

# Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 1—8

Aufsatzteil

6. Januar 1914

## Einiges über Kunststoffe.

Von Dr. GUSTAV BONWITT, Berlin.

Aus dem Vortrag, gehalten auf der Versammlung des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen des Vereins deutscher Chemiker zu Essen am 16. Mai 1913.

(Eingeg. 25./11. 1913.)

M. H.! Zunächst danke ich dem Vorstande für seine lebenswürdige Aufforderung, meinen vor dem Märkischen Bezirksverein in Berlin<sup>1)</sup> gehaltenen Vortrag hier zu wiederholen.

Ich habe meinen Berliner Vortrag noch insofern ergänzt, als ich Kunststoffe aus Casein, sowie solche aus Acetylcellulose mit in den Rahmen meiner heutigen Ausführungen zu ziehen gedenke. Größere Experimente kann ich hier leider nicht ausführen, dazu bedürfte es längerer Vorbereitungen, doch glaube ich statt dessen Ihnen durch die hier ausgestellten zahlreichen Muster der Roh-, Halb- und Fertigfabrikate der in Frage kommenden Stoffe genügend Ersatz geboten zu haben.

Was ich Ihnen mitteile, können selbstverständlich keine Fabrikationsgeheimnisse sein, sondern ich beabsichtige nur, Sie über die Rohstoffe dieser Industrie, über ihre Verarbeitung, sowie ihre Verwendung allgemein zu orientieren.

Es handelt sich hierbei um Stoffe, die einen billigen Ersatz von Naturprodukten darstellen. Als idealer Ersatzstoff für Horn, Elfenbein, Schildpatt, Meerscham und dgl. mehr kommt Celluloid in Frage, welches bereits im Jahre 1868 von den Brüdern Hyatt erfunden und fabriziert wurde. Dieser Ersatzstoff hat aber die große Unannehmlichkeit, sehr feuergefährlich zu sein. Wie weit ihm auch Explosionsgefahr innewohnt, darüber ist man sich in Fachkreisen noch streitig. Keinesfalls besitzt Celluloid Neigung zu Explosionen, wenn zu seiner Herstellung stabile Nitrocellulose verwandt worden ist.

Schon frühzeitig sah man sich deshalb nach anderen Ersatzstoffen um, welche diese unangenehme Eigenschaft nicht besaßen. Es wurde hierfür vieles vorgeschlagen und untersucht, aber nur ein Stoff scheint berufen zu sein, einen vollwertigen Ersatz des Celluloids zu bringen, und das ist die Komposition, in der Nitrocellulose durch Acetylcellulose ersetzt ist.

Alle anderen hier ausgestellten Stoffe sind keine vollwertigen Ersatzstoffe des Celluloids. Einmal sind sie hygroskopisch, wie z. B. die aus Casein, Viscose oder Formylcellulose hergestellten, andererseits fehlt ihnen die Plastizität in der Wärme, die wesentlichste Eigenschaft des Celluloids, durch welche seine Verarbeitungsmöglichkeiten gegeben sind. Trotzdem sind die hier zu besprechenden Ersatzprodukte für gewisse Zwecke ohne Zweifel dem Celluloid ebenbürtig bzw. überlegen.

Der Weg, der hier vom Forschergeiste und von der Industrie gegangen ist, war ein dornenvoller und voll gepflastert mit Enttäuschungen.

Wenn ich Ihnen mitteile, daß z. B. an den Stoffen, welche aus Viscose und Acetylcellulose hergestellt werden, bereits seit etwa zweieinhalb Dezennien aufs intensivste gearbeitet wird, und wenn ich Ihnen weiter sage, daß an den Versuchen, aus diesem Material die hier ausgelegten Produkte herzustellen, bereits viele Millionen geopfert worden sind, und wenn ich Ihnen weiter mitteile, daß nicht die unfähigsten Chemiker und auch nicht die unfähigsten Kaufleute und schließlich nicht die kleinsten Kapitalisten an diesem Problem gearbeitet haben, dann werden Sie begreifen, wie schwer der Weg war, der hier beschritten wurde, bis er zu den Produkten führte, wie ich sie heute hier vorlegen kann.

So erkannten bereits im Jahre 1887 die Erfinder der Viscose und der ersten praktisch brauchbaren Acetylcellulose Cross, Bevan, Beadle und Weber, die Eigenschaften ihrer Fabrikate, und mit Rücksicht auf diese Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten kaufte der Fürst von Donnersmark ihre Patentrechte. Aber erst in jüngster Zeit ist diese Industrie nach Opferung vieler intensiver Arbeit und vieler Millionen zu der Vervollkommenheit gelangt, wie die Muster es zeigen. Weniger waren hier große prinzipielle Fragen zu lösen, als vielmehr kleinere Details auf chemischem (kolloidchemischem), wie nicht zuletzt maschinellen Gebiete (Apparate) auszuarbeiten.

Was im einzelnen die verschiedenen Ihnen zu erläutern den Kunststoffe anbelangt, so unterscheiden sie sich in der Hauptsache darin, daß diejenigen aus Viscose, Formylcellulose und Acetylcellulose als Ausgangsmaterial gemeinsam die Cellulose haben, während der andere, wie schon der Name sagt, einen anderen Rohstoff zu seiner Herstellung bedarf. Aber auch in physikalischer Hinsicht unterscheiden sie sich hauptsächlich dadurch, daß nur die Produkte aus Acetylcellulose durchaus wasserbeständig sind, während die anderen einen verhältnismäßig großen Prozentsatz Wasser aufnehmen. Und noch weiter. Wenn Sie als gemeinsamen Vergleich dasjenige Produkt wählen, welches wohl am meisten zur Herstellung von Kunststoffen benutzt wird, nämlich das Celluloid, so unterscheiden sich die hier zur Besprechung stehenden Stoffe dadurch, daß nur ein einziger dieser Körper einen vollwertigen Ersatz dieses fast idealen Kunststoffes aushält, nämlich die Acetylcellulose, welche aber die unangenehme Eigenschaft des Celluloids nicht besitzt, nämlich seine große Feuergefährlichkeit. Und ich glaube, nicht zu weit zu gehen, wenn ich behaupte, daß die Acetylcellulose berufen ist, in absehbarer Zeit, die Nitrocellulose aus der Celluloidindustrie zu verdrängen und sie auf ihr ursprüngliches Gebiet, nämlich das der Explosivstoffe, zurückzuführen.

### Celluloidartige Massen aus Acetylcellulose.

Zu ihrer Herstellung benutzt man Acetylcellulose<sup>2)</sup>, an Stelle der Nitrocellulose im Verfahren der Celluloidfabrikation.

Diese Stoffe finden Verwendung zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, wie auch von Lacken, und besonders von Filmen. Allen diesen Produkten ist das Fehlen jeglicher Explosionsgefahr eigen; auch brennen sie nur bei Anwesenheit einer Flamme.

Für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen, welche u. a. nach dem Verfahren Eichengrüns von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. in Deutschland hergestellt werden — und von der auch der größte Teil der hier ausgebreiteten Muster stammt —, ist zu bemerken, daß ihrer Einführung augenblicklich nur noch ihr etwas hoher Preis im Wege steht, daß aber auch dieser Übelstand in absehbarer Zeit mit Rücksicht auf verbesserte Verfahren bei ihrer Herstellung behoben wird.

Anders ist es bei der Fabrikation von Kinofilmen. Hierbei spielt der Preis keine so große Rolle, da auch solche Filme aus Celluloid einen sehr hohen Gestehungspreis verursachen. Hierfür ist ein geeignetes Lösungsmittel Hauptbedingung, und als bestes hat sich bisher Tetrachloräthan erwiesen, welches von der Internationalen Celluloseestergesellschaft in Sydowsaue bei Stettin für diese Zwecke benutzt wird.

Auch für die Herstellung von Lacken, besonders zum Imprägnieren von Flugzeugtragflächen, welche unter dem

<sup>2)</sup> Über ihre Herstellung vgl. den betreffenden Abschnitt in: „Bonwitt, Das Celluloid. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin.“

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 26, I, 89 (1913).

Namen Cellagollack, Acetollack und Cellon im Handel sind und bereits überall angewandt werden, eignen sich diese Lösungen in hervorragendem Maße, zumal wenn sie mit einem nicht brennbaren Lösungsmittel, wie es eben Tetrachloräthan ist, hergestellt werden. Die hiermit imprägnierten Flugzeugtragflächen sind gegen Maschinenöl, Benzin und andere Betriebsmittel der Luftfahrzeuge durchaus indifferent. Auch besitzen die so hergestellten Flächen den weiteren Vorteil, der Luft nur geringen Widerstand zu bieten.

Als besonderer Vorzug ist noch zu berücksichtigen, daß derartige Überzüge durch mehrmaliges Imprägnieren am besten so hergestellt werden, daß man als zuletzt aufzutragenden Überzug einen solchen wählt, welcher aus nicht acet unlöslicher Acetylcellulose besteht, wodurch eine absolute Wasserfestigkeit erzielt wird.

### Gallalith.

Von den Ersatzstoffen, welche als Rohstoff Casein verwenden, ist Gallalith der wichtigste, welcher von der Internationalen Gallalithgesellschaft Hoff & Co. in Harburg hergestellt wird.

Dieser Körper hat, wie das Celluloid, einer Zufallserfindung des Inhabers der Hannoverschen Geschäftsbüchereifabrik Edler & Kriche, Herrn Kriche, seine Existenz zu verdanken.

Zu seiner Herstellung verwendet man ein besonders reines Casein, welches aus reiner, süßer Magermilch, die durch Zentrifugieren vollkommen entfettet ist, gewonnen wird. Die Ausfällung darf nicht durch Säuren, sondern muß durch Lab erfolgen, da Säuren das Casein zur Gallalithfabrikation unbrauchbar machen. Auch darf das Casein vor seiner Trocknung nicht in Fäulnis übergehen.

Der Quark, wie das ausgefällte Casein in der Molkerei gewöhnlich genannt wird, wird nach Abtropfenlassen in staubfreien Räumen gut getrocknet und erscheint nach seiner Trocknung als hellgelbe, bernsteinartige, körnige Masse, deren einzelne Körner 8–12 mm dick sind. Zur weiteren Verarbeitung wird es in Riffelwalzmühlen vorgebrochen und dann auf Porzellanwalzmühlen zu griesigem Mehl gemahlen. Dieses Mehl wird dann mit einer bestimmten Menge Flüssigkeit angefeuchtet und muß innerhalb 12 Stunden verarbeitet werden, da es sonst fault.

Hier wird auch gleich die gewünschte Farbe in gelöstem Zustande zugesetzt, welche möglichst lichtecht sein muß und durch das später folgende Härtebad nicht angegriffen werden darf.

Die Mengen des zuzusetzenden Farbstoffes müssen durch Vorversuche festgestellt werden, da das Material beim Trocknen schrumpft. Das angefeuchtete Mehl wird nun zwischen Stahlschnecken zu einer plastischen Masse gewalzt, und diese Masse unter starkem hydraulischen Druck in angewärmte Pressen gebracht.

Die aus den Pressen gelangende Masse wird in Härtebädern mittels wässriger Formaldehyds gehärtet.

Hierbei ist auf die Konzentration des Härtebades genau Obacht zu geben, da sich diese hauptsächlich durch Auscheiden von Paraformaldehyd rasch verändert. Zur Vermeidung dieses Übelstandes läßt man die Flüssigkeit kontinuierlich zirkulieren.

Die Härteräume müssen hoch und luftig eingerichtet sein, mäßig erhitzt werden können und eine gute Ventilation besitzen.

Die Flüssigkeit muß von allen Seiten an die Gegenstände gelangen können. Die Härtedauer ist abhängig von der Stärke der zu härtenden Gegenstände und schwankt zwischen 2 bis 30 Wochen.

Nach beendetem Härteprozeß wird im Wärmeluftstrom getrocknet; auch die Trockendauer ist von der Dicke der Stücke abhängig.

Das Härten gibt dem Gallalith ein Aussehen und eine Festigkeit, welche dem Naturhorn sehr ähnlich ist, allerdings fehlen ihm die charakteristischen Schichtungen dieses Materials.

Seine außerordentliche Sprödigkeit ist durch das Härten geschwunden.

Gallalith dient als Ersatz für Horn, Hartgummi, Schildpatt, Elfenbein usw. und wird für diese Zwecke in den ver-

schiedensten Industrien benutzt. Es ist ein guter elektrischer Isolator, Platten von 2 mm Dicke isolieren Strom von 16 000 Volt. Das spez. Gewicht ist 1,317 bis 1,35 (Celluloid 1,34 bis 1,40). Seine Härte ist etwa 2,5 (Celluloid 2). Es ist unempfindlich gegen Öl, Alkohol, Äther, Benzin und Säuren. Alkalische Lösungen bringen es zum Quellen; sein größter Übelstand ist aber der, daß es außerordentlich hygroskopisch und nicht wasserbeständig ist. So nimmt es etwa 30% seines Gewichtes an Wasser in 12 Tagen auf, außerdem ist es im Gegensatz zu Celluloid ein wenig elastischer Körper, der schon bei geringer Biegung bricht. Es läßt sich auch wegen seiner großen Neigung zum Abblättern nicht so gut wie Celluloid bearbeiten, so daß Blätter unter 2 mm Dicke nicht hergestellt werden können. Dennoch hat es ein großes Anwendungs- und Absatzgebiet erlangt, so daß die Internationale Gallalithgesellschaft Hoff & Co. in Harburg, von der auch viele der hier ausgelegten Muster stammen, kaum den Nachfragen gerecht werden kann.

Seine Hauptabsatzgebiete findet es in dem Drechslergewerbe (Gablitz), der Knopf- und Kamminindustrie und als Klaviertasten, hier hauptsächlich wegen seiner weißen Farbe und seines niedrigeren Anschaffungspreises als Elfenbein, welches letzteres nach und nach auch gelb wird. Durch schlechte ungünstige Zollverhältnisse kann Gallalith mit gewöhnlichem Steinnus nicht konkurrieren. Der Eingangszoll für Casein beträgt 10–6 M, wohingegen Steinnus zollfrei ist. [A. 255.]

## Einiges über Naphthensäure und naphthensaures Natrium.

Von Dr. J. DAVIDSOHN, Berlin.

Aus dem Lehrinstitut für die Seifenindustrie.

(Eingeg. 21./11. 1913.)

In Anbetracht der ausgedehnten Anwendung der Naphthensäure hauptsächlich als „Naphthenseife“ oder „Seifensurrogat“ speziell in Rußland, wo sie in den Seifenfabriken in großen Mengen verwendet wird, war es von Interesse, zu prüfen, welche Bedeutung diesem Produkt, das auch in Deutschland Verwendung findet, als Waschmittel zukommt.

Betrachtet man die Konstanten der Naphthensäure, so fällt auf, daß ihr mittleres Molekulargewicht mit dem der Cocosölfettsäure bzw. Palmkernölfettsäure fast zusammenfällt. Analog diesen Fettsäuren ist ein Teil der Naphthensäuren mit Wasserdampf flüchtig. Die von mir durch Destillation mit Wasserdampf seinerzeit<sup>1)</sup> erhaltenen flüchtigen Naphthensäuren habe ich untersucht und das mittlere Molekulargewicht zu 213,7 festgestellt, entsprechend der Säurezahl (Neutralisationszahl) von 262. Ferner enthalten die Naphthensäuren ebenso wie die Säuren der Palmfette (Cocos- und Palmkernöl) nur wenig ungesättigte Säuren, was sich durch die kleine Jodzahl dokumentiert.

Da Cocos- oder Palmkernölseife bekanntlich gegen Kochsalz im Vergleich zu allen anderen Natronseifen sehr wenig empfindlich sind, und zum Aussalzen dieser Seifen daher viel mehr Kochsalz verwendet wird als zu einer Seife, die aus „Kernfetten“ hergestellt wird, so lag der Gedanke nahe, zu prüfen, wie sich in dieser Beziehung die Naphthenseife verhält.

Es wurde zunächst ganz reine Cocosölfettsäure gewonnen, mit alkoholischer Natronlauge titriert und das Ganze auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Die trockene Seife wurde in so viel Wasser gelöst, daß eine 10prozentige Lösung erhalten wurde. Zu dieser Lösung wurde in der Wärme (75–80°) unter Umrühren so lange gesättigte Kochsalzlösung sukzessive zugesetzt, bis ein deutlich ausgesprochenes Aussalzen eintrat, und die klare Unterlauge auf weiteres Zugabe von Kochsalz sich nicht mehr trübte. Aus der zugesetzten Menge Salzlösung, deren Prozentgehalt vorher genau bestimmt wurde, konnte die Konzentration der Lösung, in der die Cocosseife sich ausschied, ermittelt werden; diese war 13,1%.

<sup>1)</sup> Seifensiederztg., Augsburg 1909, 1553.