



Doctoral Thesis

## Untersuchungen über die Kalthärtung von Phenolformaldehydharzen und ihre Verwendung als Sandkernbindemittel

**Author(s):**

Henzi, Peter

**Publication Date:**

1953

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000105036> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2144

**Untersuchungen über die  
Kalthärtung von Phenolformal-  
dehydharzen und ihre Verwendung  
als Sandkernbindemittel**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

**PROMOTIONSARBEIT**

VORGELEGT VON

**Peter Henzi**

Dipl. Ingenieur-Chemiker  
von Bern

Referent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

Korreferent: Herr P. D. Dr. F. Held

Zürich 1953

Offsetdruck: Schmidberger & Müller, Kilchberg-Zeh.

## VI. Zusammenfassung

1. Eine orientierende Untersuchung über die Verwendbarkeit von Phenolharzen als kalthärtende Sandkernbindemittel ergab, dass hierbei die Art des Sandes, der sauren Härtungsmittel und des Resols eine entscheidende Rolle spielen, wobei als Grundlage für alles weitere vor allem die Kalthärtung der Resole eine genauere Untersuchung verlangte.
2. Die Prüfung der Abhängigkeit der kalthärtenden Eigenschaften eines Resols von dessen chemischer Zusammensetzung, d.h. seinem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd, führte zur Feststellung, dass sich formaldehydarme und formaldehydreiche Resole in der die Säurehärtung begleitenden Wärmeentwicklung beträchtlich unterscheiden, und zwar in der Weise, dass die Wärmeentwicklung mit zunehmendem Formaldehydgehalt der Resole abnimmt.
3. Um den Kondensationsgrad der Resole näher zu kennzeichnen, wurde die Menge des bei der Kondensation entstehenden Reaktionswassers bestimmt, hierzu zunächst die in der Literatur angegebenen Methoden der Wasserbestimmung kritisch überprüft und sämtliche bisher veröffentlichten Bestimmungsmethoden als nicht hinreichend erkannt, während sich die von mehreren Autoren verworfene Methode einer Titration mit "Karl Fischer Reagens" auf Grund unserer Versuche als einzige, genügend zuverlässige Bestimmungsmethode erwies. Zugleich wird damit die Theorie über gebundenes und ungebundenes Wasser in Phenolharzen von F. Feith widerlegt.
4. Versuche mit Resolen gleichen Kondensationsgrades ergaben, dass hochformaldehydhaltige Resole gegenüber formaldehydarmen einerseits bedeutend höhere Viskosität besitzen, andererseits die an ihnen bei der Säurehärtung gefundene, geringere Wärmeentwicklung tatsächlich für diese Resole charakteristisch ist und nicht durch eine Verschiedenheit des Kondensationsgrades bestimmt wird. Während bei Härtung unter Selbsterwärmung die formaldehydarmen Resole unter Aufschäumen sehr rasch in den

festen Zustand übergehen, bleiben die formaldehydreichen Resole bedeutend länger plastisch. Isotherme Säurehärtung bei 20°C führt zwar zu gleicher Abstufung der Wärmeentwicklung, dagegen ist jedoch unter diesen Bedingungen die Härtungsgeschwindigkeit der formaldehydreichen Resole eher grösser als jene der formaldehydarmeren.

5. Ein Versuch, mittels Infrarotspektren über die Konstitution der Phenolharze und die Mechanismen ihrer Kondensationsreaktionen Aufschluss zu erhalten, konnte eine Reihe für die Resolzustände bekannter Tatsachen bestätigen und ferner für säuregehärtete Resite nachweisen, dass formaldehydarmer Resite als Bindungsprinzip zwischen den Phenolkernen nahezu vollständig Methylenbrücken enthalten, bei formaldehydreichen Resiten in kaltgehärtetem Zustand dagegen Dimethylenätherbrücken in wesentlicher Zahl bestehen müssen. Ebenso konnte im Infrarotspektrum die Aufspaltung der Methylenätherbrücke bei höheren Temperaturen verfolgt werden. Sodann wurden in mit Salzsäure gehärteten Resiten mit grosser Wahrscheinlichkeit Chlormethylphenole nachgewiesen.
6. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse liessen sich die Kondensationsvorgänge in der Weise als Gleichgewichtsreaktionen formulieren, dass diese den verschiedenen Verlauf der Säurehärtung formaldehydreicher und formaldehydarmer Resole zu erklären gestatten.
7. Gleichzeitig führten Versuche über die Kalthärtbarkeit verschiedenen zusammengesetzter Resole zu ersten Hinweisen über die Zusammensetzung, welche Resolen zu geben ist, damit sie erfolgreich als kalthärtende Kernbinder verwandt werden können.