

Zur Kenntnis des Härtingsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XIII. Mitteilung.

Von A. Zinke und E. Ziegler.

Experimentell bearbeitet mit I. Hontschik.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Nov. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dez. 1946.)*

Beim thermischen Härtingsprozeß von Phenolalkoholen entstehen zunächst Polyäther, die mit fortschreitender Härtung eine Veränderung erleiden¹. A. Zinke und Mitarbeiter² versuchten, Bildung und Veränderung der Polyäther durch Behandeln der Harze mit Bromwasserstoff und Bestimmung des Bromgehaltes der Verseifungsprodukte zu verfolgen (HBr-Methode). Die erhaltenen Bromwerte sind ein Maß für die gebildeten Ätherbindungen und noch vorhandenen Methylolgruppen, sie zeigen auch an, in welchem Umfange Veränderungen dieser Gruppen mit fortschreitender Härtung eintreten.

Die mit verschiedenen Modellverbindungen ausgeführten Versuche^{1, 2} ergaben, daß Harze tieferer Härtungstemperaturen überwiegend aus Polyäther bestehen. Mit fortschreitender Härtung, besonders bei höheren Temperaturen, ändert sich aber, wie aus der Abnahme der Bromwerte hervorgeht, das Aufbauprinzip der Harze. Die Anzahl der Ätherbrücken nimmt ab.

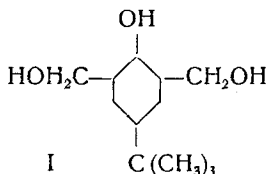
Die bisherigen Versuchsergebnisse wurden mit Modellverbindungen erzielt, die bei der Härtung, besonders bei höheren Temperaturen, in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln wenig lösliche oder unlösliche Harze liefern. Da die Behandlung mit Bromwasserstoff in Benzol vorgenommen wird, könnte bezweifelt werden, ob bei den schwer löslichen Harzen vollständige Verseifung eintritt. Bei unvollständiger Umsetzung würden die Bromwerte ein falsches Bild ergeben.

* Diese Mitteilung wurde schon im Jänner 1945 an die Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft eingesandt, gelangte jedoch nicht mehr zum Druck.

¹ A. Zinke und E. Ziegler, Wiener Chem. Ztg. **47**, 151 (1944).

² A. Zinke, M. Tomio und K. Lercher, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 151 (1942); A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 264 (1944); E. Schauenstein und S. Bontempo, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

Es schien uns deshalb angezeigt, Versuche mit einer Modellverbindung auszuführen, bei der auch die Härtingsprodukte höherer Temperaturen in Benzol löslich bleiben. Der *p*-tert.-Butylphenol-dialkohol (I) entspricht diesen Anforderungen. Bei den Versuchen mit dieser Verbindung (I)



ermittelten wir nicht nur die Bromwerte der Bromwasserstoff-Verseifungsprodukte der Harze und den Gewichtsverlust, sondern auch die Mengen der flüchtigen Härtingsprodukte Wasser, Formaldehyd und Phenolaldehyde, um einen besseren Einblick in den Ablauf des thermischen Härtingsprozesses zu erzielen. Von einigen Harzproben wurde auch das durchschnittliche Molekulargewicht mit der kryoskopischen Methode in Benzol bestimmt. Die Versuchsergebnisse geben wir in den Abbildungen (1–3) und in der Tabelle wieder.

Die Bestimmung der Mengen des bei der Härtung von Resolmodellen sich abspaltenden Wassers und des Formaldehyds brachte uns schon bei früheren Versuchen³ die ersten Aufschlüsse über den Ablauf des Prozesses. Ähnliche Versuche führten auch *H. v. Euler* und Mitarbeiter⁴ aus. Diese Forscher kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu der auch von uns vertretenen Auffassung, daß bei niederen Temperaturen die Reaktion im wesentlichen bei den Ätherketten stehenbleibt, da die Wasserabspaltung in diesem Bereich bis 1 Mol pro Mol Dialkohol beträgt. Bei höheren Temperaturen erfolgt dann eine weitere Wasserabspaltung, die nach *H. v. Euler* und Mitarbeiter⁴ durch eine zweite Härtingsreaktion, die Chinonmethidbildung, verursacht ist. Dieser Ablauf ist auch aus der Chloroformlöslichkeit der Harze verschiedener Härtingstemperaturen zu ersehen, die *H. v. Euler* und Mitarbeiter⁴ bei Versuchen mit Di-*p*-kresylmethandialkohol ermittelte. Harze dieser Modellverbindung, die bei 150° unter Abspaltung von etwa 1 Mol Wasser erhalten wurden, demnach der Hauptsache nach aus Ätherketten-Molekülen bestehen, sind chloroformlöslich. Mit zunehmender Wasserabspaltung bedingt, durch Chinonmethidbildung und Oxydoreduktions-Prozesse, nimmt die Chloroformlöslichkeit der Harze infolge Vernetzung und Molekülvergrößerung rasch ab. Ein Zusatz von Paraformaldehyd zum Dialkohol ändert die Löslichkeit der Harze nicht. *Euler* und Mitarbeiter schließen daraus, daß der zugesetzte Formaldehyd mit den Harzmolekülen nicht in Reaktion tritt, wie *Zinke* und *F. Hanus*⁵ zur Erklärung der über die Ätherbildung hinausgehenden Wasserabspaltung angenommen haben.

Die mit der HBr-Methode mit dem Phenolalkohol I gewonnenen Resultate stimmen mit früher mit anderen Modellverbindungen^{1,2} erhaltenen grundsätzlich überein.

³ *A. Zinke, F. Hanus* und *E. Ziegler*, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939); *F. Hanus* und *E. Fuchs*, ebenda **153**, 327 (1939); *F. Hanus*, ebenda **158**, 245 (1941).

⁴ *S. Kyrning*, Ark. Kem. Mineral. Geol. **15**, Serie A, Nr. 2 (1941); *S. Kyrning*, ebenda **15**, Serie B, Nr. 11 (1941); *H. v. Euler, E. Adler* und *Sv. Tingstam*, ebenda **15**, Serie A, Nr. 10 (1941).

⁵ *A. Zinke* und *F. Hanus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 205 (1941).

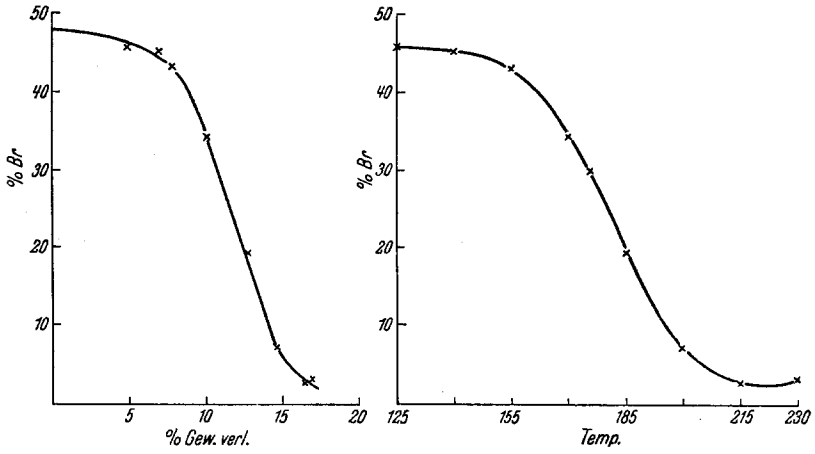


Abb. 1a. Bromgehalt in Abhängigkeit vom Gewichtsverlust.

Abb. 1b. Bromgehalt in Abhängigkeit von der Härtingtemperatur.

Abb. 1. Bromgehalt der Verseifungsprodukte.

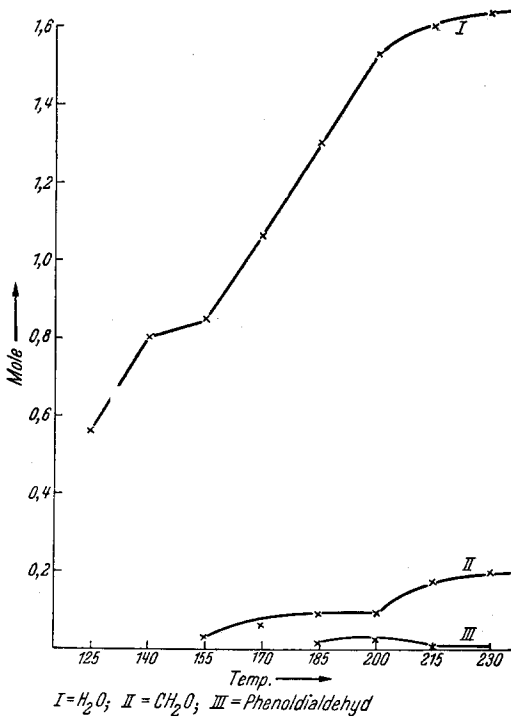


Abb. 2.

Die Versuchsanordnung war folgende: Die Härtung wurde in einem *Erlenmeyer*-Kölbchen (Inhalt 50 ccm) mit seitlich eingesetztem Glasrohr zum Einleiten von Kohlendioxyd vorgenommen. In dieses wurden 4,500 g Versuchssubstanz I eingewogen. Das Erhitzen erfolgte in einem auf 100–160° (je nach der Härtungstemperatur) vorgeheiztem Ölbad. Zur Ableitung der flüchtigen Produkte war auf das Kölbchen ein zweifach gebogenes Rohr durch Schliff aufgesetzt, dessen freies Ende in die Vorlageflüssigkeit (60–70 cm 1%ige Natronlauge) tauchte.

Nach Beendigung der Härtungsreaktion wurde durch Rückwägen der Gewichtsverlust bestimmt. Die flüchtigen Aldehyde (Formaldehyd, Phenolaldehyde) gelangen zum Teil in die Vorlage, zum Teil setzen sie sich im Ableitungsrohr ab. Zu ihrer Erfassung wurde dieses mit 1%iger wässriger Natronlauge ausgespült, diese Flüssigkeit mit der vorgelegten vereinigt und dann auf 200 ccm aufgefüllt. Da die Phenolaldehyde mit intensiv gelber Farbe und grünlicher Fluoreszenz in wässriger Natronlauge löslich sind, ist ihre Anwesenheit leicht erkenntlich.

In einem aliquoten Teil wurde der Formaldehyd jodometrisch bestimmt. Durch besondere Versuche stellten wir fest, daß hierbei auch die Phenolaldehyde II und III zum Teil mittitriert werden (von II 82,5%, von III 62%).

Die Phenolaldehyde wurden in einem zweiten aliquoten Teil der Lösung in 1%iger wässriger Natronlauge kolorimetrisch im *Langeschen* lichtelektrischen Kolorimeter mit Hilfe einer Eichkurve als Phenoldialdehyd erfaßt. Da neben dem Dialdehyd II auch der Monoaldehyd III vorhanden sein kann, prüften wir durch besondere Versuche, inwieweit in Gemischen (1:1) von II und III die Anwesenheit des Monoaldehyds die Absorptionskurve des Dialdehyds beeinflußt. Es zeigte sich, daß nur eine geringe Verschiebung eintritt, die bei der Bestimmung vernachlässigt werden kann. Die so gefundenen Dialdehydmengen wurden bei den Formaldehydwerten berücksichtigt.

Zur Ermittlung des im Harz verbleibenden Teiles der gebildeten Phenolaldehyde wurde dieses fein gepulvert mit 2%iger wässriger Natriumkarbonatlösung behandelt. In dem erhaltenen gelben Auszug wurde die Menge der gelösten Phenolaldehyde kolorimetrisch als Dialdehyd II bestimmt. Wässrige Natronlauge kann zum Herauslösen der Phenolaldehyde aus den Harzen nicht verwendet werden, da sie auch andere Bestandteile mit brauner Farbe löst.

Die Resultate unserer Versuche ergeben nebenstehendes Bild (S. 321).

Bei der Härtung des p-tert.-Butylphenol-dialkohols (I) findet bei Temperaturen bis 155° fast ausschließlich Ätherbildung statt. Dafür sprechen nicht nur die Bromwerte, sondern auch die Tatsache, daß der Gewichtsverlust nur durch das abgespaltene Wasser bedingt ist, denn die Formaldehydbestimmung fiel negativ aus, Phenolaldehyde sind nur in Spuren vorhanden. So gering die Mengen letzterer auch sind, ist die Tatsache ihrer Bildung bei diesen tiefen Temperaturen doch von Interesse, denn sie zeigt, daß ihre Entstehung nicht, wie *Hultzs*⁶ annimmt, über Chinonmethide erfolgt. Diese sind in den Harzen bis 155° sicherlich noch nicht vorhanden.

⁶ *K. Hultzs* und *G. Schiemann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 363 (1942).

Temp.	Gew. Verl.		Formaldehyd		Mole Phenolaldehyd, berechnet aus der Summe	Wasser		% Brom der HBr-Verseifungsprodukte	Molekulargewicht Mittelwert
	a) in % b) in g	a) in g b) in Mol	im Destill. b) im Harz	a) in g b) in Mol					
125°	4,84	—	—	—		0,2180	45,62		
	0,2180	—	—	—		0,565			
140°	6,89	—	—	—		0,3100	45,28		
	0,3100	—	—	—		0,804			
155°	7,78	0,0197	0,001	Spuren		0,3288	43,19	1423,0	
	0,3495	0,031	0,001			0,851			
170°	9,95	0,0390	0,002	Spuren		0,4066	34,11		
	0,4476	0,061	0,002			1,053			
185°	12,85	0,0615	0,010	0,0135	0,0135	0,5067	18,85	838,5	
	0,5782	0,096	0,046			1,314			
200°	14,71	0,0603	0,010	0,0241	0,0241	0,5915	6,91		
	0,6618	0,094	0,090			1,534			
215°	16,57	0,1117	0,016	0,0080	0,0080	0,6214	2,54	1164,0	
	0,7491	0,174	0,017			1,611			
230°	17,38	0,1275	0,020	0,0094	0,0094	0,6347	3,07		
	0,7822	0,198	0,019			1,646			

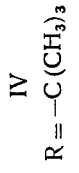
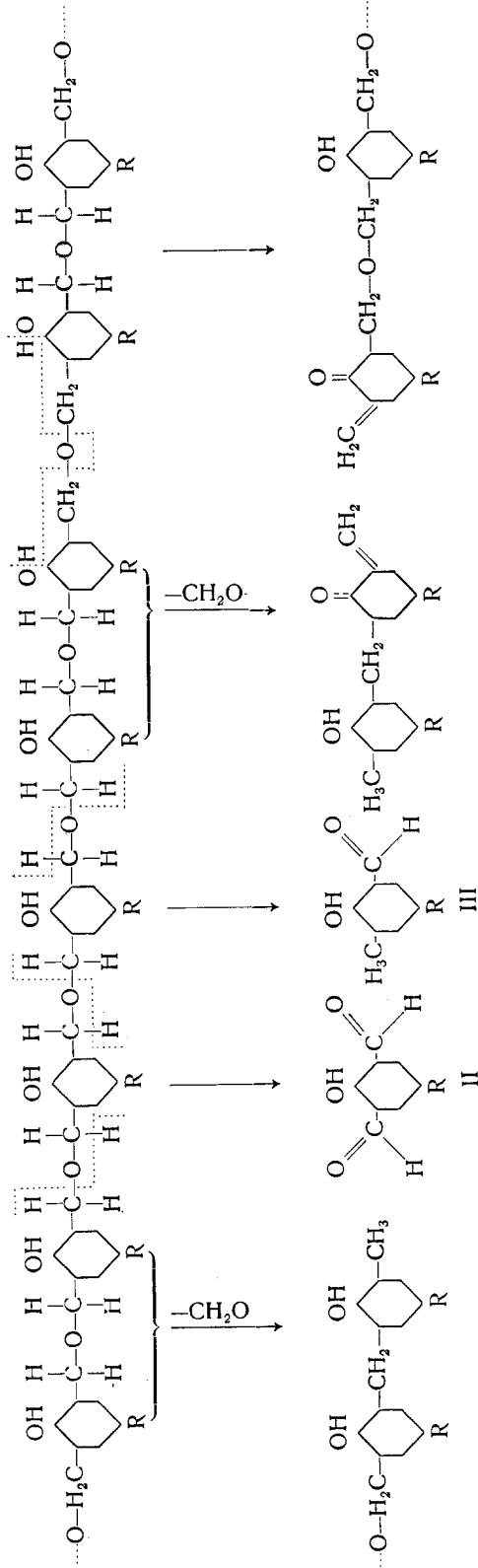
Die Molekulargewichtsbestimmungen des Harzes von 155° ergaben den Durchschnittswert 1423, der auf das Vorhandensein von Ätherketten, aufgebaut aus durchschnittlich sieben bis acht Grundbausteinen, schließen läßt (IV).

Mit dieser Aussage stimmt sowohl der Bromwert überein wie auch die Menge des abgespaltenen Wassers, die 0,851 Mol beträgt. Für die Bildung einer 7-Kernverbindung berechnen sich 0,857, für eine 8-Kernverbindung 0,875 Mol Wasser. Demnach besteht das Harz von 155° durchschnittlich aus Molekülen, die aus 7 bis 8 ätherartig verknüpften Phenolcomplexen aufgebaut sind.

Aus den gefundenen Mengen des abgespaltenen Wassers ergibt sich, daß das Harz von 140° aus durchschnittlich 4-Kernmolekülen (Gef. 0,804 Mol, Ber. 0,80 Mol H₂O), das von 125° aus durchschnittlich 2 bis 3-Kernmolekülen (Gef. 0,565, Ber. 0,500 bzw. 0,75 Mol H₂O) bestehen dürfte.

Bei Härtingstemperaturen über 155° bis 185° nimmt, wie aus den Bromwerten ersichtlich, die Anzahl der Ätherbrücken ab. Auch aus der Wasserwertkurve ist zu entnehmen, daß über 155° eine neue Härtingreaktion einsetzt.

Härtungsschema.



Schema möglicher Härtungsreaktionen (nicht vollständig).

Die Menge des abgespaltenen Wassers beträgt bei 170° rund 1 Mol. Dies würde darauf hindeuten, daß sich nun sehr lange Ätherketten ausgebildet haben. Dem widerspricht aber das Ergebnis der Untersuchung des Harzes von 170° mit der HBr-Methode. Der tiefere Bromwert zeigt eine beginnende Veränderung der primär gebildeten Äther an. Damit stimmt auch die Tatsache überein, daß das Molekulargewicht des Harzes von 185° wesentlich tiefer ist als das des Härtungsproduktes von 155°, offenbar tritt ein Zerfall der primär gebildeten Ätherketten ein, weshalb auch die Menge der abgespaltenen Phenolaldehyde etwas zunimmt.

Die schon auftretenden geringen Mengen Formaldehyd (0,061 Mol bei 170°, 0,096 Mol bei 185°) weisen darauf hin, daß auch die Umwandlung der Ätherbrücken in Methylenbrücken bei diesen Temperaturen einsetzt. Ein größeres Ausmaß kann aber in diesem Bereich dieser Prozeß nicht haben, da sonst wesentlich mehr Formaldehyd auftreten müßte.

Eine tiefgreifende Veränderung des Aufbauprinzips muß bei der Härtung bei Temperaturen über 185° erfolgen, denn die Bromwerte zeigen ein fast gänzlich Verschwinden der Ätherbrücken an, der Wasserwert steigt auf rund 1,6 Mol und bleibt dann konstant. Die Formaldehydmengen erreichen den Wert von 0,2 Mol, die Menge der abgespaltenen Phenolaldehyde ist gering (0,02 Mol).

Die hohen Wasserwerte sind jedenfalls durch einen bei diesen Temperaturen ablaufenden besonderen Prozeß bedingt. Die geringen Bromwerte können nicht ausschließlich durch eine weiter fortschreitende Umwandlung der Ätherbrücken in Methylengruppen verursacht sein, denn die Abspaltung von Formaldehyd, die mit diesem Prozeß verknüpft ist, nimmt mengenmäßig nicht wesentlich zu. Den Höchstwert für Formaldehyd fanden wir mit rund 0,2 Mol. Nimmt man an, daß die Umwandlung in Methylenbrücken an einem Ätherkettenmolekül aus 8 Phenolbausteinen erfolgt, das ungefähr dem gefundenen höchsten Molekulargewicht des Harzes von 155° entspricht, so dürfte etwa jede 4. Ätherbrücke in eine Methylengruppe verwandelt werden. Das Aufbauprinzip der ausgehärteten Harze wird demnach nur zu einem verhältnismäßig geringen Teil durch Methylenbrücken bedingt sein.

Auch die Phenolaldehydmengen bleiben bei den höheren Temperaturen auffallend gering, sie sind sogar kleiner als die bei tieferen Temperaturen auftretenden. Wesentlich für die Erkenntnis der Vorgänge ist wohl die starke Erhöhung des Wertes für das abgespaltene Wasser. Da für eine neuerliche Kondensation des abgespaltenen Formaldehyds mit den gebildeten Harzmolekülen, die sowohl die kleinen Formaldehydwerte, wie den erhöhten Wasserwert erklären würden, keine experimentellen Grundlagen vorliegen, bleibt als Ursache des Auftretens der hohen Wassermengen (1,6 Mol) nur die Chinonmethidbildung übrig. Für sie sprechen vor allem die Ergebnisse der Modellversuche mit Monomethylolphenolen *H. v. Eulers*⁷ und von *K. Hultsch*⁷.

Diese Forscher erblicken in der Chinonmethidbildung mit ihren Folge-reaktionen (Oxydo-Reduktionsvorgänge, Polymerisation) die Ursache

⁷ Literaturzusammenstellung unter ¹.

für die Ausbildung größerer Moleküle. Man könnte erwarten, daß, bei Zutreffen dieser Annahme, mit dem Ablauen der Chinonmethidreaktionen das durchschnittliche Molekulargewicht der Harze wesentlich ansteigt. Dies trifft aber nicht zu. Für das Harz von 215⁰ ermittelten wir das Molekulargewicht mit 1160. Es ist demnach wohl ein Anstieg gegenüber dem Harz von 185⁰ zu verzeichnen, doch ist das Molekulargewicht kleiner als das des Harzes von 155⁰. *K. Hultsch*⁸ fand für ein aus dem p-tert.-Butylphenoldialkohol (I) bei 230⁰ gewonnenes Harz das Molekulargewicht 1800. Berücksichtigt man diesen Wert, so ergibt sich, daß durch die Chinonmethidbildung ungefähr eine Verdopplung des durchschnittlichen Molekulargewichtes des Harzes von 185⁰ eintritt.

Die Chinonmethidbildung muß aber, was der hohe Wasserwert anzeigt, einen erheblichen Teil der Härtungsvorgänge ausmachen. Sie dürfte jedoch an durch Spaltung verkleinerten Harzmolekülen erfolgen, weshalb die Folgereaktionen keine erhebliche Vergrößerung dieser mit sich bringen.

Mit den von *H. v. Euler* und von *K. Hultsch* gewonnenen Ergebnissen der Modellversuche mit Monomethylolverbindungen stehen unsere Schlußfolgerungen nicht im Widerspruch.

Die erhaltenen Resultate ergeben für den Ablauf der Härtungsreaktionen und den Aufbau der Harze folgendes Bild:

Bis zu einer Härtungstemperatur von 155⁰ erfolgt offenbar fast ausschließlich Ausbildung von Ätherketten. Da schon Spuren von Phenolaldehyden auftreten, dürfte in sehr geringem Ausmaß auch Krackung der gebildeten Polyäther statthaben.

Mit Steigerung der Temperatur beginnen nun die sekundären Härtungsreaktionen, was auch in der Wasserwertkurve zum Ausdruck kommt. Die Phenolaldehydbildung zeigt, daß die Spaltung der Ätherketten weiter-schreitet. Dieser Vorgang kann aber nur ein geringes Ausmaß besitzen, denn die auftretenden Phenolaldehydmengen erhöhen sich unerheblich. Etwa der 4. Teil der Ätherbrücken wird in Methylenbrücken verwandelt. Ein erheblicher Umfang muß der Chinonmethidbildung zukommen, die ja auch eine Spaltung der Ätherketten zur Folge haben kann. Schließlich kommt es zu Oxydo-Reduktionsvorgängen und Polymerisationen, die wieder zu einer wahrscheinlich nicht sehr erheblichen Molekülvergrößerung führen.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit konnten wir einen Aufschluß über den Anteil der einzelnen Vorgänge beim Ablauf der thermischen Resolhärtung erreichen. Vor allem zeigt sich, daß den Methylenbrücken nicht jene hervorragende Rolle am Aufbau der ausgehärteten Harze zukommt, die ihnen bisher zugeschrieben wurde. Man kann auch vermuten, daß die verschiedenen im Laufe der Härtung sich abspielenden Reaktionen zu einem Gemisch ungleichartig aufgebauter Stoffe führen, die ausgehärteten Harze demnach nicht aus polymolekularen Verbindungen gleicher Bauart bestehen.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 363 (1942).