Beitrag zur Kenntnis von Harnstoff-Formaldehyd- Kondensations- und Polymerisationsprodukten

Doctoral Thesis

Author(s):

Bois de Chesne, Edouard

Publication date:

1932

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088897>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. E T H : 718 B

Beitrag zur Kenntnis von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensations- und Polymerisationsprodukten

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Nr. 718 Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Dr. Edouard Bois de Chesne
aus Genf

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

DRESDEN und LEIPZIG 1932
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Zusammenfassung.

Zum Studium des Aufbaues der aus Harnstoff und Formaldehyd entstehenden, niedrig- und hochmolekularen Produkte wurden einzelne Vertreter derselben eingehend untersucht.

Als Anlagerungsprodukte werden deren zwei einfachste Vertreter, der Monomethylol- und der Dimethylolharnstoff, beschrieben.

Aus dem Dimethylolharnstoff entsteht im Vakuum oder beim langsamen Erhitzen eine hochpolymere Substanz vom Schmelzpunkt 255°.

Der Methylenharnstoff wird als ein hochpolymerer Körper aufgefaßt, dessen Bildung durch Aneinanderlagerung der Primärteilchen, unter Aufhebung der Doppelbindungen, erfolgt.

Bei der Herstellung des Kunstharzes Pollopas wird die Anschauung entwickelt, daß sich durch Einwirkung von Harnstoff auf Formaldehyd Kondensationsprodukte bilden, aus welchen durch Zusammentreten der Primärteilchen unter Betätigung der normalen chemischen Valenzkräfte (Polymerisation) Hochpolymere entstehen.

Die Kondensationsprodukte sind unbeständig und gehen spontan in die Polymerisationsprodukte, bis zur Endstufe, über. Die Polymerisation verläuft aber schneller durch Einwirkung von Katalysatoren (Wasserstoffionen) oder bei hoher Temperatur.

Chemisch können die Kondensations- und die Polymerisationsprodukte voneinander nicht getrennt werden.

Sowohl die Kondensation als die Polymerisation führt nicht zu einheitlichen Körpern, sondern zu komplizierten Gemischen.

Die Kondensations- und anfänglichen Polymerisationsprodukte unterscheiden sich nur ungenügend voneinander (Viskosität und Löslichkeit), um einen Beweis aufstellen zu können, ob chemisch verschiedene Individuen oder zufällige Assoziationen vorliegen.

Molekulargewichtsbestimmungen können bei Kondensations- und Polymerisationsprodukten mit den bisher bekannten Methoden nicht durchgeführt werden.

Aus dem kolloidchemischen und physikalischen Verhalten der Kondensationsprodukte geht hervor, daß dieselben elektronegative, wasserlösliche Micellkolloide darstellen, welche in kolloidaler Lösung hochsolvatisiert sind.

Bei der Kondensation konnten als Zwischenprodukte der Dimethylol-, der Methylenharnstoff und ein Körper unbekannter Konstitution isoliert werden.

Durch oxydativen Abbau der Endprodukte konnte ein Peroxyd bekannter Konstitution erhalten werden.

Alkalische Spaltung und Hochvakuumdestillation lieferten als Zersetzungsprodukt Methylamin.

Röntgenphotographische Untersuchungen zeigten, daß die Struktur der Endprodukte amorph ist.

Auf Grund dieser Eigenschaften und der isolierten Zwischen- und Abbauprodukte wird für die aus Harnstoff und Formaldehyd entstehenden Hochpolymeren eine eindimensionale (fadenförmige) Strukturformel von unbekanntem durchschnittlichen Molekulargewicht vorgeschlagen.