

Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen.

XVI. Mitteilung. Molekulargewichtsbestimmungen.

Von
E. Ziegler und R. Kohlhauser.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz.

(*Engelangt am 16. Juni 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1947.*)

Die bei der Hitzehärtung ablaufenden Reaktionen werden, wie schon in einer Reihe von Arbeiten^{1,2,3} hervorgehoben worden ist, durch einen Polykondensationsprozeß eingeleitet. Unter Abspaltung von Wasser entstehen Poly-(oxybenzyl)-ätherketten (Primärprozeß), die bei höheren Temperaturen verschiedenen Umwandlungen^{1,2,3} unterliegen (Sekundärprozeß).

E. Ziegler und *I. Hontschik*⁴ haben solche aus p-tert.-Butylphenoldialkohol dargestellte Härtungsprodukte mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen und viskosimetrischen Messungen eingehend untersucht und bewiesen, daß die bei niedrigen Temperaturen (125, 140 und 155°) gehärteten Harze auf Grund ihrer Km-Konstante als Polymerhomologe aufzufassen sind. Ein weiterer Beweis kann in der Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte, die von *A. Zinke* und *E. Ziegler*⁵ an denselben Produkten beobachtet wurde, erblickt werden.

Zu einem im wesentlichen gleichen Ergebnis gelangten *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*⁶ anläßlich ihrer Viskositätsmessungen, die sie an aus p-Cyclohexylphenoldialkohol dargestellten Produkten durchgeführt haben. Diese Forscher fanden die bei Härtungstemperaturen von 150, 160, 170 und 180° gewonnenen Harze als polymerhomolog.

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

² *H. v. Eufer*, Z. angew. Chem. **54**, 458 (1941).

³ *K. Hultzsch*, Kunststoffe **32**, 69 (1942).

⁴ Mh. Chem. **78**, 325 (1948). (XIV. Mitt. d. Reihe.)

⁵ Mh. Chem. **78**, 317 (1948). (XIII. Mitt. d. Reihe.)

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 75 (1943).

Es bestehen demnach gewisse Unterschiede bezüglich des Temperaturbereiches, in welchem solche Poly-(oxybenzyl)-ätherketten beständig sind, was wohl durch die Kernsubstituenten bedingt sein mag.

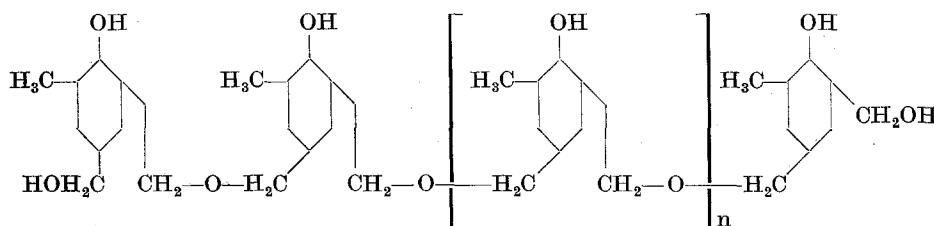
Über geringfügige Widersprüche, die sich bei der Gegenüberstellung der Arbeiten von *E. Ziegler* und *I. Hontschik*⁴ und *E. Schauenstein* und *S. Bontempo*⁶ ergeben, wurde ausführlich in der XIV. Mitteilung dieser Reihe diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die an Produkten, welchen der o-Kresoldialkohol zugrunde liegt, gewonnen wurden.

Bei der Hitzehärtung des o-Kresoldialkohols sind infolge der ungleichen Stellung der Methylolgruppen gegenüber der phenolischen Hydroxylgruppe verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten (Isomerie) gegeben. Diese Erscheinung wirkt sich nicht auf die Viskosität aus.

Die Verknüpfung der o-Kresoldialkohol-Moleküle zu Poly-(oxybenzyl)-ätherketten kann demnach erfolgen:

1. Jeweils durch eine o-ständige und eine p-ständige Methylolgruppe,



2. oder durch eine abwechselnde o,o- und p,p-Bindung.

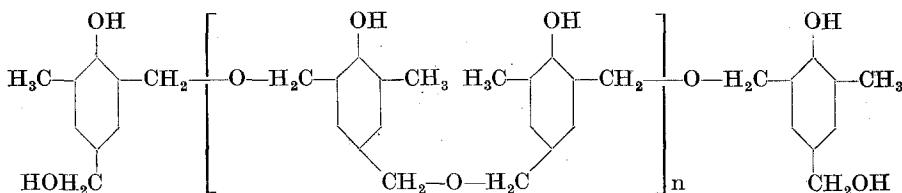


Tabelle 1.

| Temp. °C | Ein- waage in g | Gewichts- verlust in g | H ₂ O in Mol. | CH ₂ O in Mol. | Mol.- Gew. aus H ₂ O-W. | Mol.- Gew. kryo- skop. | Br.-Werte d. HBr- Verseifungs- prod. f. c = 0,05 | η_{sp} | K _m $\times 10^{-4}$ |
|-------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|---------------------------------|--|-------------|------------------------------------|
| 120 | 4,4951 | 0,2214 | 0,451 | 0,005 | 291 | 322 | 51,31 | 0,017 | 10,6 |
| 130 | 4,4915 | 0,3573 | 0,731 | 0,009 | 562 | 394 | 48,54 | 0,020 | 10,4 |
| 140 | 4,4941 | 0,4332 | 0,862 | 0,013 | 1045 | 882 | 48,11 | 0,045 | 10,4 |
| 150 | 4,5260 | 0,4689 | 0,949 | 0,015 | 2583 | 1247 | 42,37 | 0,050 | 8,1 |
| 160 | 4,4975 | 0,5480 | 1,102 | 0,026 | — | 816 | — | 0,110 | 26,5 |

3. ist noch eine nach beiden Arten erfolgende Verknüpfung der Bausteine in Betracht zu ziehen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Harzproben wurden durch Härtung von analysenreinem o-Kresoldialkohol bei Temperaturen von 120, 130, 140, 150 und 160° erhalten.

Die zur Auswertung der Versuche notwendigen Daten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Werte wurden nach demselben Verfahren ermittelt, wie dies in der XIV. Mitteilung⁴ dieser Reihe angegeben worden ist.

Auf Grund der Km-Werte sind die bei 120, 130 und 140° gehärteten Produkte als polymerhomolog zu bezeichnen. Dies geht ferner aus der Konstanz der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte⁷ bei gleichzeitigem Ansteigen des durchschnittlichen Mol.-Gew. hervor. Auch die Proportionalität zwischen η_{sp} und dem kryoskopisch bestimmten Mol.-Gew. ist gegeben.

Die Übereinstimmung der auf kryoskopischem und chemischem Wege ermittelten Molekulargewichte ist befriedigend. Für die bei 130 und 140° gehärteten Produkte etwas zu hoch gefundenen Wasserwerte röhren von geringen Verlusten, die durch Sublimation des o-Kresoldialkohols eintreten, her. Es ließen sich nämlich in den wäßrigen Destillaten mit Hilfe einer für o-Oxybenzylalkohole charakteristischen Blaufärbung durch Eisenchloridlösung Spuren des Ausgangsalkohols nachweisen.

Das bei 150° gehärtete Produkt zeigt insofern Besonderheiten, als es trotz ansteigendem Molekulargewicht (1247) nicht als polymerhomolog bezeichnet werden kann. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den aus p-tert.-Butylphenoldialkohol gewonnenen Produkten,⁴ die bis zum höchsten Durchschnittsmolekulargewicht ein einheitliches Bauprinzip aufweisen.

Die Inhomogenität des bei 150° gehärteten Produktes ergibt sich auch aus dem Absinken des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte, was einer Abnahme der Zahl der Ätherbrücken gleichkommt. Auch die bei nahe 1 Mol betragende Wasserabspaltung läßt vermuten, daß bei 150° Härtungstemperatur neben einem Polykondensationsprozeß noch andere Reaktionen ablaufen. Auch das aus dem Wasserwert berechnete Molekulargewicht von 2583 steht in krassem Gegensatz zu dem nach der kryoskopischen Methode (1247) ermittelten.

Die Zunahme des Molekulargewichtes zeigt wohl, daß der Polykondensationsprozeß (Primärprozeß) wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen ist. Die relativ hohe Wasserabspaltung und die Abnahme der Bromwerte der HBr-Verseifungsprodukte deuten auf eine beginnende Veränderung der Ätherkettenstruktur hin.

Eine grundlegende Änderung des Bauprinzips tritt erst bei einer Härtungstemperatur von 160° ein. Das Molekulargewicht sinkt von 1247

⁷ A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 264 (1944).

auf 816 ab, die Menge des gebildeten Wassers übersteigt das für 1 Mol berechnete Maß und Formaldehyd wird in relativ größerer Menge entbunden.

Anschließend haben wir auf Grund der Tatsache, daß die Löslichkeit⁸ von Polymerhomologen mit der Kettenlänge etwas abnimmt, ein bei 140° gehärtetes Produkt in Fraktionen aufgeteilt und diese auf ihre Eigenschaften untersucht.

Es wurden jeweils 3 g feingepulvertes Harz vom Durchschnittsmolekulargewicht 882 mit 60 ccm Dioxan übergossen, 3 bzw. 6 Minuten geschüttelt, die Rückstände abfiltriert und die Lösungen aufgearbeitet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2.
Mol.-Gew. 882

| | 3 Minuten | | 6 Minuten | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Mol.-Gew. | 735 | 1066 | 820 | 1355 |
| % Ausbeute | 75% | 25% | 95% | 5% |
| Km $c = 0,05 \dots$ | in Lösung $10,3 \cdot 10^{-4}$ | Rückstand $10,5 \cdot 10^{-4}$ | in Lösung $10,3 \cdot 10^{-4}$ | Rückstand $10,0 \cdot 10^{-4}$ |

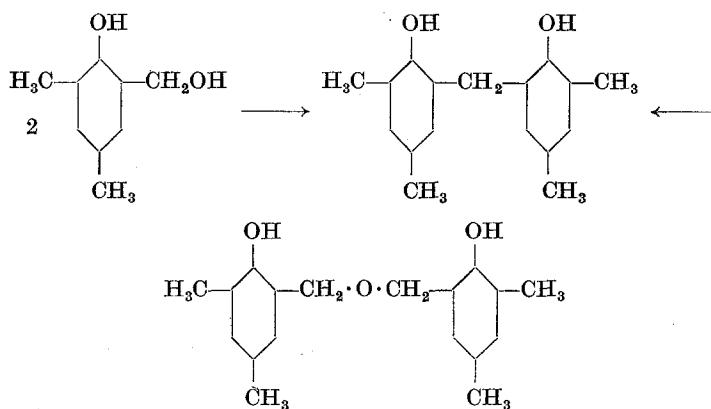
Die einzelnen Produkte zeigen, wie zu erwarten war, vollkommene Übereinstimmung bezüglich ihrer Km-Konstante.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß zwischen den Härtungsprodukten aus o,o'-Phenoldialkoholen (p-tert.-Butylphenol⁴ und p-Cyclohexylphenoldialkohol⁶) und o,p-Dimethylolverbindungen kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Es liegen in allen Fällen bei tieferen Temperaturen Poly-(oxybenzyl)-ätherketten vor, die annähernd einen gleichen Polykondensationsgrad aufweisen. Auf Grund des differenzierten Lösungsvermögens lassen sich solche Produkte in Fraktionen teilen, die untereinander wieder polymerhomolog sind. Von Bedeutung ist die Beobachtung, daß der Polykondensationsgrad, also die Anzahl der miteinander verknüpften Grundbausteine, kein allzu hoher ist. Das mit dem höchsten Durchschnittsmolekulargewicht von 1355 gefundene Harz würde einem Polykondensationsgrad von etwa 9 entsprechen. Ketten, aus über 15 bis 20 Grundbausteinen bestehend, dürften daher nicht existenzfähig sein, da bei ihren Bildungstemperaturen bereits Reaktionen eingreifen, die der Ausbildung längerer Ketten entgegenwirken. Dies kommt in dem Absinken des Molekulargewichtes unter gleichzeitigem Auftreten von Spaltprodukten zum Ausdruck.

⁸ H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, S. 161, 249 u. 291. Berlin: Julius Springer, 1932.

Veranlaßt durch eine Beobachtung *A. Zinke* und *E. Ziegler*⁷ haben wir abschließend einige Versuche ausgeführt, die Aufschluß über das Verhalten von Poly-(oxybenzyl)-ätherketten gegenüber Alkalien geben sollten. *A. Zinke* und *E. Ziegler*⁷ erhielten beim Erhitzen eines aus p-tert.-Butylphenol dargestellten, nicht alkalifrei gewaschenen Resols in Leinöl eine kristalline Abscheidung. Bei Abwesenheit von Alkalien blieb jedoch die Lösung klar. Die kristalline Verbindung wurde für ein zyklisch gebautes Vierkernprodukt, deren Kerne durch Methylenbrücken verknüpft sind, angesehen. Daher vermuteten die genannten Autoren seinerzeit, daß beim Härtungsprozeß von Phenolalkoholen die Anwesenheit von Alkali-hydroxyden die Ausbildung von Methylenbrücken begünstigt.

Gestützt wird diese Annahme durch den Befund, daß z. B. u. a. der 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol⁹ beim Kochen mit 5%iger wäßriger Natronlauge in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan übergeht. Überraschend ist ferner, daß nicht nur dieser Phenolalkohol, sondern auch sein Äther, der 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-dibenzyläther¹⁰ die gleiche Umwandlungsfähigkeit aufweist.



Auch der o-Kresoldialkohol¹¹ zeigt im alkalischen Medium diese Erscheinung, es bildet sich in diesem Falle das 3,3'-Dioxymethyl-4,4'-dioxy-5,5'-dimethyl-diphenylmethan (S. 97). Es stand daher zu erwarten, daß auch ätherartig verknüpfte Kettenmoleküle, wie sie in den bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Härtungsprodukten aus o-Kresoldialkohol vorliegen, in Gegenwart von Alkalien eine Veränderung erleiden.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurden jeweils 2 bis 3 g eines aus o-Kresoldialkohol bei 140° gewonnenen Harzes mit etwa 70 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge behandelt. Die Reaktionszeiten als auch die Tem-

⁹ K. Fries und K. Kann, Liebigs Ann. Chem. **353**, 350 (1907).

¹⁰ A. Zinke und E. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 541 (1941).

¹¹ A. Zinke, F. Hanus und E. Ziegler, J. prakt. Chem. **152**, 126 (1939).

peraturen wurden variiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das in Lösung befindliche Harz mit Kohlendioxyd gefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Durch neuerliche Molekulargewichtsbestimmungen, Viskositätsmessungen und Ermittlung des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte konnten die an diesen Produkten vor sich gegangenen Veränderungen studiert werden.

Das Durchschnittsmolekulargewicht des Ausgangsharzes betrug 882, der Bromwert des HBr-Verseifungsproduktes 50,24% (für das reine Dibromid errechnet sich der Wert von 54,38% Br) und das $K_m = 10,36 \times 10^{-4}$.

Aus Tabelle 3 sind die nach Behandeln des Harzes mit Natronlauge ermittelten Werte ersichtlich.

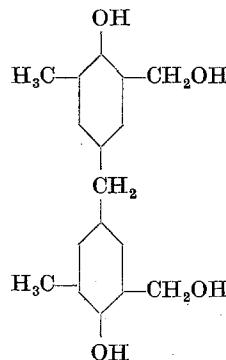


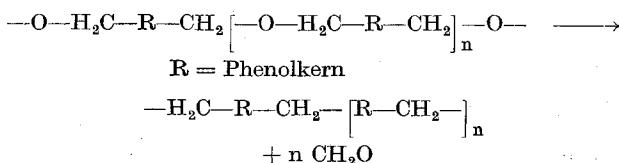
Tabelle 3.

| Reakt. Zeit in Stunden | Temperatur °C | Mol.-Gew. kryoskop. (i. Dioxan) | Mol.-Gew. Mittelwert | % Br der HBr-Verseifungsprod. |
|------------------------|---------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1 | 100° | 672 | 688 | 21,24 |
| 8 | 100° | 661 | 648 | 15,09 |
| 72 | 20° | 796 | 782 | 49,90 |

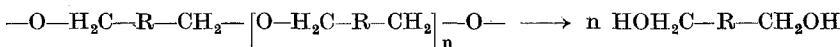
Durch einstündiges Kochen des Harzes in Natronlauge hat dieses tiefgreifende Veränderungen erlitten, was aus der Abnahme des Molekulargewichtes und besonders des Bromwertes der HBr-Verseifungsprodukte zu ersehen ist. Bei Ausdehnung der Reaktionszeit auf 8 Stunden tritt eine weitere geringfügige Verkleinerung beider Werte ein. Bei Zimmertemperatur hingegen vollziehen sich kaum welche Veränderungen, die Ätherkettenstruktur bleibt erhalten.

Somit kommen wir zu der Frage, welche Reaktionsfolge bei der Umwandlung einer Ätherbrücke in eine Methylenbrücke durchschritten wird und welcher Umstand eine Verminderung des Molekulargewichtes hervorruft?

Man könnte z. B. annehmen, daß solche Ätherbrücken infolge intermolekularer Formaldehydabspaltung in Methylenbrücken übergehen. Die Entbindung von Formaldehyd würde natürlich eine Verminderung des Molekulargewichtes bedingen.

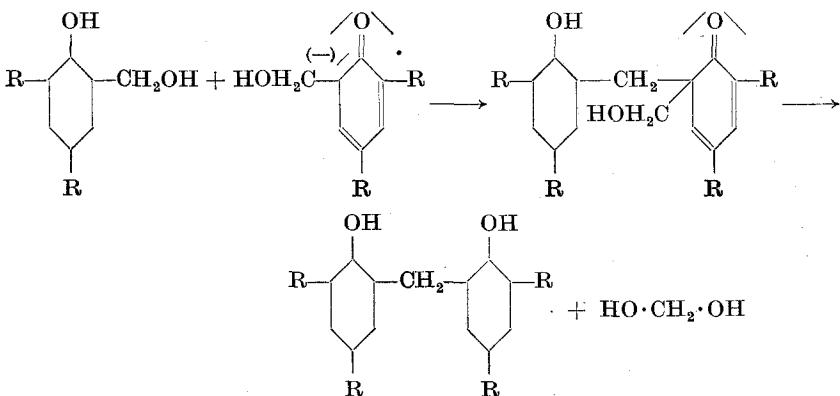


Eine andere Erscheinung, die eine solche grundlegende Änderung des Bauprinzips zur Folge hätte, wäre die Verseifbarkeit der Ätherketten durch Alkali zu dem Ausgangsalkohol.



An unserem Beispiel müßte demnach ein vollkommener Abbau zum o-Kresoldialkohol erfolgen und anschließend durch die katalytische Wirkung der Lauge ein Polykondensationsprozeß unter gleichzeitiger Entbindung von Formaldehyd und Wasser einsetzen. Es sei hier an den schon oben erwähnten 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol⁹ erinnert, der glatt unter diesen Bedingungen in das 2,2'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-diphenylmethan übergeht. Dasselbe trifft auch für den 4-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohol,¹² den Eugenotinalkohol,¹⁰ den 2-Oxy-3,5,6-trimethyl-benzylalkohol¹³ u. a. m. zu. Während bei Phenolmonoalkoholen die Reaktion mit der Entstehung eines Dioxydiphenylmethanderivates beendet ist, vermag sie vielleicht bei Dimethylophenolen unter Bildung von durch Methylenbrücken verknüpften Kettenmolekülen weiterzuschreiten.

E. Ziegler und *G. Zigeuner*¹⁴ schließen aus dem Verhalten der Phenolalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen, das im ursächlichen Zusammenhang mit ihrer Umwandlungsfähigkeit zu Dioxydiphenylmethanderivaten steht, auf folgenden Reaktionsablauf:



In diesem Zerfall der Ätherbrücken und nachfolgendem Polykondensationsprozeß kann ebenfalls die Änderung des Molekulargewichtes bestimmt sein.

Bemerkenswert ist, daß bei achtstündiger Einwirkung von Lauge auf das bei 140° gehärtete Produkt ein Harz entsteht, dem nach den viskosi-

¹² *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 2524 (1907).

¹³ *Th. Zinke* und *C. v. Hohorst*, Liebigs Ann. Chem. **353**, 362 (1907).

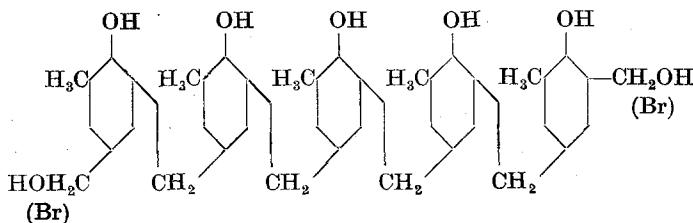
¹⁴ *Mh. Chem.* **79**, 42 (1948).

metrischen Bestimmungen ein Wert für $K_m = 8,0 \times 10^{-4}$ zukommt. Errechnet man nämlich aus der Kettengliederzahl⁴ des Grundbausteines den Wert für K_m für durch Methylenbrücken verknüpfte Ketten, so kommt man auf die Größe von $K_m = 8,4 \times 10^{-4}$.

Auf Grund der oben gemachten Annahme haben wir versucht, direkt aus o-Kresoldialkohol durch Behandeln mit Lauge zu solchen kettenförmig gebauten Umwandlungsprodukten zu gelangen. Es wurden 2,5 g o-Kresoldialkohol 8 Stunden mit 5%iger wäßriger Natronlauge gekocht und das anfallende Produkt untersucht.

Das Molekulargewicht stieg von 168 (Dialkohol) auf 739, der Bromwert hingegen sank von 54,38% (Dibromid) auf 20,94%. Die viskosimetrische Messung lieferte für K_m , bezogen auf durch CH_2 -Brücken verknüpfte Ketten, einen Wert von $6,4 \times 10^{-4}$.

Es scheint unwesentlich, ob von o-Kresoldialkohol oder von gehärteten Produkten, die Poly-(oxybenzyl)-ätherkettenstruktur aufweisen, ausgegangen wird, denn man bekommt in beiden Fällen Produkte, die ihrem chemischen und physikalischen Verhalten nach, wenn vielleicht nicht identisch, so doch sehr ähnlich sind. Interessant ist ferner, daß die Ermittlung der Molekulargewichte immer Werte um 700 gibt, unabhängig davon, wie groß oder klein das Molekulargewicht des Ausgangsmaterials sein mag. Diesem Durchschnittsmolekulargewicht entspräche eine Kette, bestehend aus etwa 5 bis 6 Grundbausteinen.



Diesem Fünferdialkohol käme ein Molekulargewicht von 648 zu, und für sein Dibromid (HBr-Verseifungsprodukt) errechnet sich ein Bromwert von 20,5% Br.

Scheinbar ist bei der Erreichung dieser Molekülgröße der weiteren Ausbildung von $-\text{CH}_2$ -Brücken infolge Reaktionsträgheit eine Grenze gesetzt.