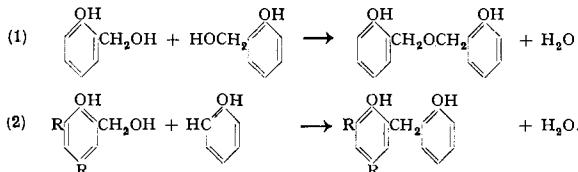


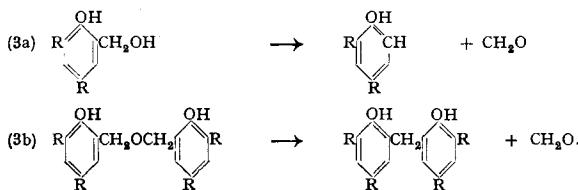
Zur Kinetik der Polykondensation (Härtung) von Phenolalkoholen¹⁾

Von Dr. H. KÄMMERER, Mainz
Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Phenolalkohole, die als Modelle der Resole gelten können, dienen auch unmittelbar zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Harzen. Ein Ergebnis der letzten Jahre der Phenolharzchemie besteht darin, daß bei niedrigen Kondensations-Temperaturen (bis etwa 150° C; in Ausnahmefällen bis 180° C) die Verätherung der Methylool-Gruppen (1) untereinander vorherrscht neben der in geringerem Ausmaß verlaufenden Wasserabspaltung aus einer Methylool-Gruppe und einem reaktiven Kernwasserstoff eines Phenols (2):



Neben der Wasserabspaltung wird bei der Polykondensation von Phenolalkoholen auch eine Formaldehyd-Abspaltung beobachtet, die folgendermaßen ablaufen kann:



Wird der Formaldehyd nach (3a) abgespalten, so ist die weitere Polykondensation am freigelegten reaktiven Kernwasserstoff nach (2) möglich.

Die angeführten Reaktionen, die das sog. primäre Härtungsstadium kennzeichnen, zeigen, daß auf eine Verknüpfung zweier monomerer Einheiten (Phenolalkohol + Phenolalkohol bzw. Phenolalkohol + Phenol) der Austritt einer Molekel Wasser kommt. Diese Beziehung „Verknüpfung-Wasseraustritt“ liegt auch einer Kinetik der Polyveresterung zugrunde, die von P. J. Flory²⁾ entwickelt wurde. Die Übertragbarkeit dieser Polyveresterungs-Kinetik auf die Polykondensation der Phenolalkohole im primären Härtungsstadium wird gezeigt an Hand von Reaktionskurven, die H. v. Euler³⁾ mit seinen Mitarbeitern ver-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung u. Auszug aus einem Vortrag bei einem gemeinsamen Kolloquium der naturwissenschaftl. Institute der Universitäten Mainz und Straßburg (18. und 19. März, Mainz).

²⁾ Vgl. P. J. Flory in „High Molecular Weight Organic Compounds“, R. E. Burk u. O. Grummitt, 1949, New York.

³⁾ Vgl. H. v. Euler u. S. V. Kispezy, Z. physik. Chem. (A) 189, 109 [1941].

öffentlicht hat, und von Polykondensationsversuchen am p-Kresoldialkohol⁴⁾. Die benutzte kinetische Größe wird definiert:

$$\frac{\text{Zahl der umgesetzten Methylool-Gruppen}}{\text{Zahl der eingesetzten Methylool-Gruppen}} = p.$$

Der 0. bis 3. Reaktionsordnung entsprechen dann folgende Gleichungen:

$$c_0 - c_0(1-p) = t; \ln \left(\frac{1}{1-p} \right) = k \cdot t; \frac{1}{1-p} = k \cdot c_0 \cdot t + 1 \text{ und}$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2 \cdot c_0^2 \cdot k \cdot t + 1$$

(c_0 = Konzentration der Methylool-Gruppen zu Beginn der Reaktion; k = Konstante; t = Kondensationszeit).

Bei Versuchen am p-Kresoldialkohol bei 130° C zeigt sich, daß die Polykondensation nicht reproduzierbar verläuft, wenn man nicht beachtet, daß von der Darstellung des Phenolalkohols eingeschleppte, geringe Natrium-Mengen entfernt werden. Das Natrium, dessen Anteil gewöhnlich 0,50% oder geringer beträgt, erweist sich im Zusammenhang stehend mit der Menge des abgespaltenen Formaldehyds. Insbesondere ist diese Menge bei gleicher Kondensationszeit und -temperatur um so größer, je höher der Natrium-Gehalt ist. Die Kondensation des p-Kresoldialkohols zeigt bei einem Natrium-Gehalt von 0,01% gegenüber einem Gehalt von 0,00%⁵⁾ eine Formaldehyd-Abspaltung, die noch eindeutig nach Romijn-Signer verfolgbar ist.

Kondensiert man aber einen möglichst Natrium-freien p-Kresoldialkohol in Silber- bzw. Platingefäßen (um auch die Wirkung des Natriums in den Gefäßwandungen auszuschalten), so verläuft die Reaktion bei 130° C praktisch ohne Formaldehyd-Abspaltung. Die kinetische Größe p ist deshalb hierbei experimentell besonders leicht bestimmbar:

$$p = \frac{2 n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})}}$$

($n_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molzahl des abgespaltenen Wassers, durch Gewichtsverlust und sorgfältige Trocknung des Harzes bestimmt; $n_{\text{O}(\text{CH}_2\text{OH})}$ = Molzahl der eingesetzten Methyloolgruppen). Der Faktor 2 ergibt sich daraus, daß auf eine Molekel frei gewordenen Wassers zwei verbrauchte Methylool-Gruppen kommen.

Die Polykondensation des p-Kresoldialkohols verläuft bei 130° C und unter den angegebenen Bedingungen eindeutig nach der 1. Reaktionsordnung wie auch die des o-Kresol-dialkohols unter gleichen Bedingungen, wie eine vorläufige Versuchsreihe zeigt⁶⁾ (entspr. Veröffentlichungen sind im Druck in „Die makromolekulare Chemie“).

Eingeg. am 5. April 1952 [Z 25]

⁴⁾ Es wurden auch Versuche zur fraktionierten Fällung von Lösungen von p-Kresol-Formaldehyd-Harzen angestellt, um ein geeignetes Verfahren zur Untersuchung von Harzfraktionen zu finden; W. Kern, H. Kämmerer, G. Dall'Asta und R. Dieck, Makromol. Chem. 6, 206 [1951].

⁵⁾ Eine p-Kresoldialkoholprobe, die in Bezug auf ihren Natrium-Gehalt von uns für rein gehalten wurde, zeigte spektroskopisch noch 0,0004% Natrium; Diplomarbeit M. Grossmann, Mainz 1952.

Versammlungsberichte

Kolloquium in Freiburg i. Br.

am 9. Februar 1952

W. HEISENBERG, Göttingen: Die Erzeugung der Mesonen in der kosmischen Strahlung.

Eine der aktuellsten Fragen bei den Untersuchungen über die kosmische Strahlung ist heutzutage die Frage nach der Entstehung der Mesonen in der hohen Atmosphäre. Man weiß zwar, daß die primäre kosmische Strahlung, die zu einem großen Teil aus schnellen Protonen besteht, in der hohen Atmosphäre Kernprozesse auslöst, wobei die sehr durchdringungsfähigen Mesonen entstehen. Im Brennpunkt des Interesses steht aber die Frage, wie der Mechanismus für die Entstehung der beobachteten Mesonenschauer (gleichzeitige Aussendung vieler Mesonen von einem Zentrum aus, auch Sterne genannt) zu deuten ist.

Experimentell untersucht man dieses Problem mit Hilfe der modernen Kernplatten. Diese Photoplatten besitzen eine besonders empfindliche Schicht, die nach der photographischen Entwicklung mit dem Mikroskop durchgemustert wird. Auch die Spuren der schnellsten Teilchen mit schwachem Ionisierungsvermögen lassen sich dann als Punktstrecke der entwickelten Körner erkennen.

Auch in Göttingen wurden in der letzten Zeit wiederholt Stapel von Photoplatten mit Ballongespannen in die Stratosphäre geschickt. Die Benützung von Ballongespannen bringt den Vorteil,

dass nach dem Platzen einiger Ballons das Gespann sich langsam wieder zu Boden senkt, und daß dann die über dem Landungsplatz schwebenden Ballons den Landungsort weithin sichtbar markieren. Die Ballongespanne sind mit einem Sender ausgerüstet, der laufend den Luftdruck meldet und das Auffinden des Ballons erleichtert.

Beim Durchmustern der Platten findet man Sterne mit zahlreichen Mesonenspuren. Aus manchen treten neben den Mesonen auch Nukleonen aus, aus anderen nicht.

Für die Deutung dieser Mesonenschauer stehen sich zunächst zwei Auffassungen gegenüber. Beide gehen vom Stoß zweier Nukleonen aus. Diese Nukleonen werden als lorentz-kontrahierte Teilchen mehr oder minder zentral aufeinanderprallen. Im Überlappungsgebiet treten die Mesonenfelder in Wechselwirkung, und es werden Mesonen als Wellenpakete des Mesonenfeldes ausgesandt.

Heitler betrachtet den Vorgang nun weiter analog zum Röntgenbremsvorgang. Die Wechselwirkung der Mesonen untereinander ist schwach; wir haben eine lineare Wellengleichung. Es wird dann, wie bei der Bremsstrahlung, in alle Wellenzahlbereiche unterhalb einer gewissen Grenze gleichviel Energie emittiert. Die Grenzwellenlänge ist hier größtenteils gegeben durch die geringste Ausdehnung der lorentz-kontrahierten Stoßgebiete. Führt man diese Rechnung quantitativ durch, so bedeutet es die Aussendung weniger energiereicher Mesonen; in den meisten