und A. A. Drummond¹⁾ haben indes Versuchsbedingungen mitgeteilt, unter denen auch Trikernverbindungen auftreten, in denen 3 Phenolkomplexe durch 2 Methylenreste verbunden sind. M. Köbner²⁾ hat darüber hinausgehend noch weitere Kernverknüpfungen bewirkt, wobei er bis zu einem Heptakörper gelangen konnte. Der Formaldehyd besitzt also im Gegensatz zu anderen Aldehyden die unverkennbare Fähigkeit zur Förderung von Kettenreaktionen, was offenbar seine Begründung darin findet, daß seine Umsetzung mit dem Phenol andersartig verläuft wie im Fall sonstiger Aldehyde.

Tatsächlich besteht höchste Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich auch in Gegenwart saurer Kondensationsmittel Phenol und Formaldehyd primär unter Bildung von Phenolalkoholen vereinigen. Wenn solche in den Reaktionsgemischen nicht auffindbar sind³⁾, dann erklärt sich dies aus der Leichtigkeit, mit welcher die Produkte gerade im sauren Medium mit Phenol weiter reagieren, wobei sich zunächst Dikörper bilden. Da diese ihrerseits wiederum durch Umsetzung mit Formaldehyd Phenolalkohole liefern, die ebenfalls mit Phenol reagieren werden, so ergibt sich ohne weiteres die Möglichkeit der Trikörperbildung und bei konsequenter Fortsetzung des angedeuteten Prozesses von Polykernkörpern überhaupt.

Im Fall der praktischen Novolakherstellung, bei welcher die Menge des verfügbaren Formaldehyds eine Grenze hat, wird es also vom jeweiligen Komponentenverhältnis abhängen, wie weit die Polykernkörperbildung fortschreiten kann. Wie groß indes die Tendenz hierzu ist, ergibt sich ohne weiteres daraus, daß wenigstens unter technischen Bedingungen (Erhitzen der Komponenten in Gegenwart geringer Mengen Säure unter an-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1930, 251 T.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 46, 251f. (1933).

³⁾ Vgl. L. H. Baekeland, Chem.-Ztg. 1912, 1246.

schließender Entwässerung des zunächst anfallenden „flüssigen“ Harzes) die Bildung der Dikernverbindung schon beim theoretisch erforderlichen Ansatzverhältnis 2 Phenol:1 Formaldehyd völlig zurücktritt. Steigert man die Formaldehydmenge bis zum Verhältnis 2:1,6, dann findet man bereits nur noch ganz geringe Reste von Dikörper. So ergab die Zerlegung eines unter Einhaltung des letzteren Komponentenverhältnisses aus p-Kresol und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure bereiteten Novolaks neben 13,9% restlichen p-Kresols nur 3,3% Dikörper neben mindestens 30—40% Trikörper und reichlich ebenfalls 30—40% eines untrennbaren Gemisches noch höherkerniger Produkte.

Diese Verhältnisse wirken sich praktisch in verschiedener Weise aus. So ist es zunächst schwierig, die gesamte Menge des Phenols in Reaktion zu bringen, d. h. also eine entsprechende Harzausbeute zu erhalten. Steigert man indes die Menge des Formaldehyds über ein gewisses Verhältnis, das etwa bei 2 Phenol:1,5 Formaldehyd liegt, dann besteht bereits die Gefahr, daß Produkte mit mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Resoleigenschaften erhalten werden.

Das wird verständlich, wenn man die Verhältnisse betrachtet, die bei basisch geleiteter Kondensation vorliegen. An sich ist bekannt, daß unter diesen Verhältnissen Phenolalkohole gebildet werden¹⁾. Bemerkenswert aber ist, daß alle basisch erzeugten Harzprodukte Resolcharakter besitzen, und zwar unabhängig vom Komponentenverhältnis²⁾, also insbesondere auch bei Anwendung großer Phenolüberschüsse. Dabei sind, wie durch besondere Versuche ermittelt ist, zur Erreichung des Effektes bereits 0,1% Magnesiumoxyd oder 0,1% Magnesiumacetat ausreichend.

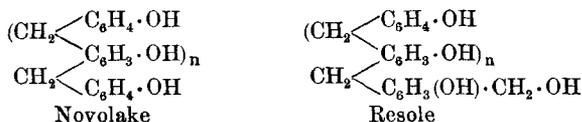
Es ist also eine zweifellos naheliegende Annahme, in den Resolharzen Gemische von Phenolalkoholen zu vermuten. Es kann sich dabei aber nicht um die einfachen Produkte dieser Art handeln, indem z. B. Oxybenzylalkohole mit sogar sehr erheblicher Löslichkeit in Wasser ausgestattet sind, während ein Phenolresolharz praktisch wasserunlöslich ist. Es bleibt also nur die Annahme des Vorliegens höherkerniger Verbindungen, wobei der Umstand bemerkenswert ist, daß sich bei Behandlung von

¹⁾ L. Lederer, dies. Journ. (2), 50, 223 (1894); O. Manasse, Ber. 27, 2409 (1894); D.R.P. 85, 588 (Bayer & Co).

²⁾ H. Lebach, Chem.-Ztg. 1913, 734.

Phenolresolharz mit Wasser gewisse Mengen Dioxydiphenylmethan isolieren lassen. Das gibt einen Anhalt dafür, in welcher Weise sich die höherkernigen Komplexe gebildet haben mögen, indem offenbar Phenolalkohol auch jetzt wieder mit Phenol zusammengetreten ist, worauf die Einwirkung weiteren Formaldehyds den Dikörper erfaßt hat usw. Als Stütze für diese Anschauung kann des weiteren die Tatsache dienen, daß z. B. Saligenin sich in sogar glatter Reaktion direkt oder auch im schwach basischen Medium mit Phenol bei Temperaturen von etwa 100° und wenig darüber zu Dioxydiphenylmethan umsetzt.

Der Unterschied zwischen Phenol-Formaldehyd-Novolaken und entsprechenden Resolen kann formelmäßig also zweifellos in folgender Weise ausgedrückt werden:



Damit ist zugleich auch verständlich, warum zwischen beiden Harzklassen alle möglichen Übergänge bestehen.

Fragt man sich jetzt, in welcher Weise der Härtungsvorgang ablaufen mag, so kommt man zwangsläufig zu dem Schluß, daß hierbei die in den primären Alkoholgruppen der Resolkomponenten liegende Formaldehydreserve den maßgeblichen Ausschlag geben wird. Damit stimmt einmal die Hitzeempfindlichkeit des Heptakernkörpers von M. Köbner überein, während zum andern bereits Oxybenzylalkohole beim Erhitzen glatt in typische Resite übergehen.

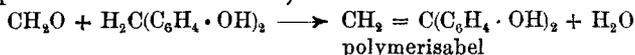
So lange also einem Novolak diese Formaldehydreserve nicht zur Verfügung gestellt wird, kann auch keine Hitzeempfindlichkeit bestehen. Das trifft restlos für alle Produkte zu, bei denen Aldehyde R.CHO (bzw. auch Ketone) zugrunde gelegt sind, gilt indes auch für Formaldehyd-Novolake, sofern sie tatsächlich nur die im Schema angegebenen Komponenten aufweisen. Diese Voraussetzung wird indes praktisch immer weniger erfüllt sein, je mehr man sich der theoretischen Grenze 1 Phenol: 1 Formaldehyd nähert.

Es wird jetzt auch verständlich, warum man als Härtungsmittel nur aktive Methylenverbindungen verwenden kann und weshalb solche auch Novolake auf Basis von Aldehyden R.CHO

zu härten vermögen. Denn da die Komponenten solcher Novolake ja selbst Phenole darstellen, unterliegen sie jetzt einfach den typischen Kondensationen, die speziell durch Methylenverbindungen herbeigeführt werden. Auch bezüglich der günstigsten Menge der Härtungsmittel kann man jetzt bereits klarer sehen. So werden gewöhnliche Novolake auf Basis von Aldehyden R.CHO mehr Methylenverbindungen benötigen wie Phenol-Formaldehydnovolake, bei denen man gegebenenfalls bereits mit verhältnismäßig geringen Zusätzen auskommen kann.

Interessant ist ferner, daß sich jetzt auch eine bereits von L. H. Baekeland gefundene Regel erklärt, derzufolge maximal ausgebildete Resiteigenschaften dann angetroffen werden, wenn man ein Komponentenverhältnis 6 Phenol:7 Formaldehyd zugrunde legt¹⁾. Tatsächlich ist ein solches in den Resolen ziemlich genau verwirklicht, indem man aller Wahrscheinlichkeit nach Mehrkernkomplexe mit 4—7 Phenolresten annehmen darf²⁾.

Mit allen diesen Feststellungen ist nun freilich der eigentliche Mechanismus der Härtung selbst noch nicht geklärt. Immerhin bleiben aber gerade auch unter Berücksichtigung der vorerwähnten Tatsachen und Folgerungen nur zwei Möglichkeiten des Reaktionsablaufs, die entweder für sich allein oder aber gegebenenfalls auch in Kombination mit einander wirksam sein könnten. Die eine Auffassung, die zuerst von L. H. Baekeland und L. H. Bender ausgesprochen worden ist, geht dabei dahin, daß sich durch Umsetzung zwischen Methylengruppen der Methylendiphenole mit Formaldehyd polymerisationsaktive Gruppen ausbilden möchten³⁾:



Die andere Meinung dagegen, welche reine Kondensationen zugrunde legt, ist im Prinzip zuerst von F. Raschig⁴⁾, dann von M. Köbner⁵⁾ und weiterhin von R. Houwink⁶⁾ betont.

¹⁾ Chem.-Zeitg. 1909, 358.

²⁾ Vgl. R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig 1934, S. 123, Anm. 2.

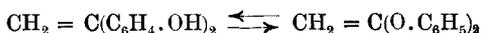
³⁾ Bezüglich der Voraussetzungen zur Übertragung dieser Anschauungen auf Resole bzw. auf Novolake mit Aldehyden R.CHO vgl. J. Scheiber, Kunststoffe, Leipzig 1934, S. 61 f.

⁴⁾ Ztschr. Angew. Chem. 25, 1946 (1912).

⁵⁾ Ztschr. Angew. Chem. 46, 251 f. (1933).

⁶⁾ A. a. O., S. 116 ff.

Von vornherein wird man beiden Ansichten eine Berechtigung zuerkennen müssen, obwohl sie in der bisher vorliegenden Form mancherlei wesentliche Fragen offen lassen. So ist zunächst die Möglichkeit von Molekülvergrößerungen des hier in Betracht zu ziehenden Ausmaßes durch Polymerisationen durchaus verständlich. Man kommt aber bei näherer Überlegung doch zu allerlei Einwendungen, die nicht ohne weiteres beiseite geschoben werden können. So ist es überhaupt zweifelhaft, ob speziell Produkte der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, die voraussetzende Polymerisationsaktivität aufweisen können, indem wenigstens in anderen Fällen Äthylenverbindungen mit zwei negativen Substituenten sich nur sehr wenig aktiv erwiesen haben. Man kann allerdings annehmen, daß eine Steigerung der Polymerisationsaktivität durch Umlagerung im Sinne des Schemas



erfolgen mag. Aber selbst wenn man derartigen acetalartigen Komplexen eine ausreichende Aktivität zutrauen will, dann ist doch immer noch zu bedenken, daß sogar ein so ausgesprochen aktives Produkt wie das Styrol sich nur schrittweise und unter allmählicher Änderung der Grundeigenschaften polymerisiert, während die Umwandlung der Resole in Resitole bzw. Resite, noch dazu unter relativ sehr milden Bedingungen, nicht nur äußerst schnell (bei 180° in wenigen Minuten), sondern auch unter sprunghaftem Wechsel der Eigenschaften verläuft.

Was sodann die Kernverkettungen angeht, so haben sie gerade im Hinblick auf die eben vorgebrachten Bedenken sehr viel für sich. Es muß aber verlangt werden, daß eine Aufklärung darüber erfolgt, warum weit über die Norm hinauslaufende Kondensationen gerade im vorliegenden Fall besonders begünstigt sein können.

Um Aufschluß über diese Fragen zu erhalten, sind verschiedene Versuche durchgeführt, die denn auch eine gewisse Aufklärung gebracht haben. So ist zuerst geprüft, wie weit die bisher als zulässig angenommene Umlagerung von Methylacetal in Methylkernverbindung



tatsächlich eintreten mag. Dabei wurde festgestellt, daß der Prozeß, d. h. also wenigstens die Bildung der Methylkern-

verbindung, realisierbar ist, wenn man das Acetal mit sehr erheblichen Mengen starker Mineralsäure zusammen während mehrerer Stunden erhitzt. Als Nebenprodukt tritt dabei indes stets auch eine nicht unbeträchtliche Menge Phenol auf, ein Umstand, der ziemlich sicher beweist, daß es sich kaum um eine reguläre Umlagerung handeln wird, sondern um eine Spaltung der Ausgangsverbindung in die Komponenten, die sich dann teilweise wieder miteinander umsetzen. Auf jeden Fall aber kommen für den Prozeß Bedingungen in Betracht, die bei der Kunstharzbereitung nicht vorliegen.

Damit ist also eine der wesentlichen Voraussetzungen der Polymerisationshypothese gefallen. Es kann weiterhin aber auch überzeugend gezeigt werden, daß noch nicht einmal die angenommene Grundreaktion eintritt. Denn zutreffendfalls sollten sich unterschiedslos Phenolderivate der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2$ mit reaktiven Methylenverbindungen umsetzen lassen. Es hat sich indes ergeben, daß die entsprechenden Produkte auf Basis von 1,3,4- und 1,5,6-Xylenol auf keine Weise mit Hexa zur Reaktion zu bringen sind und selbst dann unverändert zurückgewonnen werden, wenn man den Hexaüberschuß auf das 6—7 fache steigert. Dies Ergebnis läßt nur eine Deutung zu und schließt Polymerisationen in der von Baekeland und Bender vermuteten Art auch als Nebenprozesse der Resitbildung unbedingt aus.

Anschließend ist systematisch geprüft worden, wie weit Dikörper, Trikörper bzw. Novolake auf Basis anderer Phenolprodukte sich gegenüber Hexa verhalten möchten. Als Partner waren dabei teils Formaldehyd, weiterhin aber auch Acetaldehyd und Aceton zugrunde gelegt. Das Ergebnis lautete dahin, daß alle entsprechenden Produkte von o- oder p-Kresol, ferner 1,2,4- und 1,4,5-Xylenol sich zwar mit Hexa umsetzen, teilweise sogar sehr lebhaft, aber selbst bei Anwendung beträchtlicher Überschüsse des Härtungsmittels keine als Resite anzuerkennenden Produkte ergeben. Die bisher bestehende Ansicht von der Allgemeingültigkeit der Überführbarkeit von Novolaken bzw. verwandten Produkten in Resite trifft also nicht zu.

Dagegen wurden unter allen Umständen Normalresite dann erhalten, wenn solche Produkte mit Hexa umgesetzt wurden, denen Phenol, m-Kresol oder auch 1,3,5-Xylenol zu-

grunde gelegt war. Auch Trikresol-Novolake erwiesen sich als normal härtbar. Da gerade diese Phenolprodukte technisch die Hauptrolle spielen, ist verständlich, warum die Abweichungen bei anderen Phenolen bislang nicht entsprechend beachtet worden sind.

Betrachtet man diese Ergebnisse, dann erkennt man leicht, daß einzig solche Phenolderivate der Resitbildung befähigt sind, deren Phenolkomponenten in den Positionen 2, 4 und 6 (OH als Position 1 gerechnet) nur mit Wasserstoff besetzt sind. Hingegen genügt es bereits nicht mehr, wenn nur die Positionen 2 und 4 bzw. 2 und 6 dieser Bedingung entsprechen, während die Reaktivität der Kerne sogar schon mit Bildung von Dikörpern erschöpft ist, wenn nur die Position 2 oder 4 allein verfügbar war.

Damit ist der Schlüssel zum Verständnis der zur Resitbildung führenden Umsetzungen gegeben. So können o- und p-Kresol bzw. 1,2,4- und 1,4,5-Xylenol zweifellos deshalb keine Resite liefern, weil sich der hierzu vorauszusetzenden Makromolekülbildung bald unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen. An sich könnte man theoretisch bei allen Produkten auf Basis dieser Phenole ein unbegrenztes Kettenwachstum erwarten. Es ist indes zu bedenken, daß an jeder Kette, und zwar unabhängig von der Gesamtlänge, stets nur 2 reaktive Stellen gegeben sind, an denen die Verknüpfung zu höherkernigen Komplexen erfolgen kann. Das hat automatisch ständig zunehmende Verzögerungen wegen erschwelter Orientierung der Einzelkomplexe zur Folge, d. h. die Reaktion muß sich zu einem gewissen Zeitpunkt praktisch tot laufen.

Wie völlig andersartig dagegen die Verhältnisse bei Derivaten von Phenolen liegen, die mit allen Freiheiten ausgestattet sind, erkennt man sofort, wenn man berücksichtigt, daß z. B. jede aus Phenolkernen aufgebaute Kette bei der Gliederzahl n nicht weniger als $n + 2 = N$ Reaktionsstellen aufweist. Für den Zusammenschluß derartiger Ketten zu einem Gebilde von der doppelten Kernzahl ergeben sich somit $N/2(N + 1)$ Orientierungsmöglichkeiten. Das bedeutet für eine z. B. Fünferkette bereits 28 Möglichkeiten für den Zusammenschluß zur Zehnerkette. Letztere kann dagegen bereits nach 78 Möglichkeiten in eine Zwanzigerkette übergehen und diese nach sogar 253 Möglichkeiten eine Vierzigerkette liefern. Man

erkennt also, daß jetzt Schwierigkeiten der Orientierung überhaupt nicht mehr bestehen und, im Gegenteil, sogar um so mehr beseitigt werden, je weiter das Kettenwachstum fortschreitet. Damit aber dürfte einestails die Ursache des überraschend großen Impulses der Resitbildung verständlich sein, andernteils aber auch die Tatsache eine Aufklärung gefunden haben, warum sich die Resitolstufe und weiterhin die Resitstufe direkt schlagartig ausbilden.

Mit dieser Deutung der Resitbildung stehen auch alle Eigenschaften der Resite bestens im Einklang. So erklärt sich zunächst zwanglos die Natur der Produkte als fester Gele, weiterhin aber auch ihre Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit und nicht zuletzt die große chemische Widerstandsfähigkeit. Des ferneren versteht man jetzt auch, warum sich für ungefüllte Kunststoffe nur Phenolresite eignen, nicht aber auch solche auf Basis von Trikresol. Schließlich kann man jetzt auch den besonderen Nutzen mancher seitens der Technik in mühsamer Empirie gefundener Tatsachen leicht einsehen, wobei besonders an die spezifische Wirkung der Kondensationsmittel erinnert sei.

Schließlich wäre noch darauf hinzuweisen, daß prinzipiell gleiche Vorstellungen zweifellos auch bezüglich des Härtungsvorgangs bei anderen Kunstharzprodukten zulässig sein dürften. Das gilt u. a. für die Kondensationsprodukte aus mehrbasischen Säuren und mehrwertigen Säuren (Glyptale, Alkyde) und insbesondere auch für die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (Aminoplaste).