

Zur Technologie der Cellulosederivate (Auszug¹⁾).(Vergleichende Übersicht über Herstellung, Eigenschaften und Weiterverarbeitung der Celluloseester und Celluloseäther²⁾.

Von Dipl.-Ing. K. MIENES und Dr. G. von FRANK, Berlin.

(Eingeg. 8. Juli 1933.)

Obwohl die Celluloseester und -äther in der Literatur ausführlich beschrieben sind, vermißt man häufig Angaben über diejenigen Eigentümlichkeiten, deren Kenntnis für eine zweckentsprechende Weiterverarbeitung unerlässlich ist. Im Nachstehenden wird der Versuch unternommen, die technisch wichtigen Eigenschaften der Celluloseester und -äther systematisch zu vergleichen.

Die gegenwärtigen Handelspreise der Cellulosederivate, die in der Reihenfolge Nitrocellulose, Acetylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose steigen, entsprechen den Gestehungskosten auf Grund des direkten Chemikalienverbrauches nur teilweise. Ausschlaggebend sind die Apparaturfrage und die mit der Regeneration der überschüssigen Veresterungs- und Verätherungsflüssigkeiten verbundenen Kosten. Die Vorzugsstellung der Nitrocellulose beruht auf der Möglichkeit, die Umsetzung unter Erhaltung der Faserstruktur vorzunehmen, aber auch die Äthylcellulose sollte gegenüber Acetat billiger sein, da sich ihre Aufbereitung nach der Verätherung besonders einfach gestaltet. Von großer Bedeutung ist ferner, daß sich bei den einzelnen Cellulosederivaten eine Regulierung des Veresterungs- oder Verätherungsgrades, der Viskosität und der Stabilität verschieden einfach ausführen läßt.

Bei Beurteilung der technisch wichtigen Eigenschaften der Celluloseester und -äther ist besonders den verschiedenen Verbesserungsmöglichkeiten durch Zusatz anderer Komponenten Rechnung zu tragen. Zu den veränderungsfähigen Eigenschaften gehören insbesondere Brennbarkeit, Wasserfestigkeit und mechanische Eigenschaften, teilweise auch Schmelzpunkt und Stabilität; dagegen treten chemische Widerstandsfähigkeit, Klarheit und Durchsichtigkeit und das Verhalten gegen Lösungsmittel auch in den technisch verwendeten Zusammensetzungen meist unverändert in Erscheinung.

Die in Tabelle I angeführten Vergleichszahlen veranschaulichen die allgemeinen Unterschiede im physikalischen und chemischen Verhalten der verschiedenen handelsüblichen Cellulosederivate, wobei 1 den Höchstwert bezeichnet und steigende Ziffern der Verminderung der Eigenschaft gegenüber dem Höchstwert entsprechen.

Wie ersichtlich, sind in bezug auf Durchsichtigkeit und Eigenfärbung der Schichten die Ester den Äthern überlegen, wobei wiederum die Nitrocellulose eine Vorzugsstellung einnimmt. Versuche, die Brennbarkeit von Nitrocelluloseschichten aufzuheben, waren nur bei celluloidartigen pigmentierten Massen durch Zusatz von Calciumsulfat (Trolitverfahren) erfolgreich; Pigmente und Metallpulver bewirken bei den an sich nur wenig

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins deutscher Chemiker“ Nr. 5 und ist zu beziehen vom Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. Vorausbestellung bis zum 7. 10. 33 zum Sonderpreis von RM. 1,45 statt RM. 1,80. Bestellschein im Anzeigenteil.

²⁾ In vorliegender Arbeit wurden unter anderem technische Erfahrungen verwertet, die der eine von uns (K. Mienes) bei seiner Tätigkeit in der Firma Cellon-Werke G. m. b. H. gewonnen hat. Für die Erlaubnis zur Veröffentlichung sind die Verfasser genannter Firma zu Dank verpflichtet.

brennbaren anderen Cellulosederivaten bemerkenswerterweise eine erhebliche Steigerung der Brennbarkeit. Die Widerstandsfähigkeit der Cellulosederivate gegen Hitze-degradation, die man gewöhnlich als Stabilität bezeichnet, ist der Widerstandsfähigkeit bei der praktischen Dauerbeanspruchung (Alterung) nicht immer symbat, da bei letzterer neben den atmosphärischen Einflüssen die zerstörende Wirkung kurzwelliger Lichtstrahlen im Vordergrund steht. In bezug auf die Lichtbeständigkeit ver-

Tabelle 1.

Eigenschaften	Cellulosederivate			
	Acetyl-cellulose	Nitro-cellulose	Äthyl-cellulose	Benzyl-cellulose
Chemische Widerstandsfähigkeit	2	2	1	1
Durchsichtigkeit	2	1	4	3
Brennbarkeit	1	3	2	2
Hitzebeständigkeit	1	4	2	3
Lichtbeständigkeit	2	3	1	4
Wasserfestigkeit	2	1	3	1
Zugfestigkeit	2	1	3	3
Elastizität	2	1	3	4
Dehnung (Gesamtedehnung)	4	3	2	1
Löslichkeit ³⁾	4	2	1	3

halten sich Äthyl- und Acetylcellulose günstiger als Nitro- und Benzylcellulose; die Beständigkeit dieser Cellulosederivate kann aber durch Zusatzstoffe weitgehend verbessert werden.

Bei der Beurteilung der Wasserfestigkeit von Cellulosederivaten ist zu berücksichtigen, daß die Durchlässigkeit für flüssiges Wasser durchaus nicht immer auch derjenigen für Wasserdampf und umgekehrt entspricht. Geringe Dampfdurchlässigkeit ist vor allem bei den zur elektrischen Isolation dienenden Lack-schichten und plastischen Massen sowie für die Folien-industrie (Verpackungsmaterial) erforderlich. Für die Herstellung wasserfester Produkte sind Nitro- und Benzylcellulose besonders geeignet, da sie nicht nur selbst hydrophob sind, sondern sich auch vorzüglich mit Stoffen kombinieren lassen, die ihrerseits die Wasserfestigkeit günstig beeinflussen; sie lassen sich daher auch vorteilhaft zur Herstellung wasserdampffester Überzüge auf Cellulosehydratfolien verwenden.

Das Verhalten der Cellulosederivate gegen Lösungsmittel ist bei der Verarbeitung in erster Linie maßgebend. Während die mehrere Molekülgruppen enthaltenden so genannten Zweitypenlösungsmittel ein ziemlich umfassendes Lösungsvermögen für sämtliche Cellulosederivate besitzen, machen sich bei den einfachen Lösungsmitteln charakteristische Unterschiede bemerkbar. So sind in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen nur die Celluloseäther löslich, in den niederen Alkoholen die Äthylcellulose und einige Nitrowollen mit niedrigem N-Gehalt. Die Verarbeitung der Cellulosederivate ist an bestimmte Viskositätsgrade ihrer Lösungen ge-

³⁾ Verhalten gegenüber verschiedenartigen Lösungsmitteltypen.

bunden. In der Lackindustrie werden aus wirtschaftlichen Gründen Lösungsmittel bevorzugt, die niedrig viskose Lösungen liefern; in der Film- und Folienindustrie ist hohe Viskosität erwünscht; bei der Herstellung von plastischen Massen darf die Zähigkeit der Masse über ein bestimmtes, durch die Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Apparaturen begrenztes Maß nicht hinausgehen.

Die mechanische Beanspruchung bei aus Cellulosederivaten hergestellten Produkten, wie Lackschichten oder Folien, erfordert teils Härte und Elastizität, teils Knitter- und Einreißfestigkeit; maximal gilt dies für den Kinematographenfilm. In bezug auf Reißfestigkeit steht die Nitrocellulose an der Spitze, es folgen Acetylcellulose, Äthyl- und Benzylcellulose, während bezgl. der Dehnung fast die umgekehrte Reihenfolge gilt. Plastifizierungsmittel bewirken im allgemeinen eine Steigerung der plastischen Dehnung bei gleichzeitiger Abnahme der Festigkeit. Der Fall, daß durch ein Plastifizierungsmittel bei gesteigerter Gesamtdehnung die reversible Dehnung erhöht wird, ist leider höchst selten.

Bei der Auswahl der Cellulosederivate für bestimmte Verwendungszwecke sind nicht nur die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte in Betracht zu ziehen, sondern auch die Anforderungen des Verarbeitungsprozesses. Die Verarbeitung der Cellulosederivate auf Lacke erfordert z. B. das Vorhandensein einer ausreichenden Skala geeigneter Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Während niedrigsiedende Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische für sämtliche Cellulosederivate in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, fehlen in der mittelhochsiedenden, für den „Verlauf“ der Lackschicht so wesentlichen Lösungsmittelgruppe stabile und billige, physiologisch nicht wirksame Lösungsmittel für Acetylcellulose eigentlich vollkommen. Erst in der Kategorie der hochsiedenden Lösungsmittel finden sich auch für Acetylcellulose wieder einige praktisch brauchbare. Auch bezüglich der Verwendungsmöglichkeit billiger Verschnittmittel schneiden Nitrocellulose und die Celluloseäther günstiger ab als das Acetat. Die Verarbeitbarkeit der Ester und Äther nach dem Tauch-, Spritz- oder Streichverfahren wird durch diese Verhältnisse weitgehend beeinflußt. Bei der Herstellung von photographischen Filmen und Folien bereitet die Wahl und Zusammensetzung der Lösungsmittel im allgemeinen keine Schwierigkeiten. In der Kombinationsfähigkeit mit Plastifizierungsmitteln und Harzen ist die Nitrocellulose den Celluloseäthern und der Acetylcellulose überlegen; den an plastifizierte Cellulosederivate zu stellenden mechanischen Anforderungen wird man im allgemeinen durch Verwendung von Mischungen gelatinierender und nichtgelatinierender Plastifizierungsmittel am besten gerecht.

Neben allgemeinen, den Celluloseestern vorbehalteten Anwendungsgebieten (vgl. Tabelle 2) seien hier einige Spezialgebiete für Celluloseätherlacke genannt. Sie eignen sich zur Herstellung von Mattlacken, von alkali- und säurefesten Überzügen, von hitzebeständigen Heizkörperlacken und Glühlampentauchlacken und wegen ihres guten Imprägniervermögens für Gewebe zur wasserfesten Stoffimprägnierung.

Für die Fabrikation celluloidartiger plastischer Massen sind unter den Cellulosederivaten lediglich die Ester (Nitro- und Acetylcellulose) brauchbar, da sich diese durch größere Klarheit, Festigkeit und Elastizität auszeichnen. Ein Unterschied in der Fabrikation von Celluloid und Cellon besteht nur insofern, als im letzteren Falle an Stelle der alkoholischen Campherlösung ein mit Campherersatzmitteln versetztes Benzol-Alkohol-Gemisch tritt und bei höheren Temperaturen gearbeitet wird. Dort, wo geringfügige Trübungen und Färbungen von geringerem Einfluß sind, also bei pigmentierten, für die Herstellung von Formstücken dienenden Massen, lassen sich Celluloseäther verwenden. Allerdings beherrschen auch auf diesem Gebiete gegenwärtig noch Nitrocellulose und Acetylcellulose das Feld, was in erster Linie ihrer Verarbeitungsmöglichkeit nach dem lösungsmittelaren Trolitverfahren zuzuschreiben ist. Gute Aussichten besitzen die Celluloseäther zur Herstellung relativ wärmebeständiger Formstücke, da der für die Verarbeitung der Preß- und Spritzpulver sonst erforderliche erhebliche Plastifizierungsmittelzusatz hier ganz vermieden oder doch gering gehalten werden kann.

Für einige wichtige Anwendungsgebiete gibt nachstehende Tabelle die in der Praxis meist verwendeten Cellulosederivate an.

Tabelle 2*).

Anwendungsgebiete**)	Cellulosederivate			
	Acetyl-cellulose	Nitro-cellulose	Äthyl-cellulose	Benzyl-cellulose
L a c k e :				
Isolierlacke	+	-	+ -	+
Autolacke	-	+	-	--
Holzlacke	+ -	+	-	+ --
Metallacke	-	+	+ -	-
Flugzeuglacke	+	+	-	--
Plastische Massen:				
Celluloidartige Massen	+	+	-	-
Formstücke	+	+ -	-	+ -
E n d l o s e B ä n d e r :				
Folien	+	-	+ --	+ -
Photograph. Filme	+	+	-	-

*) Zeichen-Erläuterung: + = brauchbar; - = nicht brauchbar; + - = wenig oder in beschränktem Umfang verwendbar.

**) Das wichtige Anwendungsgebiet der Kunstseide ist in vorliegender Arbeit nicht berücksichtigt, da hierfür unter den Cellulosederivaten ausschließlich Acetylcellulose Verwendung findet.

Ein einziges Cellulosederivat ist also kaum imstande, den verschiedenartigen Anforderungen gleichzeitig zu genügen. Unter den Celluloseestern finden außer Acetyl- und Nitrocellulose in neuerer Zeit auch die hydrophoben Acetomischester für spezielle Anwendungsgebiete wie Flugzeug- und Kabellacke steigende Beachtung, unter den Celluloseäthern außer der obengenannten Benzyl- und Äthylcellulose auch die Methylcellulose. [A. 77.]

Isolierstoffe der Kabelindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Celluloseester.

Von Dr.-Ing. P. Nowak, Berlin.

(Aus dem Forschungslaboratorium der Starkstromkabelfabrik der AEG., Berlin.)

(Eingeg. 22. Juni 1933.)

Mit der Entwicklung der Elektrizitätswirtschaft sind die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit der Isolierstoffe gewaltig gestiegen. Neben besonderen Eigenschaften, die sich aus der Verwendung des Materials jeweils ergeben, werden vor allem geringe, möglichst wenig temperaturabhängige dielektrische Verluste, sowie mit Rücksicht auf die zunehmend erforderlichen höheren Betriebsspannungen erhöhte Durchschlagsfestigkeit gefor-

dert. Zu den bisher als Werkstoff beim Bau von Hochspannungsapparaten, insbesondere Kabeln, verwendeten Isolierstoffen, wie Mineralöle, Naturharze, Papier und Kautschuk, sind in neuerer Zeit u. a. Kunstharze und Celluloseverbindungen getreten. Durch eine vergleichende Betrachtung mit den üblichen Isolierstoffen soll gezeigt werden, inwieweit die Celluloseester den an sie gestellten Forderungen gerecht werden.