

XV. Fachgebiet Chemie der Kunststoffe.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juni 1938.

Vorsitzender: Direktor Dr. G. Kränlein,
Frankfurt a. Main-Höchst.

Wissenschaftliche Sitzung:

Dir. Dr. G. Kränlein, Frankfurt a. M.: „Die fortlaufende Entwicklung der Kunststoffe.“

Das Kunststoffgebiet wird in seinen systematischen Aufteilungen gekennzeichnet. Ferner werden die Maßnahmen bekanntgegeben, welche zum Ausbau und zur Pflege dieses Gebietes und seiner Anwendungstechnik zwischen den Fachgruppen des VDI und des VDCh getroffen wurden. Vortr. hat bei früheren Schilderungen über die Entwicklung des Farbstoffgebietes von einem „Werden, Sein und Vergehen der nur-organischen Farbstoffe“ gesprochen und überträgt nunmehr diese Gedankengänge auch auf das Gebiet der organischen Kunststoffe, die in ihren historischen und neuzeitlichen Entwicklungen abgehendelt werden. Es werden die verschlungenen Pfade der Forschung geschildert und verschiedene charakteristische Beispiele in der Entwicklung der Kunststoffchemie hervorgehoben. Vor allem wird auf die überragende Bedeutung des Formaldehyds nicht nur für alle Kondensationsprodukte, vor allem der härtbaren Kunststoffe, aufmerksam gemacht, sondern auch die wenig bekannte Tatsache mitgeteilt, daß Formaldehyd eines der ersten Modelle für die Polymerisationschemie war. Seine heutige großtechnische Darstellung ist preislich kaum noch zu übertreffen. Auch andere Rohstofffragen werden behandelt, desgleichen neue Färbemöglichkeiten und theoretische Erklärungen hierfür. Ferner wird die Erklärung gebracht, weshalb die systematische Kunststoffforschung verhältnismäßig spät einsetzte und zeitgebunden war. — Einige charakteristische Beispiele, welche die schwierige Entwicklung des Kunststoffgebietes kennzeichnen sollen, werden herausgegriffen und daran anknüpfend neueste Fortschritte betont.

Dr. W. Esch, Staatl. Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem: „Bedeutung und Stand der Kunststoffanalyse.“

Die schnell vorwärtsdrängende Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffe und der immer weiter wachsende Umfang der Anwendung dieser Stoffe als Werkstoffe hat der analytischen Chemie dieses Stoffgebietes ein reiches Aufgabengebiet zugewiesen. Sie ist von Bedeutung sowohl für den Hersteller von Kunststoffen hinsichtlich der Beurteilung der zu verarbeitenden Rohstoffe sowie der fabrizierten Kunststoffe, da sie ihm neben den mechanischen Prüfungen wertvolle Aufschlüsse über die Qualität seines Fabrikates gibt, als auch für den Kunststoffverarbeitenden Verbraucher zur Nachprüfung der vom Hersteller gemachten Angaben und zur Kontrolle der Werkstoffqualität, schließlich, wenn es sich um die Identifizierung von Kunststoffen unbekannter Zusammensetzung handelt.

Leider ist aber die Analyse der Kunststoffe noch nicht in dem Maße ausgebaut worden, wie es ihrer Bedeutung zukommt. Die Angaben im Schrifttum beschränken sich fast nur auf die älteren Kunststoffe. Für die bereits typisierten Kunststoffe sind in der Typentafel sowie im Normenblatt DIN 7701 zwar Angaben über die ungefähre Zusammensetzung gemacht; es fehlen aber jegliche Hinweise auf geeignete Prüfverfahren. Bei den noch nicht typisierten neueren Kunststoffen, besonders bei den Polymerisaten, liegen bis jetzt noch nicht einmal Vorschriften über die Zusammensetzung vor.

Zwar gestattet der augenblickliche Stand der Kunststoffanalyse bei einem Kunststoff unbekannter Zusammensetzung auf Grund einfacher Vorprüfungen seine Zugehörigkeit zur Gruppe der härtbaren Kunststoffe oder zur Gruppe der nicht härtbaren Kunststoffe festzustellen und innerhalb dieser Gruppen die Untergruppe aufzufinden, in die er hineingehört; aber eine genaue Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung ist in vielen Fällen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Bei Preßmassen für härtbare Kunststoffe ist die Analyse verhältnismäßig gut durchentwickelt. Art und Menge des Harz-

anteils, der Füllstoffe und Härtebeschleuniger kann hinreichend genau ermittelt werden.

Für die quantitative Analyse der bereits gehärteten Kunststoffe sind noch keine allgemein brauchbaren Analysenverfahren bekanntgeworden.

Für die quantitative Analyse der Polymerisate sind bereits Verfahren in der Entwicklung begriffen. Bei den Polymerisaten, die Weichmacher enthalten, können die Weichmacher nach Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Äther) bestimmt und näher gekennzeichnet werden. Das vom Weichmacher befreite Material wird je nach dem Ausfall der qualitativen Vorprüfung weiter untersucht. Etwa vorhandene Füllstoffe werden nach Herauslösen des Kunststoffanteiles mit geeigneten Lösungsmitteln durch Zentrifugieren abgetrennt und quantitativ bestimmt. Aus der Kunststofflösung wird der Kunststoff mit geeigneten Fällungsmitteln ausgefällt und weiter untersucht. Bei chlorhaltigen Polymerisaten erfolgt eine Chlorbestimmung, bei Polystyrol und Polymethacrylsäureester ist die Kennzeichnung möglich nach Depolymerisation in der Wärme. Bei anderen Kunststoffen, z. B. Polyvinylacetalen, Polyvinylacetaten und Polyacrylsäuremethylester wird zwecks Analyse eine Spaltung mit verd. Schwefelsäure bzw. mit alkoholisch-wässriger Kalilauge vorgenommen. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Analyse der Polymerisate noch sehr des Ausbaues bedarf. Besonders trifft dies für vulkanisierbare Polymerisate zu, über deren Analyse in der Öffentlichkeit kaum etwas bekannt ist.

Aussprache:

Paul, Hamburg: An verpreßt und ausgehärtet gewesenen Hartpapieren kann nachträglich Art und Herkunft des Papiers mit den gebräuchlichen Verfahren der Papierindustrie festgestellt werden. Dasselbe gilt für alle Füllstoffe auch bei regellosen Preßstoffen. — Wolf, Seehof: Wesentlicher als die Mitteilung der neuerdings möglichen quantitativen Erfassung von Füllmaterialien (Papier oder Gewebe u. dgl.) in geschichteten Preßstoffen — es wurden Phenoplaste und Aminoplaste genannt — dürfte es sein, auch die Methodik der quantitativen Analyse bekanntzugeben. — Nowak, Berlin: Im Rahmen des Unterausschusses I der Fachgruppe für Chemie der Kunststoffe ist ein Arbeitsausschuß geschaffen worden, der sich seit etwa Jahresfrist mit der Ausarbeitung technischer Untersuchungsmethoden für thermoplastische Hochpolymere beschäftigt. Über die bisher vorliegenden Ergebnisse wird in absehbarer Zeit berichtet werden. — Lepsius, Berlin, weist auf seine Bemerkungen in der Fachgruppe Analytische Chemie hin. Die strittigen Punkte werden in dem entsprechenden Unterausschuß der Fachgruppe eingehend behandelt werden. — Sarx, Köln.

Dr. E. Jenckel, Berlin: „Physikalisch-chemische Forschung auf dem Kunststoffgebiet“¹⁾.

Es wird nur das Verhalten der festen oder erweichten Kunststoffe besprochen, nicht das ihrer Lösungen. Viele Kunststoffe, jedenfalls alle Thermoplaste, sind als Gläser aufzufassen. Sie zeigen daher Nachwirkungerscheinungen bzw. sie frieren ein. Volumennachwirkung wurde z. B. am Glyptal untersucht. An Polystyrolen wurde der Einfrierbereich bestimmt. Er steigt mit wachsender Kettenlänge. Lange und kurze Ketten nebeneinander bewirken einen besonders breiten Einfrierbereich. Durch einen Zusatz von Paraffinöl wird der schwächer ausgeprägte Einfrierbereich herabgesetzt. Eine im einzelnen noch nicht geklärte Nachwirkung beobachtet man an der Wasserdurchlässigkeit des gewalzten Polystyrols, die unter gewissen Umständen anfänglich sehr niedrig ist und erst allmählich auf den normalen Wert ansteigt.

Aus einer Messung der Dehnung zu verschiedenen Zeiten kann man Elastizität, elastische Nachwirkung und Viscosität entnehmen. Auf die Viscosität über Kettenlänge, Mischungsverhältnis und ein indifferenterer Zusatz einen großen Einfluß aus, die am Beispiel des Polystyrols untersucht wurden. Mit wachsender Spannung nimmt die Viscosität ab (Strukturviscosität). Die elastische Verformbarkeit nimmt sowohl am

¹⁾ Vgl. a. Jenckel, diese Ztschr. 50, 614 [1937].

Polystyrol als auch am Selenglas mit steigender Temperatur zu. Die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung nimmt ebenso wie die Viscosität mit sinkender Temperatur stark ab. Daher ist es möglich, mechanische Verformungen einzufrieren, während beim Erhitzen die Nachwirkung wieder merklich wird und die verformte Probe zurückfedert. Spröde werden niedermolekulare Gläser fast gleichzeitig mit dem Einfrieren, während das bei hochmolekularen elastischen Kunststoffen offenbar erst bei viel tieferer Temperatur der Fall ist. Feste inaktive Füllstoffe setzen die Viscosität stets herauf, während sie das Einfrieren nicht beeinflussen. Über die Wirkung von aktiven Füllstoffen in dieser Beziehung läßt sich noch nichts sagen.

Abgesehen von der chemischen Zusammensetzung hängen die physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe offenbar letzten Endes von ihrer Struktur ab, die man in die Grenzfälle der fadenförmigen und der netzförmigen Struktur unterteilen kann. Diese läßt sich zurzeit nur durch die Quellung nachweisen. Eine Vorbedingung für das Auftreten gummielastischer Stoffe scheint die glasige, nicht kristalline Natur des unge dehnten Materials zu sein, die röntgenographisch festgestellt werden kann.

Aussprache:

Wolf, Seehof: 1. Sind bereits Zusammenhänge zwischen Polystyrolen verschieden hoher Mol.-Gewichte und den Festigkeiten sowie Dehnungen erkennbar? 2. Ist die gewalzte, im Lichtbild gezeigte Probe eines Polystyrolfadens und die dadurch erhaltene Aufteilung beim Walzgrad von 81 % eine fibrilläre? — Vortr.: 1. Festigkeit und Dehnung sind an den Polystyrolen in Abhängigkeit von der Kettenlänge einstweilen noch nicht untersucht worden. 2. Bei starkem Walzen spaltet sich das hochmolekulare Polystyrol in der Tat etwas auf, es verhält sich wie ein nicht zu weiches Metall.

Dr. W. Kern, Freiburg i. Br.: „Untersuchungen an wäßrigen Lösungen hochmolekularer Säuren und ihrer Salze.“

In den polymerhomologen Polyacrylsäuren liegen hochmolekulare, polybasische Säuren bekannter Konstitution²⁾ vor. Die Untersuchung dieser polybasischen Säuren, die in ihren Makromolekülen bis zu 2000 dissoziierbare Carboxylgruppen enthalten, ist z. B. im Hinblick auf natürliche, hochmolekulare Säuren (Nucleinsäuren, Pektine u. a.) wertvoll. Die Polyacrylsäuren werden durch Polymerisation von monomerer Acrylsäure unter verschiedenen Bedingungen erhalten. Ihr makromolekularer Bau ist durch die Untersuchungen von Staudinger und Trommsdorff³⁾ bewiesen. Das Verhalten dieser polymeren Säuren wird durch ihre Eigenschaften als makromolekulare Verbindungen und als polyvalente Elektrolyte bestimmt⁴⁾.

Die Titrationskurve der Polyacrylsäuren und der Polymethacrylsäuren kann durch eine empirische Formel wieder gegeben werden, die in einem einfachen Zusammenhang mit einer entsprechenden Formel für einbasische Säuren steht. Dieselbe Beziehung gilt auch für Thymusnucleinsäure⁵⁾ und Agarsäure⁶⁾. Eine Angabe von Einzeldissoziationskonstanten ist bei polyvalenten, hochmolekularen Säuren nicht möglich. Die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen der Polyacrylsäure und ihrer Salze ist unabhängig vom Polymerisationsgrad der Säuren und von der Viscosität der Lösungen; sie ist nur von den vorhandenen Kationen abhängig ((Mikro- und Makroviscosität).

Der osmotische Druck wäßriger Lösungen der freien Säuren ist von den Wasserstoffionen, nicht aber vom Polymerisationsgrad der Säuren und nicht von der Viscosität der Lösungen abhängig; er entspricht ungefähr der potentiometrisch bestimmten H⁺-Aktivität. Wäßrige Lösungen der Salze der Polyacrylsäuren mit einwertigen Kationen zeigen einen osmotischen Druck, der nur einen Bruchteil des Druckes beträgt, den man nach der analytischen Kationenkonzentration erwarten sollte. Dies läßt auf eine starke „elektrostatische Inaktivierung“ der einwertigen Kationen durch die polyvalenten, makromolekularen Anionen schließen. Mit zunehmendem Titrationsgrad zeigt der osmotische Druck einer

²⁾ H. Staudinger u. Urech, Helv. chim. Acta **12**, 1107 [1929].
³⁾ Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer Berlin, 1932, S. 333; ferner Liebigs Ann. Chem. **502**, 201 [1933].
⁴⁾ W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A **181**, 240 [1938].
⁵⁾ Messungen von E. Hammarsten, Biochem. Z. **144**, 383 [1924], u. Simms u. Levene, J. biol. Chem. **70**, 327 [1926].
⁶⁾ Messungen von Hoffman u. Gortner, ebenda **65**, 371 [1925].

wäßrigen Polyacrylsäurelösung einen Verlauf, der eine Pufferung des osmotischen Druckes der Kationen bedeutet, die mit der Pufferung der Wasserstoffionen in Säure-Salz-Gemischen verglichen werden kann. Bei zweiwertigen Kationen (Äthylen diamine) ist erwartungsgemäß das Ausmaß der Pufferung noch bedeutend stärker als bei einwertigen Kationen. Die Pufferung der Kationen durch polyvalente, makromolekulare Säuren ist für den Organismus von großer Bedeutung⁷⁾. Es ergeben sich auch Gesichtspunkte für eine Erklärung des Basenaustauschvermögens organischer Permutite.

Dr. K. Sponsel, Wiesbaden: „Über einige nicht-thermoplastische Kunststoffe aus Cellulose.“

Bei den Kunststoffen aus Cellulose fallen besonders immer wieder die Eigenschaften der Cellulose auf, nämlich Gleichmäßigkeit ihres Polymerisationsgrades, hohe Kälte- und Schlagelastizität, geringe Thermoplastizität, gute Lichtbeständigkeit und geringes Alterungsvermögen. Noch heute hat sich in Kine- und Röntgenfilmindustrie kein technisch besseres und preiswürdiges Material finden lassen. Gut hat sich das Gebiet der Triacetatfolien für elektrisches Isoliermaterial und der Viscosefolien zum Einwickeln, für Modeartikel und als Grundlage für Schmalfilm entwickelt. Die Produktion erreicht heute in der ganzen Welt schon etwa 20 % der Celluloidherstellung. Die Viscosefolien haben ausgezeichnete Festigkeitseigenschaften, hohe Falzzahlen und sind besonders in lackiertem Zustand undurchlässig für Feuchtigkeit und Geruchsstoffe und infolgedessen auch geeignet zum Verpacken von Waren, bei denen der einmal festgelegte Zustand erhalten bleiben soll. Durch Schneiden von Schmalstreifen gelangt man zu wertvollem Ausgangsmaterial für die Modeindustrie; durch Spinnen aus ringförmigen Düsen zu nahtlosen Schlüpfen, welche heute als fettundurchlässige Wursthülle und Dialysiermembrane gebraucht werden. Auch als Schrumpfkapseln haben sich die Cellulosedervate gut bewährt. In den letzten 10 Jahren sind nun noch die wasserlöslichen Celluloseäther hinzugekommen, die besonders an Stelle der alten Naturstoffe Leim, Gelatine, Stärke und einiger ausländischer Rohstoffe Verwendung finden. Interessant ist das Verhalten der chemisch eingeführten Gruppen. Es gibt elektro-positiv und -negativ geladene Kolloide mit gut charakterisierten Abscheidungspotentialen. Diese Celluloseäther — seien es nun z. B. die reinen Äther oder Celluloseglykolsäuren — finden auf den mannigfältigsten Gebieten Anwendung. Einige von ihnen setzen die Oberflächenspannung des Wassers außerordentlich herab und sind zügig, andere wieder emulgieren überhaupt nicht und sind stark thixotrop. Man hat auch in letzter Zeit alkalilösliche, in Wasser unlösliche Celluloseäther auf den Markt gebracht, die besonders durch ihre Kochwäschebeständigkeit und ihre gute Wasserbenetzbarkeit als Appretur bei Tisch- und Bettwäsche, bei der Herstellung von Hemdenstoffen und Arbeitskleidung gebraucht werden.

Aussprache:

Hagedorn, Wolfen: 1. Für Schmalfilm ist die Verwendung von Nitrocellulose verboten; man nimmt Acetylcellulose. 2. Röntgenfilme werden fast ausschließlich auf Acetylcellulosebasis hergestellt. 3. Auch für Normalkinofilm ist in Kürze die ausschließliche Verwendung von Acetyl- statt Nitrocellulose zu erwarten.

Dr. K. Werner, Neu-Isenburg: „Vergleichende Untersuchungen an Cellulose-triacetat-Folien und -Fäden.“

Schon vor einer Reihe von Jahren hat Vortr. zusammen mit Engelman⁸⁾ auf die technische Bedeutung der stark wasserabweisenden Triacetylcellulose hingewiesen. Die praktische Verwertung wurde aber erst durch die grundlegenden Arbeiten von Nowak⁹⁾ über die hochwertigen elektrischen Eigenschaften dieses Produktes ermöglicht, die auch den Anlaß zur weiteren Vervollkommenung der Triacetylcellulose im Hinblick auf Herstellungsweise und Reinheit, aber auch deren mechanische Konstanten in Form der Folien und Fäden schuf.

Inzwischen wurde die erste Vermutung bestätigt, daß sowohl für die Verwendung als Isolierfolie als auch für die Naß-

⁷⁾ W. Kern, Vortrag auf dem Int. Kongreß für Chemie in Rom 1938.
⁸⁾ Diese Ztschr. **42**, 444 [1929].
⁹⁾ Ebenda **46**, 584 [1933].

festigkeit von Folien und Fäden aus Triacetylcellulose der höchst mögliche Veresterungsgrad, nämlich die reinste Form mit 62,5% abspaltbarer Essigsäure, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man hat auch erkannt, daß die Veresterungsreaktion so zu leiten ist, daß der entstehende Triester praktisch frei ist von anorganischen Katalysatorsäuren und hat auf diesem Wege ein Produkt erhalten, das ein Höchstmaß an chemischer Gleichmäßigkeit und Beständigkeit gegen die Einwirkungen von hohen Temperaturen und kurzweligen und langwelligen Strahlen sowie des elektrischen Stromes besitzt.

Auch die sehr schwierige Frage der Verformung der Triacetylcellulose aus ihren Lösungen, z. B. in Essigsäure, also unmittelbar aus der Reaktionslösung oder in Methylenchlorid-Alkohol-Mischungen, kann als gelöst angesehen werden. Die heute verfügbaren Folien haben je nach der Art der Herstellung eine Zerreißfestigkeit von 8–12 kg/mm² und eine Bruchdehnung von 8–12% bei einer Dicke von 0,02–0,04 mm. Die Naßfestigkeit beträgt 90–100% der Trockenfestigkeit. Die Aufnahme von Wasser bei 24stündiger Lagerung geht nicht über 2–3% über den normalen Luftfeuchtigkeitsgehalt hinaus. Das gleiche gilt auch von den Kunstfäden aus Triacetylcellulose, deren Festigkeit mit 1,8–2,0 g/Denier bei 12–18% Bruchdehnung heute bereits die besten Werte der normalen Acetatseide nach dem Trockenspinnverfahren aus Aceton-Alkohol-Lösungen im Trockenzustand und erst recht deren Naßfestigkeit übersteigt.

Vortr. bespricht noch die interessanten Zusammenhänge, die sich bei der Aufnahme von Weichmachungsmitteln und Gleitmitteln in die Folien in bezug auf deren mechanische und elektrische Eigenschaften ergeben und weist schließlich noch darauf hin, daß es auch gelungen ist, die Holzcellulose einwandfrei zu verestern und in Folien und Fäden von hochwertigen Eigenschaften zu verwandeln. So kann der weiterverarbeitenden Industrie heute ein neuer Werkstoff zur Verfügung gestellt werden, der aus rein deutschen Rohstoffen gewonnen wird und bei dem aus 100 Teilen Cellulose rund 180 Teile entstehen, was einen großen technischen und wirtschaftlichen Fortschritt bedeutet, wenn man bedenkt, daß bei der Herstellung von Viscose und Kupferseide aus 100 Teilen Cellulose nur knapp 90 Teile Fertigprodukt als Folie oder Kunstseide erhalten werden.

Aussprache:

Die Frage von Schrödt, Augsburg, ob die Viscosität der erwähnten Lösungen von Celluloseacetat in 98%iger Ameisensäure über längere Zeiten konstant bleibt oder ob sich Änderungen der Viscosität ergeben, die vielleicht auf Verseifung oder Umetesterung des Celluloseacetates durch die 98%ige Ameisensäure zurückzuführen wären, wird vom Vortr. dahingehend beantwortet, daß eine Veränderung der Viscosität innerhalb einiger Tage nicht feststellbar war.

Doz. Dr. G. V. Schulz, Freiburg: „Die Kinetik von Kettenpolymerisationen¹⁰⁾.“

Die Entstehung von Stoffen mit hohen Molekulargewichten durch Polymerisation kommt durch eine Kettenreaktion zu stande. Ziel der kinetischen Analyse dieses Vorganges ist, die Teilreaktionen, Primärakt, Wachstum und Abbruch genau zu erfassen. Da bei der Kettenpolymerisation sämtliche von einer Reaktionskette erfaßten Moleküle in einem Makromolekül zusammenbleiben, erhalten wir durch Erforschung der Größe und des Baues der Makromoleküle bereits wichtige Aufschlüsse über die Kinetik. Insbes. ergibt sich, daß die Ketten verzweigt sind. Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei den Gasketten hat ein Polystyrolmolekül eine große Anzahl von Verzweigungsstellen und gegenüber einer Hauptkette kurze Seitenäste, wie man aus den Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation ableiten kann. Auch die Bedingungen, unter denen ein ruhiger Polymerisationsverlauf in eine Explosion übergehen kann, sind andere als bei Kettenreaktionen in Gasen.

Bei der thermischen Polymerisation in reiner flüssiger Phase und im gelösten Zustand besteht der Primärakt in einer Aufnahme von 23500 cal durch ein einzelnes monomeres Molekül. Der Abbruch besteht bei den höheren Konzentrationen in einer gegenseitigen Inaktivierung zweier wachsender Ketten,

bei niederen Konzentrationen überlagern sich diesem wahrscheinlich andere Abbruchmechanismen.

Für Katalysatoren ergeben sich sehr verschiedenartige Reaktionsmechanismen, je nachdem, an welchem Teilvorgang der Katalysator angreift. Alkalialkyle wirken nach Ziegler u. Mitarb. beschleunigend auf das Kettenwachstum. Benzoylperoxyd beschleunigt nach Schulz u. Husemann den Primärakt, wobei sich eine endotherme Zwischenverbindung bildet. Wachstum und Abbruch werden vom Benzoylperoxyd nicht beeinflußt. Zinttetrachlorid hat nach Untersuchungen von Gwyn-Williams einen ziemlich komplexen Mechanismus. Im allg. setzen Katalysatoren den Polymerisationsgrad herab, woraus aber nicht der Schluß zu ziehen ist, daß sie unmittelbar in den Abbruchmechanismus eingreifen.

Dr. H. Hopff, Ludwigshafen: „Über Mischpolymerisation.“

Die Beobachtung, daß man Gemische von monomeren Vinylverbindungen zusammen polymerisieren kann, ist bereits recht alt. Schon in dem österreichischen Patent Nr. 70348 der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ist z. B. die Polymerisation eines Gemisches von verschiedenen Vinylestern erwähnt. Die Erkenntnis, daß es sich dabei über um echte Mischpolymerivate handelt, stammt erst aus den letzten Jahren. Man weiß heute, daß die Mischpolymerivate keine Gemische der einzelnen polymeren Komponenten darstellen, sondern daß die einzelnen Monomeren zu neuen einheitlichen Produkten zusammenpolymerisiert werden. Die Eigenschaften solcher echter Mischpolymerivate entsprechen nicht mehr den Eigenschaften der Gemische der einzelnen Komponenten: sie können z. B. durch Umfallen oder Umlösen nicht mehr in Fraktionen der einzelnen Bestandteile zerlegt werden. Die Eigenschaften der Mischpolymerivate liegen häufig auch nicht in der Mitte der Eigenschaften der einzelnen Komponenten, sondern es handelt sich vielfach um ganz neue einheitliche Körper mit spezifisch neuen Eigenschaften.

Für die Mischpolymerisation kommen dieselben Methoden in Frage wie für die Monomeren, also die Polymerisation ohne Verdünnungsmittel (Blockpolymerisation), die Polymerisation in organischen Verdünnungsmitteln (Lösungspolymerisation) und die Polymerisation in wässriger Dispersion (Emulsionspolymerisation). Die Polymerisationsmethode übt auf den Verlauf der Mischpolymerisation einen starken Einfluß aus. Manche Monomere, die sich durch Blockpolymerisation glatt miteinander mischpolymerisieren lassen, geben nach der Emulsionspolymerisation keine Mischpolymerivate; ebenso ist auch der umgekehrte Fall häufig zu beobachten. Nicht alle Vinylverbindungen, die sich in monomerem Zustand miteinander mischen, sind zur Bildung von Mischpolymeraten befähigt. Ein Gemisch von Styrol mit Vinylacetat z. B. liefert beim Erhitzen nur Polystyrol, während die Polymerisation des Vinylacetates unterbunden wird.

Eine besondere Bedeutung erlangt die Mischpolymerisation dadurch, daß man auch solche ungesättigten Verbindungen, die für sich keine Polymerisationsneigung besitzen, zusammen mit polymerisationsfähigen monomeren Verbindungen zur Bildung echter Mischpolymerivate anregen kann. Z. B. kann man aus Styrol und Maleinsäureanhydrid beim Erhitzen ein echtes Mischpolymerat erhalten, dem die Konstitution einer polymeren Styrol-Maleinsäure zukommt. Dabei spielt auch das Verhältnis der beiden monomeren Komponenten eine Rolle insofern, als ein Überschuß an Maleinsäureanhydrid nur in dem äquimolekularen Anteil reagiert, während der Rest unverändert bleibt.

Von den Mischpolymeraten, die bereits großtechnische Bedeutung erlangt haben, sind vor allem Buna S (ein Mischpolymerat aus Butadien und Styrol), Perbunan (ein Mischpolymerat aus Butadien und Acrylnitril), die Vinylite und Igelite (Mischpolymerate aus Vinylchlorid und Vinylacetat bzw. anderen Komponenten) zu erwähnen. Es handelt sich in diesen Fällen um echte Mischpolymerivate, deren Eigenschaften in vieler Beziehung über denen der Komponenten liegen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es sich bei der Mischpolymerisation um außerordentlich wichtige und interessante Vorgänge handelt, deren praktische Auswertung noch in vollem Fluss ist.

¹⁰⁾ S. diese Ztschr. 50, 767 [1937].

Dr. H. Fikentscher, Ludwigshafen a. Rh.: „Emulsionspolymerisation und technische Auswertung.“

Der Naturlatex, das bekannteste Beispiel einer Emulsionspolymerisation in der Natur, gab den Anstoß zu den ersten Versuchen, die monomeren Diolefine in Emulsion zu polymerisieren. Die Kunststoffchemie übertrug diese elegante Polymerisationsmethode sinngemäß auf die einfachen Vinylverbindungen, und zwar auf Styrol, Acryl- und Methacrylsäurederivate, Vinyläther und Vinylester einschließlich Vinylchlorid. Die Emulsionspolymerisation ist heute mengenmäßig die wichtigste Polymerisationsmethode und gehört in die Reihe der großtechnischen chemischen Verfahren.

Nach einem kurzen Überblick über den Reaktionsmechanismus des Polymerisationsvorganges und über den Aufbau der Emulsionen werden die Vor- und Nachteile der vier Polymerisationsmethoden (der Block-, Lösungs-, Flüssigkeits- und Emulsionspolymerisation) hinsichtlich Apparatur und Eigenschaften der Produkte gegeneinander abgewogen und die besonderen Vorteile der Emulsionspolymerisation hervorgehoben.

Auf Grund der experimentellen Befunde neigen wir zu der Ansicht, daß bei der Emulsionspolymerisation nicht, wie vielfach angenommen, der als Tröpfchen emulgierte Anteil der Vinylverbindung, sondern der im Emulgierwasser gelöste Anteil polymerisiert, der sich so lange aus den flüssigen emulgierten Tröpfchen wieder ergänzt und dadurch während der ganzen Polymerisation konstant bleibt, wie solche Tröpfchen noch vorhanden sind.

Die Löslichkeit der Vinylverbindungen in Wasser ist sehr verschieden, z. T. beträchtlich. Durch Polymerisation einer wasserhellen, gesättigten Lösung einer monomeren Vinylverbindung im Emulgierwasser, evtl. beschleunigt durch Erwärmung und Zusatz eines Beschleunigers, bildet sich eine milchige Emulsion des im Wasser unlöslichen Polymerisats.

Der Einzelaufbau der Emulsionen richtet sich in erster Linie nach der zu polymerisierenden Vinylverbindung, für welche jeweils die günstigsten Polymerisationsbedingungen aufgesucht werden müssen. Soweit die Polymerisate nicht als Festprodukte isoliert, sondern als Polymerisatemuisionen direkt verwendet werden, muß beim Aufbau der Emulsion auf die Anwendungsbiete und die für diese erforderlichen Eigenschaften besonders geachtet werden.

Die Menge der als Kunstlatex angewandten Polymerisate, insbes. der Acrylester, Vinylester und Vinyläther, ist stark im Steigen begriffen. Die Anwendungsmöglichkeiten der Kunstlatices sind mannigfaltiger als die des Naturlatex, da wir die Eigenschaften der Polymerisate durch Wahl der Vinylverbindungen und durch Mischpolymerisation in weiten Grenzen variieren können.

Sehr viel größer ist heute schon die Menge der als Festprodukte isolierten Emulsionspolymerisate. Die größte Bedeutung spielen hier die Buna-Produkte, vor allem Buna S, das in Deutschland den Naturkautschuk weitgehend ersetzen wird.

An zweiter Stelle stehen die auf Vinylchloridbasis aufgebauten Igelite, welche ebenfalls sämtlich in Emulsion polymerisiert werden und welche mit und ohne Weichmacher für sehr viele Anwendungsbiete als Austauschstoffe für Gummi und Metalle und als selbständige neue Werkstoffe Verwendung finden.

Aussprache:

Pummerer, Erlangen: Ich begrüße die Bemerkung, daß die Polarisation der Doppelbindung für die Polymerisation maßgebend sei, auf das wärteste. Die beiden p-Elektronen der Doppelbindung können einmal in extremer Lage bei einem der C-Atome sein und so die Polarisation bedingen. Die ältere Auffassung von Staudinger, wonach aktive Diradikalformen Vorstufen der Polymerisation sind, ist heute vielleicht im Sinne der Polarisation der Doppelbindungen abzuändern. Denn es sind ja gerade unsymmetrische Äthylene, die besonders gut polymerisieren, und von den Butadienen das Chloropren, das 800–1000mal so rasch polymerisiert wie Isopren. Wirken nicht bei der Emulsionspolymerisation Oberflächenkräfte vielleicht orientierend auf die Dienmoleküle, die adsorbiert wurden, und bereiten so die Polymerisation günstig vor? Ähnliches könnte man auch bei festen Polymerisaten wie Methylkautschuk annehmen, die zur Verbesserung der Polymerisation von vornherein dem Dimethylbutadien nach Fr. Hofmann zugesetzt wurden. Beim

w-Polymeren des Chloroprens gilt dasselbe. — **Vortr.: Auf Grund der experimentellen Beobachtungen kommt mehr dem Wasser mit seinem dipolaren Molekülbau als den Oberflächen der Tröpfchen eine die Ausrichtung der monomeren Vinylmoleküle befördernde Wirkung zu.** Scheibe, München: An der Phasengrenzfläche kann bei der Emulsionspolymerisation eine Ausrichtung der zu polymerisierenden Moleküle als Vorstufe eine Rolle spielen. Bei den Farbstoffpolymerisaten (siehe Vortrag Scheibe, S. 405) kann durch Adsorption an festen Oberflächen die Polymerisation schon bei sehr viel kleineren Konzentrationen erzwungen werden als in der homogenen Lösung¹¹⁾. — Löbering, Innsbruck: Die Annahme des Vortr., daß bei der Emulsionspolymerisation die eigentliche chemische Reaktion in der Lösung stattfindet, stimmt mit dem von mir aufgestellten Polymerisationsschema überein. Es findet während der Reaktion ein Übergang vom homogenen zum heterogenen Medium statt, der für diese Art der Polymerisationsprozesse charakteristisch ist. Durch kinetische Analyse kann man die Verhältnisse weitgehend verfolgen und beweisen.

Dr. Hagedorn, Wolfen: „Die Herstellung von Elektroisolierfolien aus Kunststoffen“¹¹⁾.

Die Elektroisolierstoffe in Folienform werden eingeteilt nach ihrer Herstellungsart in Walzfolien, gezogene Folien und gegossene Folien. Walzfolien werden auf dem Walzenstuhl aus Vinylchlorid-Polymerisaten oder Mischpolymerisaten in Stärken von durchschnittlich 0,1 mm und darüber mit und ohne weichmachende Zusätze angefertigt; ihren Eigenschaften entsprechend dienen sie zur direkten Isolierung von elektrischen Leitungen oder als Schutzmantel gegen äußere Einflüsse. — Die gezogenen Folien bestehen aus Polystyrol, da sich vorläufig allein dieser Kunststoff aus dem Schmelzfluß zu dünnen Folien verformen läßt. Des guten elektrischen Isolationsvermögens wegen wird Polystyrol besonders auf dem Spezialgebiet der Fernmeldetechnik benutzt; jedoch ist der Anwendungsbereich der gezogenen Folien auf Temperaturen bis 80° begrenzt.

Hohe Reinheit, Gleichmäßigkeit und geringe Dicke sind die Besonderheiten, durch welche sich die gegossenen Folien allgemein auf Grund ihrer Herstellung aus Lösungen auszeichnen; denn der Umweg über die Lösung gestattet beste Reinigung durch Filtration, und das Gießverfahren gewährleistet Einhalten eines gleichmäßigen Folienquerschnitts und überhaupt die Erzeugung sehr dünner Folien. Diese Filme finden Verwendung als Schutzhüllen gegen Feuchtigkeit im Bau von Schwach- und Starkstromleitungen, in ersteren auch als direkte Isolationsschicht (Gewichts- und Raumersparnis!) und zum Bau von Kondensatoren. Die verschiedenen Grundstoffe verleihen den gegossenen Folien neben den guten elektrischen Eigenschaften zusätzliche Eigenschaften, die sie für bestimmte Gebiete der Isoliertechnik geeignet machen. Es werden die einzelnen Folienarten näher gekennzeichnet: Die Triacetatfolie (aus Cellulosetriacetat) zeichnet sich durch mechanische Festigkeit und hohe Wärmebeständigkeit aus; das Vinifol (aus einem Vinylpolymerisat) durch absolute Wasserfestigkeit bei einer Temperaturunempfindlichkeit bis 70°, die Polystyrolfolie infolge eines besonderen Herstellungsverfahrens neben den sehr geringen dielektrischen Verlusten durch Wärmebeständigkeit bis 90°; eine Folie aus Polyvinylcarbazol wird diese Temperaturgrenze noch erweitern können.

Zum Schluß wird ein Ausblick in die zukünftige Entwicklung der Folienisolation gegeben.

Dr. P. Nowak, Berlin: „Erfahrungen mit Drahtisolierlacken auf Kunstharserbasis.“

Bedingt durch die Entwicklung der Elektroindustrie, macht sich das Bestreben bemerkbar, zu Lackdrähten (Emailldrähten) zu gelangen, die höheren Anforderungen gewachsen sind als die bisher verwendeten Rot- und Schwarzlackdrähte. Insbes. ist eine bessere Alterungsbeständigkeit auch bei höheren Temperaturen sowie gute Beständigkeit gegen die Einwirkung von Lösungsmitteln, Treibstoffen, Mineralölen, Clophen, Fetten, Harzen usw. erwünscht. Diese Entwicklungslösung liegt im Sinne des Vierjahresplanes, da zur Erfüllung der genannten Forderungen die bisher zum Aufbau der Lacke verwendeten Öle, wie Holzöl und Leinöl, ganz oder teilweise durch Kunsthärze ersetzt werden müssen.

¹⁰⁾ Kolloid-Z. 82, 1 [1938].

¹¹⁾ S. a. Hagedorn, Kunststoffe 27, 89 [1937].

Die Schwierigkeiten, die sich dieser Entwicklung entgegenstellen, sind zunächst verarbeitungstechnischer Natur, denn die Lacklösungen müssen weitgehend den vorhandenen Drahtlackiermaschinen angepaßt werden. Während die bisherigen Öllacke normalerweise einen Trockengehalt von 60% haben, muß man z. B. bei Kunstharslacken häufig wegen der hohen Viscosität der Kunstharslösungen zu verdünnteren Lösungen übergehen. Auch kann man das wegen seines günstigen Siedeverlaufes für den Fahrprozeß sehr vorteilhafte Lackbenzin für Kunstharslacke nicht immer verwenden. Die nicht härtbaren Kunstharsze ergeben Lackfilme, die oft keine ausreichende Druck-Wärme-Beständigkeit besitzen, während bei härtbaren Harzen unerwünschte Alterungserscheinungen beobachtet worden sind.

Trotz der Vielzahl der zu erfüllenden Bedingungen sind die Versuche gut fortgeschritten, so daß voraussichtlich schon in kurzer Zeit ölarme bzw. ölfreie Lacke vorliegen werden, die praktische Anwendung finden können.

Dr. W. Röhrs, Berlin: „**Harzträger und Füllstoffe in Preßstoffen**.“

Bald nach der Erfindung des härtbaren Phenolharzes Bakelite, das zunächst als reines Harz in gegossenem Zustande gehärtet wurde, kam man auf den Gedanken, „Füllstoffe“ zu verwenden wie beim Kautschuk.

Die Typentafel unterscheidet 2 große Gruppen: die anorganischen Füllstoffe und die organischen. Die anorganischen Füllstoffe beeinflussen alle Preßstoffe in Richtung höherer Glutfestigkeit, steigern die Wasserbeständigkeit, erhöhen aber auch das spez. Gewicht. Der älteste und noch heute wichtigste Füllstoff ist die Asbestfaser. Asbestfasern in verschiedenen Sorten und Faserlängen werden verarbeitet zu Preßstoffen Typ 11. Asbestgewebe, neuerdings Asbestschnur, ergeben Preßstoffe Typ M. Versuche mit Schlackenwolle und Glaswolle an Stelle des ausländischen Asbestes blieben erfolglos; ebenso war den Preßstoffen mit Quarzmehl oder mit Schamotte-mehl als Füllstoff nicht der erwartete Erfolg beschieden. Mineralisch weichere Gesteinsmehle vermeiden Formenverschleiß und ergeben weniger spröde Preßteile als Quarz und Schamotte. Trotzdem bleiben die Preßstoffe Typ 11 denen von Typ 12 unterlegen.

Andere mineralische Füllstoffe sind z. B. der wasserhaltige Gips, der mit Nitrocellulose vermischt dieser die gefährliche Brennbarkeit nahm. Baryt ist ein beliebter Füllstoff, der zwar als Beschwerungsmittel dient, aber bei gewichtsmäßiger Harzanteilberechnung sich sehr günstig auf das Fließvermögen auswirkt. In diesem Sinne gleich, aber auch aufhellend bzw. farbend wirken Lithopone und andere Erdfarben. Als billiges Beschwerungsmittel muß auch Schiefermehl angesehen werden, das in den Preßstoffen Typ 2, 3, 6, 7 und 8 eine Rolle spielt. Dem Graphit und anderen Sonderstoffen fallen besondere Aufgaben zu.

Unter den organischen Füllstoffen, die man als Harzträger bezeichnet, ist das Holzmehl der bedeutendste und älteste. Sägemehl und Hobelspäne, selten ganze Stempel, sind die wesentlichen Rohstoffquellen. Der Bedarf der Kunststoffindustrie hat die deutsche Holzmehlindustrie großgezogen.

Zellstoff oder Papier, getränkt oder gestrichen, ist die Grundlage des Hartpapiers. Neuerdings erzeugt man Hartpapier auch nach dem Holländer-Verfahren, das auch die Grundlage der PT-Pappen und -Schnitzel ist, während die eigentlichen Schnitzelmassen nach Wolff nach dem Tränkverfahren erzeugt wurden. In den Preßstoffen Typ K kommt dem reinen Zellstoffmehl nur die Rolle eines farblosen Harzträgers zu.

Baumwolle in Gestalt von Flocken war einer der ältesten Füllstoffe. Vorgespinste, wie Fäden und Gewebe, grobe wie feine, bilden die Harzträger für Preßmassen Typ T₁ und T₂, während Preßstoff Typ T₁ Baumwollgewebeschnitzel enthält, die aus Abfällen der Wäsche- und Konfektionsfabriken gewonnen werden. Sorgfältige Entschichtung ist unerlässlich. Leinen als hochwertiger Gewebestoff hat wieder Bedeutung erlangt, und bestimmte heimische Holzfasern scheinen erfolgversprechend. Deutscher Hanf spielt praktisch noch keine Rolle, während Sisalfaser ungemein zähe Preßstoffe ergibt.

Tierische Haare, Wolle und Seide sind keine brauchbaren Harzträger, und pflanzliches Eiweiß (Protein von Sojabohnen) hat sich als Zusatzstoff nicht bewährt.

Von den künstlichen Faserstoffen scheidet Acetatselide aus, während regenerierte Cellulose, insbes. als Zellwolle, richtig verarbeitet und angewandt, gleich geeignet wie Baumwolle sein sollte. Es fehlen noch ausreichende Erfahrungen.

Solche zu sammeln ist Aufgabe der Zukunft. Ferner müssen die Wechselwirkungen zwischen Harzträger oder Füllstoff und Harz grundlegend erforscht werden, sowohl in chemischer als auch in physikalischer Richtung. Den Einfluß der Füllstoffart und -menge auf Fließvermögen, Wärmeleitung, spez. Gewicht, auf die chemische Beständigkeit, Quellbarkeit und Maßhaltigkeit, auf Reibungswiderstand und Zähigkeit genau erkennen und zahlenmäßig festzulegen, ist eine Pionierarbeit für die umfangreichere und zweckmäßigere Anwendung der Kunstharspreßstoffe.

Aussprache:

G. Kränzlein, Frankfurt a. M.: Wie bereits erwähnt, ergibt Quarzmehl als Füllstoff für Phenoplaste zu spröde Preßlinge. Im Asplittkitt liegt ein selbsthärtender Kitt auf Phenoplast- und Quarzmehlbasis vor, der bei Ausmauerungen z. B. bei Sulfitkochern bereits im größten Maße verwendet wird. — Auf die Frage von Scheiber jun., Leipzig, ob bereits Versuche mit künstlich gezüchteten Asbestfasern vorliegen, antwortet Vortr.: Künstlicher Asbest, von dem vor Jahren in der Literatur berichtet wurde, ist meines Wissens noch nicht in solchen Mengen hergestellt worden, daß man auch nur einen kleinen Versuch über seine technische Brauchbarkeit hätte machen können. Es ist mir auch nicht bekannt, ob der synthetische Asbest biegsam ist wie natürlicher Asbest im Gegensatz zu Schlackenwolle und Glaeseride, die beide druckempfindlich sind und leicht zu Pulver zerfallen.

Dr. O. Jordan, Ludwigshafen a. Rh.: „**Umstellungsaufgaben auf dem Gebiete der trocknenden Öle und Harze im Vierjahresplan.**“

Im In- und Ausland sind starke Bewegungen zu beobachten, natürliche Öle und Harze zu besseren Fertigprodukten zu veredeln. Im Ausland stehen dazu verschiedene neuerdings plantagenmäßig angebaute Öle zur Verfügung. Die Fragestellung lautet dort: „Was kann man aus billigen Ölen und Kopalen durch Veredlung gewinnen?“ Da diese Stoffe für zahlreiche, vor allem industrielle Lackierungen nicht ausreichen, erwächst im Ausland eine bedeutende Industrie synthetischer Rohstoffe und Bindemittel.

In Deutschland stellt man die Frage: „Wieweit sind trocknende Öle und natürliche Harze unumgänglich erforderlich?“

Man kann sie zwar auf verschiedenen Gebieten nicht entbehren, doch läßt sich ihre Menge stark einschränken. Die hierin erzielten Fortschritte gründen sich auf grundlegende Arbeiten über Wasserabspaltung aus Ricinusöl, über besondere Eindickungsstufen des Leinöls und über die Ausbildung geschlossener Kessel für die Herstellung von Standöl und für die Harzaufbereitung; diese im Ausland anfangs verkannten Arbeiten gewinnen dort neuerdings starkes Interesse, je mehr der Chemiker Einfluß nimmt.

Neben natürlichen Ölprodukten gewinnen die synthetischen Erzeugnisse schnell steigende Bedeutung. Die bei geringem Ölgehalt des fertigen Lackes überaus dauerhaften Alkydharze erleben einen ähnlichen Aufschwung wie im Ausland, aber bei uns teilweise für andere Verwendungen. Neuerdings ist es gelungen, die ersten rein deutschen Alkydharze herzustellen.

Rein synthetische Produkte haben sich vielfach durchgesetzt, wo man im Ausland noch ölhaltige Erzeugnisse verwendet. So konnten lufttrocknende Lacke gewonnen werden, welche gleiche Dauerhaftigkeit haben wie ofentrocknende ölhaltige Lacke des Auslandes. Große Fortschritte sind mit einheimischen Bindemitteln erzielt worden für Linoleum, Wachstuch, Öltuch und für Öltränkungen. Auch gegen Seewasser und Chemikalien beständige synthetische Anstriche haben sich vielfach ölhaltigen Produkten überlegen gezeigt. Für das Leichtmetallgebiet wurden ölfreie Anstrichsysteme gefunden.

Als Hauptverbraucher ölhaltiger Produkte bleibt vorerst der Maler, dessen Verbrauch durch die Schaffung des EL-Firnis bereits gesunken ist. Wege, zu einer weiteren Ölersparnis zu gelangen, sind mehrfach aufgezeigt worden. Da die Kenntnis

der richtigen Verarbeitung besserer einheimischer Erzeugnisse bei zahlreichen, besonders kleineren Firmen, sich nur langsam durchsetzt, wird mitunter noch reichlich Öl verbraucht; viele Umstellungen verlaufen allmählich, wobei der Chemiker der Lackindustrie wichtige Erfahrungen sammelt. Für die meisten Zwecke stehen heute befriedigende und oft qualitativ überlegene deutsche Produkte zur Verfügung. Um trocknende ausländische Öle dort, wo sie unentbehrlich sind, durch trocknende Produkte heimischer Erzeugung zu ersetzen, sind wichtige Ansätze vorhanden, die es auszubauen gilt.

Aussprache:

Kölln, Leipzig, fragt den Vortr., wie er sich das „Selbst-anröhren“ von Farben, besonders hochwertigen fetten Anstrichmitteln, im Malergewerbe und Klein-Farbenhändlergewerbe der Großstädte im Vergleich zu beispielsweise Amerika denkt. Nur aus Rücksicht auf die Existenz der Kleinfarbenhändler ist die vom Gros der Lackindustrie zur Vereinfachung der Lagerhaltung usw. und zur Vermeidung von Verschnitt bei der Dosenherstellung erstrebt Umstellung auf Liter-Emballagen gegenüber Verkauf nach Gewicht, also von Gewicht auf Volum, gescheitert. — Vortr.: Im Ausland ist durch Herausbringen hochwertiger Fertigfarben durch die Lackfabriken im Laufe vieler Jahre der Verbraucher an bestimmte hohe Qualitäten und besondere Eigenschaften gewöhnt worden; der Maler hat es richtiger gefunden, solche Fertigfarben zur Befriedigung der Anforderungen von der Lackindustrie zu beziehen, zumal er durch Anreiben von Öl und Pigment viele Qualitäten nicht selbst herstellen kann. In Deutschland sucht man durch systematische Schulung der Maler, Betonung des Gewerbestolzes, Werkstoffprüfstellen u. dgl. den Qualitätsgedanken allgemein zu fördern; leider entscheidet bei vielen Auftraggebern allein der Preis; die weitere Förderung der Qualität setzt deshalb vor allem Aufklärung beim letzten Verbraucher voraus.

Oberreg.-Rat Dr. E. Merres, Berlin: „Zur Verwendung von Kunststoffen als Werkmaterial für Lebensmittelgeräte.“

Über die Verwendbarkeit von Kunststoffen zur Herstellung von EB- und Trinkgeschirr sowie an Lebensmittelgeräten liegen bereits einige Erfahrungen vor. Die Beeinflussung der Lebensmittel durch jene Werkstoffe ist verschieden, je nachdem es sich um trockene, feuchte, stark oder schwach saure, alkoholhaltige oder fettige Waren handelt, je nachdem Phenoplaste, Aminoplaste oder Polymerisationserzeugnisse verarbeitet worden sind. Wenn auch von einer gesundheitlich nachteiligen Behaftung der Lebensmittel schwerlich die Rede sein kann, so könnte u. U. auf eine Verdorbenheit im Sinne des Lebensmittelgesetzes erkannt werden. Deshalb ist die Festsetzung von Grenzzahlen für die Abgabe von Phenol, Ammoniak usw. nach Analogie anderer gesetzlicher Vorschriften über das Ausscheiden schädlicher Bestandteile notwendig. Manchen Kunststoffen ist im übrigen bereits jetzt eine besondere Brauchbarkeit für lebensmittelgewerbliche Zwecke zuzusprechen.

Doz. Dr. habil. E. Mörath, Berlin: „Fortschritte der Verleimung mit Kunststoffen.“

Das vergangene Jahr brachte einen erfreulichen Aufschwung der Verwendung von Kunsthärzen als Leimstoffe, der auch zahlreiche neue Kreise von Verarbeitern erfaßte, die bisher ausschließlich an den althergebrachten Leimen festhielten, ohne die Neuheiten auf diesem Gebiet überhaupt zu beachten.

Von der ältesten Gruppe der Kunsthärzeime, den Phenol-Formaldehyd-Kunsthärzen, ist nach wie vor der Tego-Leimfilm der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, der wichtigste Vertreter. Durch eine neue Ausführung überwand er den bei großen Holzdicken stark fühlbaren Nachteil, daß zur Erreichung der für die Bildung des Resitzstandes nötigen hohen Temperaturen (135—140°) in der Leimfuge eine sehr lange Zeit erforderlich war. Man ging nämlich dazu über, ein Drahtgewebe von 9 Maschen je Zoll und 0,4 mm Drahtdurchmesser sowohl als Kunsthärzträger als auch als Wärmeerzeuger anzuwenden und kann nun mit Hilfe einer einfachen Widerstandsregelung durch niedergespannten Strom in der Leimfuge beliebige Temperaturen bis zu 200° erzeugen. Da auf diese Weise auch eine Diffusion der Feuchtigkeit des Holzes in tiefer gelegenen Schichten bewirkt wird, ergab sich erstmalig eine Möglichkeit, feuchte, ja direkt nasse Hölzer zu verleimen, während man bisher bei Phenol-Formaldehyd-Kunsthärzleimen die Holzfeuchtigkeit in den Grenzen von 8—15% halten mußte, was für viele Betriebe praktisch unmöglich war.

Die Phenol-Formaldehyd-Kunsthärzeime haben dann in großem Umfang Eingang in die Herstellung der Faserplatten gefunden, wobei es notwendig war, gut im Wasser verteilbare Emulsionen zu erproben und auch Emulsionsgemische mit Fettsäuren, Montansäuren und Paraffin zur Erhöhung der wasserabstoßenden Wirkung anzuwenden. Ferner schritt die Anwendung der Phenol-Formaldehyd-Kunsthärzeime auch in der Verbindung von Kunststoffen mit Holz, Faserplatten, ja sogar Metallen sowie untereinander fort, welche bisher sehr große Schwierigkeiten bereitet haben.

Die zweite Gruppe, die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, sind in ihren Rohstoffquellen (im Gegensatz zu der zurzeit etwas knappen Versorgungslage mit Phenol und Kresolen bei der ersten Gruppe) unbeschränkt, da sie ja im wesentlichen nur Stickstoff aus der Luft, Kohle und Wasser benötigen. Der auf diesem Gebiet führende Kauritleim der I. G., der bisher als wäßrige Lösung eines mittleren Kondensationsproduktes in den Handel kam und als solche nur beschränkte Lebensdauer besaß, ist neuerdings auch in Pulverform herausgebracht worden, in welcher er nach den bisherigen Untersuchungen eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer — mindestens zwei Jahre — besitzt. Dadurch steht seiner Verbreitung in den weitesten Kreisen des Schreiner- und Bauhandwerks nichts mehr im Wege.

Konstruktive, interessante Ausführungsbeispiele werden im Bilde gezeigt. Die Sperrholzindustrie, die die größten Leimmenge verbraucht, ist für viele Zwecke gezwungen, die Kunsthärzverleimung durch Streckungsmittel zu verbilligen. Das nach vielen Versuchen als bestgeeignet erprobte Streckungsmittel Roggengemehl mußte wegen der knappen Nahrungsversorgungslage für diesen Zweck ab 31. Dezember 1937 verboten werden. Umfangreiche Versuche mit Ricinussschrot, Leguminosenstärken usw. lieferten gute Erfolge; ein geeignetes Streckungsmittel besteht in einer besonderen Mischung von Kartoffelmehlkleister und feinem Holzmehl, die sogar in bezug auf Wasserfestigkeit und Wirtschaftlichkeit noch Vorteile bietet.

Bei den übrigen Gruppen der Kunsthärzeime sind im abgelaufenen Jahr keine wesentlichen Fortschritte zu verzeichnen.

Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V.

und

Gesellschaft für Korrosionsforschung und Werkstoffschutz im VDCh.

Gemeinschaftstagung am Donnerstag, dem 9. Juni 1938.

Verhandlungsthema: „Korrosion durch Gase in der chemischen Technik und ihre Verhütung.“

Vorsitzender:

Prof. P. Duden, Neuhaus, und Dr. W. Wiederholt, Berlin.

Prof. Dr. Fischbeck, Heidelberg: „Über den Verlauf der Umsetzungen von Metallen mit Gasen.“

Eine theoretische Behandlung der Umsetzungen von Metallen mit Gasen ist nach drei Gesichtspunkten bestimmt. Der erste betrifft die auftretenden Gleichgewichte, der zweite die Reaktionsgeschwindigkeiten und der dritte die Art der Einzelumsätze, welche zwischen Atomen und Molekülen erfolgen. Auf Grund der Gleichgewichte ist zu ersehen, welche

Stoffe unter gegebenen Umständen auftreten können und welche nicht. Ein Beispiel ist die Zunderung des Eisens, bei der unter 570° das FeO nicht gebildet werden kann. Aus den Gesetzen des zeitlichen Ablaufs läßt sich entnehmen, welche Vorgänge sich abspielen, über welche Stufen die Reaktion läuft und wie sich chemischer Umsatz und Diffusion überlagern. Je nach den Bedingungen ist diese oder jener bestimmt für den Gesamtablauf. Eine Zerlegung in die Teilvergänge führt zu den Ursachen, welche die Geschwindigkeit des Angriffs von Gasen auf Metalle regeln. Die Kenntnis