

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 vorbehaltenden 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	+	+-	..	+-
Endlose Bänder:				
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.

Die Mehrzahl der heute verwendeten Hochspannungskabel sind die sogenannten Massekabel. Bei ihnen besteht die Isolation aus einer Papierbewicklung, die mit einer je nach der Verwendung in der Zusammensetzung wechselnden Mischung von Kolophonum und Zylinderöl getränkt ist. Das Papier, zumeist aus Natronzellstoff, soll möglichst dicht, wenig porös und fest sein. Der Harzzusatz zum Mineralöl erfolgt zur Erhöhung der Viscosität der Tränkmasse, um einer Verschiebung des Tränkgutes bei Verlegung des Kabels in unebenem Gelände vorzubeugen. Der durch diesen Zusatz bedingten geringen Erhöhung der dielektrischen Verluste steht als Vorteil eine Verringerung der Oxydationsempfindlichkeit der Isoliermasse gegenüber¹⁾. Von grundsätzlicher Bedeutung für die Isolationsfähigkeit des Tränkgutes ist im übrigen die Wahl und Behandlungsart des Mineralöls. Bezüglich seiner Eignung ist auf die Zusammensetzung Gewicht zu legen, die durch die Art und Menge der das Öl bildenden Stoffe²⁾, wie Paraffine, Naphthene³⁾, Olefine, Aromaten und Schwefelverbindungen⁴⁾ charakterisiert ist.

Einer der Hauptnachteile der Massekabel liegt in der Gefahr, daß die durch Ausdehnung der Masse bei Temperatursteigerung und Wiederabkühlung entstandenen Hohlräume infolge Viscosität der Masse bestehen bleiben und zu Glimmentladungen führen. Da dadurch häufig chemische, mit Gasentwicklung verbundene Vorgänge im Isolieröl ausgelöst werden, wird die Bildung weiterer Hohlräume im Öl⁵⁾ begünstigt und die Wirkung der Glimmentladung vergrößert^{6), 6)}.

Die für die Betriebssicherheit und Lebensdauer des Kabels bedenkliche Wärmeausdehnung des Tränkgutes hat man durch einen abgeänderten Aufbau des Kabels auszugleichen versucht. So wird bei den Öldruckkabeln⁷⁾ die Tränkung der Papierbewicklung mit dünnen Mineralölen von der Art der Transformatorenöle vorgenommen und beispielsweise ein System der Ölzirkulation geschaffen, das durch unter Druck stehende Ölbehälter die „Atmung“ der Kabel ausgleicht. In dem „Druckkabel“⁷⁾ soll der Hohlräumbildung dadurch vorgebeugt werden, daß der Bleimantel von einer unter Druck stehenden Gashülle umgeben wird.

Der Bau derartiger Kabelanlagen ermöglicht zwar eine betriebssichere Durchleitung sehr hochgespannter Ströme selbst bei vorübergehender Mehrbelastung, setzt jedoch in besonderem Maße Erfahrungen und Innehaltung zahlreicher Vorsichtsmaßregeln voraus. Zudem ist die Gefahr der Hohlräumbildung nicht unter allen Umständen beseitigt, da aus gewissen Ölsorten unter dem Einfluß des elektrischen Feldes Gase in Freiheit gesetzt werden.

Man hat daher seit längerer Zeit andere Materialien auf ihre Eignung als Isolierstoffe geprüft. Die für verschiedene Zwecke in der Elektrotechnik bereits erfolgreich angewandten Kunstharze zeigen bei der Verwendung für das Kabeldielektrikum einige erhebliche Nachteile. Die dielektrischen Verluste liegen im allgemeinen etwa zwischen 2 und 10% und sind mehr oder weniger stark temperaturabhängig. Die Werte der Dielektrizitätskonstanten sind gleichfalls ziemlich hoch

¹⁾ P. Nowak, Erdöl u. Teer 9, Heft 6 [1933].

²⁾ F. Frank, Isolierstoffe der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V., 2. Forschungsheft [1930].

³⁾ Arch. L. Foster, National Petroleum News, November 23 [1932]. S. W. Ferris u. W. F. Houghton, ebenda, November 30 [1932]. ⁴⁾ P. Nowak, Petroleum 29, Heft 2 [1933].

⁵⁾ Vgl. u. a. E. Kirch, Elektrizitätswirtschaft 31, Heft 23 [1932]. F. Schrottké, Siemens-Ztschr. 13, Heft 1 [1933].

⁶⁾ Schöpfle u. Connell, Ind. Engin. Chem. 21, 529 [1929].

⁷⁾ Literaturangaben siehe Elektrizitätswirtschaft 31, Nr. 23 [1932], und unter ⁸⁾.

(meist 4 bis 8). Auch den mechanischen Anforderungen an ein Kabeldielektrikum genügen die wenigsten Kunstharztypen. Im allgemeinen sind diese Produkte infolge ihres Harzcharakters bei tieferen Temperaturen sehr spröde. So besitzen einige in elektrischer Hinsicht befriedigende Anilin-, Glyptal- wie auch Polyvinylharze bei Temperaturen von -10° eine Sprödigkeit, die ihre Verwendung bedenklich erscheinen läßt, während z. B. die nachher besprochenen Celluloseester selbst bei Temperaturen bis -20° ihre mechanischen Eigenschaften beibehalten. Da zudem insbesondere bei den weicheren Typen die Endstufe der Polymerisation bzw. Kondensation häufig nicht erreicht ist, ist u. U. mit einer Änderung des chemischen Zustandes des Harzes zu rechnen, die durch Zeit, Temperaturschwankungen sowie elektrische Beanspruchung hervorgerufen wird und sich nachteilig auf die Isolierfähigkeit auswirken kann.

Weiterhin hat man auch versucht, Zellstoff selbst als Isolator zu verwenden. Dabei hat man jedoch u. a. zu berücksichtigen, daß vorwiegend die in dem Papier vorhandenen Hohlräume die Isolationsfähigkeit bestimmen. Die Durchschlagsspannung des Papiers steigt mit dem Grade der Verdichtung in gewissen Grenzen an. Während für Starkstromleitungen sich eine reine Papierisolation als unzweckmäßig erweist, wird sie mit Erfolg für kapazitätsarme Niederspannungsleitungen⁸⁾ angewandt. Dabei ist es sogar gelungen, unter Umgehung der Papierbandherstellung unmittelbar vom Papierbrei ausgehend, auf dem Leiter eine isolierende Zellstoffschicht aufzubringen. Bei Verwendung der reinen Cellulosefaser als Dielektrikum ist jedoch ihre Hygroskopizität zu beachten, da die als Quellungswasser aufgenommene Feuchtigkeit die Isolierfähigkeit stark herabsetzt.

Ein homogenes Dielektrikum stellen die Cellulosederivate dar, die sich außerdem durch geringere Hygroskopizität auszeichnen. Bekanntlich sind Celluloseester und -äther gute Isolierstoffe und werden u. a. als Isolierlacke und beim Kondensatorenbau bereits weitgehend verwendet. Einer der Hauptvorteile einer derartigen Isolation liegt darin, daß selbst bei etwaigen Zusätzen von Weichmachungsmitteln, sofern sie in gelöstem Zustand vorliegen, nur eine Phase mit genau definierter Dielektrizitätskonstante den Leiter umgibt. Angestrebgt wird ein temperaturbeständiger, wasserunempfindlicher und chemisch wie elektrisch genau definierter Isolierstoff. Von Wichtigkeit ist ferner, daß die Celluloseverbindungen in ihren Eigenschaften nicht in dem Maße Schwankungen unterworfen sind wie beispielsweise Harz, Öl und Zellstoff.

Die bekannte acetonlösliche Acetylcellulose genügt nur bis zu einem gewissen Grade diesen Anforderungen, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen. Zur Prüfung gelangten Filme von Hydroacetaten handelsüblicher Zusammensetzung. Der Essigsäuregehalt (nach Knoevenagel) dieser Produkte lag zwischen 54,0% und 56,3%, der Schwefelgehalt betrug 0,03%, der Aschegehalt 0,05% bis 0,06%. Die Prüfung auf Temperaturbeständigkeit zeigte bei 230 bis 240° beginnende Bräunung. An elektrischen Konstanten wurden die dielektrischen Verluste und die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur sowie die Durchschlagfestigkeit unter Öl in Abhängigkeit von der Schichtdicke bestimmt. Die Untersuchungen wurden sowohl an getrockneten Filmen (mehrstündige Vakuumtrocknung bei 80°) als auch an solchen vorgenommen, die 64 h an Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 60% gelagert hatten.

⁸⁾ H. G. Walker u. L. S. Ford, Electrical Engineering, Dezember 1932.

Tabelle 1.

Material	Filmdicke cm	Festigkeit kg/cm	Knitterzahl	Gewichtszunahme in Luft %	Dielektrische Verluste				Dielektrizitätskonstante				Durchschlagsfestigkeit eine Lage kV/mm	Schichtdicke 0,1 mm kV/mm
					getrocknet 20°	lufttrocken 75°	getrocknet 20°	lufttrocken 75°	getrocknet 20°	lufttrocken 75°	20°	75°		
Hydroacetat I	0,085	7,2 — 7,7	17 — 35	1,7	1,2	1,8	1,6	1,9	4,1	4,4	4,8	5,4	120	115
Hydroacetat II	0,085	6,8 — 7,5	13 — 40	1,9	1,5	1,9	1,8	2,1	4,3	4,7	5,1	5,6	105	100
Hydroacetat m. Weichmacher	0,030	6,2 — 7,8	75 — 245	0,8	1,0	1,4	1,8	2,2	3,9	4,1	4,2	4,8	195	155
Nitroacetat	0,030	5,1 — 5,4	21 — 34	1,3	0,9	1,1	1,2	3,5	3,5	3,6	4,2	4,4	150	110
Triacetat I	0,030	5,5 — 6,7	2 — 3	0,0	0,9	0,6	0,9	0,6	3,1	2,9	3,1	3,0	175	125
Triacetat II	0,030	1,0 — 4,8	0 — 2	0,0	0,9	0,7	1,0	0,8	3,0	2,8	3,0	2,8	210	140
Triacetat mit Weichmacher	0,096	6,0 — 6,4	12 — 23	0,0	1,0	0,8	1,1	1,1	3,6	3,5	3,7	3,7	155	150
Mischester I	0,10	5,2 — 5,6	15 — 16	0,0	0,9	0,7	0,9	0,7	3,1	3,0	3,1	3,0	110	110
Mischester II	0,09	6,1 — 6,3	16 — 40	0,0	0,8	0,6	0,8	0,6	3,0	2,8	2,9	2,8	120	120
Nitrocellulose	0,09	10,0 — 10,5	46 — 75	1,4	1,3	9,5	2,0	29	5,0	5,6	5,3	5,8	110	100
Hochspannungspapier	0,125	4,5 — 8,0	2000 — 2500	ca. 8*)	0,3*)	1,1*)	ca. 8*)	40*)	2,1*)	2,2*)	--	90*)	--	--

*) Mit Öl imprägniert.

Die erhaltenen Werte sind in der zusammenfassenden Tabelle 1 aufgeführt.

Die elektrischen Messungen erfolgten an diesen wie auch an den folgenden Filmen in der gleichen Art. Die dielektrischen Verluste und die Dielektrizitätskonstante wurden mit der Schering-Brücke unter Verwendung von praktisch verlustfreien Minosglaskondensatoren als Vergleichskapazitäten mit einem 50-periodischen Wechselstrom bei einem Spannungsgradienten von $800 \text{ V}_{\text{eff}}/\text{mm}$ bestimmt. Die Durchschlagfestigkeit wurde unter Öl zwischen Kugelelektroden von 10 mm Dmr. — bis zum Durchschlag innerhalb etwa $\frac{1}{2}$ min — ermittelt.

Die Werte der Durchschlagfestigkeit für getrocknete und lufttrockne Proben unterschieden sich nicht nennenswert. Bei einer Dauerbeanspruchung von etwa 10 min wurde ein durchschnittlich 30% niedrigerer Wert ermittelt. Die Werte für den momentanen Durchschlag erwiesen sich in den Grenzen zwischen 20 und 75° als praktisch temperaturunabhängig, obwohl die Verlustwinkel innerhalb dieses Temperaturintervalls z. T. um 50% anstiegen.

Außer den elektrischen Eigenschaften wurden die Zerreißfestigkeit, die Knitterzahl sowie die Gewichtszunahme nach 64stündiger Lagerung an Luft bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von durchschnittlich 60% bestimmt (Tabelle 1).

Neben reinen Sekundäracetaten gelangten solche mit Weichmachungsmitteln zur Untersuchung. Als Beispiel werden in der Tabelle 1 die Werte eines Filmes angegeben, der 20% eines Weichmachungsmittels aus vorwiegend Phthalsäureester neben Triphenylphosphat enthält.

Ferner wurde ein Nitroacetatfilm mit einem Essigsäuregehalt von 55,2%, einem Schwefelgehalt von 0,03%, einem Stickstoffgehalt von 0,35% und einem Zersetzungspunkt von 220° zum Vergleich herangezogen.

Es schien von besonderem Interesse, das Verhalten der Triacetate für sich und mit Weichmachungsmitteln sowie einiger gemischter Ester vom Triacetattypus näher kennenzulernen. Die zur Untersuchung herangezogenen Triacetate hatten einen Essigsäuregehalt von 61,5% und 62,0%, einen Aschegehalt von 0,09% und 0,1%, einen Schwefelgehalt von 0,04% und Zersetzungspunkte von 240 bis 245°. Die in der Tabelle 1 angegebenen Werte für einen Weichmachungsmittel enthaltenden Film beziehen sich auf ein 20% Triphenylphosphat enthaltendes Produkt gleicher Zusammensetzung. Der Mischester I enthielt neben 61,0% Essigsäure 0,5% Buttersäure, der Mischester II neben 60,2% Essigsäure 2,0% Stearinsäure.

Zum Vergleich wurden ferner die Werte einer Nitrocellulose mit 12,5% Stickstoff, 0,10% Asche und einem Zersetzungspunkt von 180° sowie von einem Hochspannungspapier aus gedichtetem Natronzellstoff ermittelt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, haben die partiell verseiften Celluloseacetate in getrocknetem Zustande Fehlwinkel, die bei Zimmertemperatur beträchtlich über denen von getrocknetem Hochspannungspapier liegen. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist jedoch eine wesentlich geringere. In ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zeigen sie sich, wie aus den Messungen der luftfeuchten Materialien hervorgeht, dem Papier gleichfalls stark überlegen. Nachteilig unterscheiden sie sich von ihnen durch ihre um rund 100% höhere Dielektrizitätskonstante und wesentlich geringere Knitterfestigkeit.

Durch geeignete Weichmachungsmittel lassen sich neben den mechanischen auch die dielektrischen Eigenschaften verbessern. Dabei wird die an sich noch beträchtliche Hygroskopizität herabgesetzt.

Durch Einführung anderer Gruppen in das Celluloseacetat, im angeführten Fall geringe Mengen Salpetersäure, wird ein ähnlicher Effekt erzielt. Diese Mischester, die an Stelle von Salpetersäure auch Fettsäuren, wie Propionsäure, Buttersäure oder auch Palmitin- bzw. Stearinsäure enthalten, variieren, wie auch aus den zahlreichen Patentschriften hervorgeht, in ihren mechanischen und elektrischen Eigenschaften bis zu einem gewissen Grade.

Bei einer allgemeinen Verwendung der Sekundäracetate als Isolierstoffe ist die Schwierigkeit, stets gleichartige Produkte herzustellen, zu berücksichtigen. Wie z. B. die fraktionierte Fällung der partiell verseiften Celluloseacetate zeigt, sind die erhaltenen acetonlöslichen Produkte sowohl der reinen wie der gemischtsäurigen Ester, die zudem einen unsymmetrischen Aufbau des Moleküls besitzen, nie einheitlich.

Aus den angeführten Werten geht hervor, daß bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Molekül in jedem Fall neben einer gewissen Wasserempfindlichkeit eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante auftritt. So beträgt bekanntlich auch die errechnete Dielektrizitätskonstante einer hohlraumfreien Cellulose etwa 6. Bei einer restlosen Veresterung der Hydroxylgruppen zeigt sich daher ein Sinken der Dielektrizitätskonstanten der Cellulose, wobei das Material praktisch völlig feuchtigkeitsbeständig wird. Von Wichtigkeit ist, daß bei diesen Celluloseestern die dielektrischen Verluste in dem Temperaturbereich von 20 bis 75° im Gegensatz zu dem Verhalten fast aller übrigen Isolierstoffe sogar etwas geringer werden.

Die den reinen Celluloseacetatfilmen anhaftende große Sprödigkeit, wie die minimalen Knitterzahlen zeigen, läßt sich durch geeignete Weichmachungsmittel

wie auch durch Ersatz eines Teiles der Essigsäuregruppen durch andere Säurereste verringern, ohne daß dabei die elektrischen Eigenschaften verschlechtert werden. Wie zu erwarten, spielen hierbei die Art und Menge des Weichmachungsmittels eine bedeutende Rolle. In Tabelle 2 sind einige elektrische Konstanten eines Triacetats mit verschiedenen Weichmachungsmitteln gegenübergestellt.

Tabelle 2.

Material	Dielektrische Verluste		Dielektrizitätskonstante	
	der getrockneten Produkte 20° C %	75° C %	20° C :	75° C :
Triacetat ohne Zusatz	0,9	0,7	3,0	2,8
Triacetat mit 20% Weichmacher (Phthal-säureester)	0,8	0,7	3,0	3,4
Triacetat mit 50% Weichmacher (Phthal-säureester)	0,8	1,6	3,8	4,2
Triacetat mit 20% Weichmacher (gem. Phthalsäureester) . . .	0,9	1,2	3,5	3,7
Triacetat mit 20% Weichmacher (Tri-kresylphosphat)	1,2	1,5	3,5	3,8

Wenn auch in bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften die Celluloseester vom Triacetattypus einen brauchbaren Isolierstoff darstellen, müssen jedoch ihre mechanischen Eigenschaften noch Verbesserungen erfahren. Ihrer allgemeinen Verwendung stehen bisher auch die beträchtlichen Gestehungskosten entgegen. Das Aufbringen des Isoliermaterials auf den elektrischen Leiter

kann z. B. durch Bewicklung mit Filmbändern, durch Aufspritzen der Celluloseestermasse oder durch Warmpressen des Esters mit oder ohne Zusätze erfolgen. Wichtig ist, daß bei der Verarbeitung die Bildung von Hohlräumen vermieden wird. Von der befriedigenden Lösung dieser drei Fragenkomplexe: Gestehungskosten, Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zweckmäßige Verarbeitungsform, wird die Zukunft der Celluloseester als Isolierstoffe in der Kabelindustrie abhängen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß den Dielektriken der jetzt verwendeten Hochspannungsapparate, insbesondere Kabel, noch einige Mängel anhaften, deren Behebung durch eine Wahl anderer Isoliermaterialien möglich erscheint. Besonderes Interesse verdienen in dieser Hinsicht die Celluloseester, die bezüglich der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste und der Dielektrizitätskonstanten — gemessen in einem Temperaturbereich zwischen 20 und 75° — der Durchschlagsspannung und der Hygroskopizität anderen Isoliermaterialien gegenüber Vorteile aufweisen. Celluloseacetat ist infolge der vollständigen Veresterung der Hydroxylgruppen der Cellulose dem partiell verseiften Celluloseacetat hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften und wegen seiner Feuchtigkeitsbeständigkeit überlegen. Der Zusatz bestimmter Mengen gewisser Weichmachungsmittel sowie die Verwendung von gemischtsäurigen Cellulosetriacetaten, führt ohne Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zu Produkten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Herrn Dipl.-Ing. M. Geißler, der mir bei der Durchführung der Arbeit behilflich war, sage ich für seine wertvolle Mithilfe meinen besten Dank. [A. 68.]

Über den Verbrennungsverlauf von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen.

Von Dr.-Ing. H. SCHILDWÄCHTER, Dresden.

(Nach gemeinsamen Arbeiten von O. Wawrziniok, H. Martin und H. Schildwächter.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933. (Eingeeg. 8. Juni 1933)

Besonders wichtig für die Kenntnis der Verbrennungsvorgänge gezündeter Gas- oder Kohlenwasserstoffdampf-Luftgemische ist die gleichzeitige Erfassung aller der Faktoren, die hierbei eine ausschlaggebende Rolle spielen; dies gilt insbesondere für den Druckanstieg, die Flammen- und die Verbrennungsgeschwindigkeit. Die Arbeiten der letzten 10 bis 20 Jahre beschränken sich fast ausschließlich auf die Darstellung der Einzelvorgänge; es werden gezündete Gemische in Verbrennungsbomben einmal nur auf Druckentwicklung untersucht, dann die Explosionsflammen vom Zündungsbeginn bis zum Erlöschen fortlaufend photographiert oder auch die Verbrennungsgeschwindigkeit nach vielerlei Methoden gemessen u. a. Obwohl durch derartige Messungen weitgehende Kenntnisse vermittelt werden konnten, so befriedigen doch die Theorien, die man auf Grund solcher Einzelergebnisse von dem Wesen normaler und abnormaler Verbrennung (z. B. Klopfen) faßte, meist ungenügend, da sie Lücken aufwiesen und immer Annahmen voraussetzten.

Als vor längerer Zeit auf Veranlassung von Prof. Wawrziniok dieses Problem gemeinsam mit H. Martin in Angriff genommen wurde, waren zwei grundlegende Aufgaben zu lösen. Einmal mußte der gesamte Verbrennungsvorgang von Kohlenwasserstoffdampf-Luft-Gemischen in der Bombe in seinen örtlichen und zeitlichen Phasen vollkommen synchron dargestellt und zum zweiten — was eigentlich überflüssig ist zu erwähnen — die Übertragung und Registrierung

bei den kurzzeitig verlaufenden Vorgängen vollkommen trägefrei erfolgen. Unter dem gesamten Verbrennungsvorgang ist nicht nur die synchrone Aufzeichnung des Verbrennungsdruckes, der Flammen- und Verbrennungsgeschwindigkeit und der Zeit zu verstehen, sondern es ist hierin auch das Verbrennungsgeräusch eingeschlossen. Denn gerade die Phase, in der es erfolgt, ist als der Abschnitt der Verbrennung anzusehen, wo sich zweifelsohne die Vorgänge des Klopfens abspielen müssen, insofern sie in ihrer besonderen Art außerhalb mit dem Gehör wahrnehmbar sind. Über das Geräusch selbst ist man bisher vollkommen im unklaren gewesen; es war bislang unbekannt, wann es beginnt, welcher Art es ist und in welchem Verhältnis es zu den anderen Faktoren steht. Über die Geräuschmessung lagen weitgehende Erfahrungen auf Grund von Versuchen vor, die O. Wawrziniok und H. Martin (1) an Motoren mit und ohne klopfendem Betrieb ausgeführt hatten. Die Schaltung für Aufnahme und Registrierung des Geräusches ist im Prinzip die gleiche geblieben.

Die Apparatur.

Von den Membran- und Federindikatoren sind wir abgegangen, da diese immerhin verhältnismäßig große bewegte Massen aufweisen, die stets eine gewisse Trägheit besitzen. Eine völlig abweichende Methode, bei der keinerlei Massenbewegungen auftreten, und die daher frei von allen den damit verbundenen Fehlern ist, bedient sich des piezo-elektrischen Effektes, der bekanntlich darin besteht, daß man auf gewissen Kristallen, wie Turmalin, Quarz u. a. durch Drücken in be-