

ORGANISCHE CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNGEN

HERAUSGEGEBEN VON

HELLMUT BREDERECK UND EUGEN MÜLLER

3

CHEMIE
DER
PHENOLHARZE

VON

DR. K. HULTZSCH

CHEMISCHE WERKE ALBERT
WIESBADEN-BIEBRICH



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

1950

ISBN 978-3-642-52685-5 ISBN 978-3-642-52684-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-52684-8

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT 1950 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG O.H.G. BERLIN, GÖTTINGEN AND HEIDELBERG 1950
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1950

Vorwort.

Ursprünglich wurde die „Chemie der Phenolharze“ als Abschlußbericht eigener wissenschaftlicher Forschungen für den internen Gebrauch der *Chemischen Werke Albert*, Wiesbaden-Biebrich, geschrieben. Damit konnte die nun bereits vier Jahrzehnte währende, intensive und erfolgreiche praktische Arbeit dieser Firma auf dem Phenolharzgebiet, wie sie in der Entwicklung und Einführung der modifizierten Phenolharze durch L. BEREND, A. AMANN und E. FONROBERT, sowie der kohlenwasserstofflöslichen plastifizierten Phenolharze durch A. GRETH besonders augenscheinlich wird, auch nach der wissenschaftlichen Seite untermauert und abgerundet werden. Durch das verständnisvolle Entgegenkommen der Chemischen Werke Albert konnten diese Forschungsergebnisse jetzt in erweiterter Form der Öffentlichkeit übergeben werden. Hierfür sei der Leitung der Chemischen Werke Albert auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

In der vorliegenden Form beschränkt sich das Buch indessen keineswegs auf die eingehende Darstellung und Deutung der zahlreichen experimentellen Befunde, durch welche die Chemie der Phenolharze vornehmlich in den vergangenen zehn Jahren eine beträchtliche Ausweitung erfahren hat. Es wurden vielmehr alle, darunter zum Teil sogar weit zurückreichende und dieses Gebiet manchmal nur indirekt betreffende Arbeiten ausgewertet und für eine umfassende Behandlung des Stoffes herangezogen. Wenngleich damit die theoretischen Grundlagen der Phenolharzchemie stark in den Vordergrund der Betrachtung gestellt wurden, so blieb nichts unversucht, die wichtige Brücke zwischen Theorie und Praxis zu schlagen, indem vor allem Herstellung und Aufbau sowie Anwendung und Verarbeitung der verschiedenen Phenolharzarten mit dem Chemismus ihrer Bildungsreaktionen in enge Beziehung gebracht wurden. Dadurch mag auch dem Praktiker der einschlägigen Industrien der Weg zu den nicht immer leicht erfaßbaren Vorstellungen der Phenolharzchemie geebnet werden.

Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Stuttgart, dem Mitherausgeber der Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen“, habe ich für die Durchsicht des Manuskripts und die mir erteilten wertvollen Hinweise vielmals zu danken. Weiter bin ich Herrn Doz. Dr. B. EISTERT, Ludwigshafen, für zahlreiche Anregungen und Ratschläge zu größtem

Dank verpflichtet. Schließlich soll dankbar anerkannt werden, daß eine Reihe von Freunden und Kollegen durch ihre rege Anteilnahme an meiner Arbeit, durch fruchtbare Diskussionen, Kritik und Ratschläge die Entwicklung meiner Ansichten wie auch die Abfassung des Manuskripts erheblich gefördert haben. Dies gilt besonders für Herrn Dr. E. SCHNEIDER, Wiesbaden, der mich auch beim Lesen der Korrekturen unterstützte.

Wiesbaden-Biebrich, Herbst 1949

KURT HULTZSCH.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	1
Historischer Rückblick auf die Entwicklung der Phenolharzchemie	3
Theoretische Grundlagen der Phenolharzchemie	11
I. Phenole	12
II. Phenolalkohole. Die Methylolgruppe	20
a) Bildung von Phenolalkoholen.	21
b) Eigenart und Reaktionen der Phenolalkohole	27
III. Dioxydibenzyläther und Oxybenzylalkyläther. Die Dimethylenätherbrücke und Alkoxyethylgruppen	36
a) Bildung von Dioxydibenzyl- und Oxybenzylalkyläthern	36
b) Reaktionen der Dioxydibenzyl- und Oxybenzylalkyläther	41
c) Die Rolle der Dimethylenätherbrücke und der Alkoxyethylgruppen für den Aufbau der Phenolharze	46
IV. Dioxydiphenylmethan-Verbindungen. Die Methylenbrücke und ähnliche Brückenbindungen	49
a) Entstehung der Methylenbrücke	50
b) Bildung von Alkyldenbrücken	56
c) Eigenschaften und Spaltung der Methylen- und Alkyldenbrücken	58
V. Chinonmethide	63
a) Eigenart der Chinonmethide	63
b) Bildung und Reaktionen der Chinonmethide	68
1. Anlagerung von Verbindungen mit acidem Wasserstoff	71
2. Oxydo-Reduktionsvorgänge	71
3. Anlagerung von ungesättigten Verbindungen	78
4. Polymerisationsreaktionen	81
VI. Oxybenzylamin-Verbindungen. Stickstoffhaltige Brückenbindungen und Endgruppen	87
a) Entstehung von stickstoffhaltigen Brückenbindungen und Endgruppen durch Mischkondensation von Phenolen, Aminen und Aldehyden	88
1. Allgemeine Reaktionsweise zwischen Aminen, Aldehyden und Phenolen	90
2. Die Umsetzung von Hexamethylentetramin mit Phenolen	93
b) Eigenschaften und Reaktionen der stickstoffhaltigen Brückenbindungen und Endgruppen.	97
VII. Brückenbindungen, Substituenten und Endgruppen als Bausteine der Phenolharze	100

Entstehung und Aufbau von Phenolharzen	106
A. Einteilung der Phenolharze	106
a) nach technologischen Eigenschaften	107
b) nach chemischen Gesichtspunkten	110
B. Bildung der Phenolharze	113
I. Nichthärtende Phenolharze (Novolake)	114
a) Bildung von Novolaken	114
b) Aufbau, Eigenschaften und Verwendung der Novolake	116
II. Härtbare Phenolharze	117
a) Bildung und Aufbau der eigenhärtenden Phenolharze (Resole)	118
1. Einfache Resole	120
2. Hochkondensierte Resole	121
3. Ammoniak-Resole	122
4. Resol-Sondergruppen	123
b) Indirekt härtende Phenolharze (Novolak-Hexamethylen- tetramin-Produkte u. a.)	125
III. Die Härtung von Phenolharzen	126
a) Grundbegriffe der Härtung	127
b) Die Hitzehärtung von Resolen	129
c) Die Säurehärtung von Resolen	136
d) Die indirekte Härtung von Phenolharzen (Härtung mittels Hexamethylenetetramin)	140
C. Verarbeitung und Aufbau von Phenolharzen	142
I. Allgemeines über den Aufbau von Phenolharzen	142
II. Anwendung, Verarbeitung und Aufbau technisch wichtiger Phenolharze	145
a) Gießharze	145
b) Phenol-Preßharze und Phenolharz-Preßmassen	146
c) Phenol-Lackharze	149
d) Phenol-Leimharze und sonstige Phenolharz-Anwendungen	153
III. Reaktionen zwischen Resolen und ungesättigten Naturstoffen	156
a) Naturharzmodifizierte Phenolharze	157
b) Über die sogenannte Ölreaktivität der Alkylphenolharze	161
Anhang. Beitrag zur Phenolharz-Analyse	166
1. Bestimmung von nichtgebundenem Phenol und unbesetzten Re- aktionsstellen in Phenolkernen	167
2. Bestimmung von ungebundenem Formaldehyd	167
3. Bestimmung der Hydroxylgruppen	167
4. Bestimmung anderer Gruppen und Brückenbindungen	169
5. Bestimmung der Reaktivität härtbarer Harze	170
6. Zur Wasserbestimmung in Resolen	171
7. Physikalische Methoden in der Phenolharz-Analyse	172
Literatur-Nachweis	173
Namenverzeichnis	184
Sachverzeichnis	189