

Bei so niedrigen Sauerstoffkonzentrationen tritt jedoch anaerobe Atmung auf, welche von einer Bildung anomaler Mengen Alkohol und Acetaldehyd begleitet ist. Diese physiologischen Störungen wirken sich praktisch meist durch eine Einbuße an Geschmack und Aroma aus.

In technisch reinem Stickstoff (0,5 bis 0,8% O₂) hält sich die Zwiebelsorte „Zittauer gelbe Riesen“ bei einer Temperatur von +0,3° und 95% relativer Feuchtigkeit besser als in Luft bei -2,5°³³⁾.

Sauerstoff spielt beim Ranzigwerden der Fette eine große Rolle. Die Lagerung von Fett und Trockenmilch in reinem Stickstoff scheint für die Zukunft neue Möglichkeiten zu bieten³⁴⁾. *Heiß u. Engel*³⁵⁾ konnten durch Lagerung von Butter in reinem Stickstoff und Wasserstoff bei 0° die 1,6 bzw. 2fache Haltbarkeit gegenüber Kontrollproben in Luft erzielen.

Unter gleichzeitiger Anwendung eines Druckes von 8 atü und reinem Sauerstoff lässt sich bei Temperaturen unterhalb +8° die Haltbarkeit von Milch verbessern³⁶⁾. Dasselbe Verfahren bietet bei der Anwendung auf See-fische nur geringfügige Vorteile³⁷⁾. Durch die Behandlung wird die Bakterientätigkeit gehemmt.

III. Zusätze von Ozon, Schwefeldioxyd und Ammoniak zur Lagerluft.

Die oxydierende Wirkung von Ozon gestattet in erster Linie die Abtötung und Hemmung von Mikroorganismen. Die Anwendung von Ozon empfiehlt sich deshalb bei Lebensmitteln, deren Haltbarkeit durch die Entwicklung von Bakterien und Schimmelpilzen bestimmt wird, wie z. B. Fleisch. Eine praktisch ins Gewicht fallende Wirkung ist nur im Zusammenhang mit niedrigen Temperaturen (um 0°) möglich. Die Ozonbegasung verbietet sich bei Lagergütern, welche schon gegenüber Sauerstoff empfindlich sind (z. B. Fette). Die Wahl der Ozonkonzentration ist begrenzt, da durch die oxydierende Wirkung

³³⁾ R. Heiß u. G. Kaeß, Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe von Plank u. Heiß. Parey-Verlag. 1936/37, S. 89, 91.

³⁴⁾ F. Kidd u. T. Moran, Ice and Cold Storage **46**, 102 [1938].

³⁵⁾ R. Heiß u. K. Engel, Milchwirtschaftl. Forschg. **17**, 8 [1935].

³⁶⁾ Schwarz, diese Ztschr. **50**, 39 [1937].

³⁷⁾ E. Loeser, Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe von Plank u. Heiß. Parey-Verlag. 1936/37, S. 36.

die Beschaffenheit und das Aussehen nicht nachteilig verändert werden dürfen³⁸⁾.

Die toxische Wirkung von Schwefeldioxyd wird gelegentlich benutzt, um Schimmelpilze zu vernichten, besonders bei der Lagerung von Weintrauben. Eine acht-tägige Behandlung mit 0,0015% SO₂ bei 0° war nur teilweise erfolgreich³⁹⁾. Die Fäulnis von Tomaten und Orangen war bei Aufbewahrung in Luft mit rund 1% Ammoniak (Temperatur 12° bzw. 3°) geringer als bei Parallelproben in reiner Luft⁴⁰⁾. Geschmack und Aussehen leiden unter der Begasung nicht. Außerdem wurde zur Vernichtung von Mikroorganismen die Anwendung anderer Gase und Dämpfe (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Diphenyl, o-Phenyl-phenol) vorgeschlagen, die zum Teil stark keimtötend sind, jedoch die Forderung, die Beschaffenheit des Lebensmittels in gesundheitspolizeilicher Hinsicht nicht zu verändern, nicht hinreichend erfüllen.

Die praktische Anwendung der Gaskaltlagerung konnte auf Grund vorausgegangener umfangreicher Versuche vor allem in England eingeführt werden. Die Konservierungsart bedeutet auch für die deutsche Vorratshaltung ein wertvolles Hilfsmittel. An der Schaffung der Grundlagen wird zurzeit gearbeitet⁴¹⁾.

Die im Zusammenhang mit der Gaslagerung der leichtverderblichen Lebensmittel auftretenden chemischen und biochemischen Vorgänge sind zum überwiegenden Teil ungeklärt. In den CO₂-O₂- und N₂-haltigen Atmosphären dürfte insbes. der Einfluß des Kohlendioxyds auf die Tätigkeit der Enzyme im lebenden und z. T. auch im toten Organismus (Fett, Eier) eine Rolle spielen. In den meisten Fällen erfährt die Enzymwirkung wahrscheinlich eine Hemmung, welche bei den verschiedenen Enzymen sehr unterschiedlich sein kann.

Die Erforschung der enzymatischen Vorgänge des Organismus im Hinblick auf den Einfluß der Gasbehandlung im besonderen und der chemischen und biochemischen Prozesse im allgemeinen kann der Ausbreitung des Anwendungsbereiches der Gaslagerung sehr förderlich sein.

³⁸⁾ G. Kaeß, Chemiker-Ztg. **62**, 365 [1938].

³⁹⁾ Siehe auch Note 11, S. 70.

⁴⁰⁾ R. G. Tomkins, Rep. Food Invest. Board **1932**, 65.

⁴¹⁾ R. Plank u. R. Heiß: Die Tätigkeit des Kältetechn. Instituts Karlsruhe. Parey-Verlag 1936/37, S. 81. [A. 100.]

Stand und Aufgaben der Kunststoffprüfung

Von Dr. J. HAUSEN, Berlin

Eingeg. 7. September 1938

Der rasch zunehmende Einsatz der Kunststoffe auf allen Lebensgebieten erfordert sowohl zur Vermeidung von Fehleinsätzen, insbesondere bei der Lösung von Austauschaufgaben, als auch zur Gewährleistung bestimmter Werkstoffeigenschaften für die Verarbeitung und den Verbrauch eine hochentwickelte Prüftechnik. Der Aufgabenkreis dieser Kunststoffprüfung ist sehr weit gespannt: Er umfaßt sowohl rein chemische und physikalisch-chemische als auch eine ganze Reihe rein physikalischer Verfahren, und er weist auch in seiner Zielsetzung und Methodik bedeutende Unterschiede auf. Man kann, um nur einige Möglichkeiten anzuführen, von der Seite des chemischen und physikalisch-chemischen Aufbaues her die Brücke zu den Eigenschaften der Kunststoffe schlagen, also die Werkstoffkenngrößen aus der Natur der Kunststoffe abzuleiten suchen und gewinnt damit den Anschluß der Forschung an das Prüfgebiet. Man kann aber auch von der Verarbeitung und dem Gebrauch ausgehen und

gewisse hierfür wichtige Kenngrößen festlegen, über deren Ermittlung im technologischen Prüfversuch man sich einigt. Man gelangt so zu einer der Praxis näherstehenden Methodik, die für die Typisierung der Kunststoffe wichtig geworden ist und in den Normblättern ihren Niederschlag gefunden hat. Man kann schließlich das fertige Kunststoffteil Prüfungen auf die besonderen physikalischen und mechanischen Eigenschaften unterwerfen, die für den jeweiligen Verwendungszweck von Bedeutung sind. Damit zieht man zugleich die Formgebung in die Prüfmethodik ein. Zwischen den genannten Fällen sind alle Übergänge möglich. Das Streben der an der Entwicklung dieses Gebietes beteiligten Kreise ist jedenfalls darauf gerichtet, die Extreme der wissenschaftlichen und technologischen Methodik einander zu nähern und schließlich diese immer mehr auf jene aufzubauen. Es ist daher besonders begrüßenswert, daß die mit der Bearbeitung der Prüftechnik betrauten Unterausschüsse des Fachausschusses

für Kunst- und Preßstoffe beim VDI und der Fachgruppe für Chemie der Kunststoffe im VDCh sich zu einer gemeinsamen Arbeitsgruppe „Physikalische und chemische Bewertung von Kunststoffen“ (Obmann: Prof. Dr. P. A. Thießen) zusammengeschlossen haben¹⁾, die ihre Arbeit bereits aufgenommen hat²⁾.

Chemische und physikalisch-chemische Kunststoffprüfung.

Die chemische und physikalisch-chemische Prüfung der Kunststoffe umfaßt im wesentlichen drei Aufgabestellungen. Die erste hat die chemische Analyse als die qualitative und quantitative Ermittlung der Zusammensetzung der Kunststoffe zum Gegenstand. Die zweite besteht in der Bestimmung des Polymerisationsgrades als einer wichtigen Kenngröße der hochpolymeren Körper überhaupt. Die dritte bezweckt eine Bewertung der Kunststoffe hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber der Einwirkung von chemischen Agentien aller Art und liefert damit Grundlagen für den praktischen Einsatz der Kunststoffe unter den verschiedensten Bedingungen.

Chemische Kunststoffanalyse.

Die chemische Analyse der Kunststoffe ist, abgesehen von den analytischen Methoden für die älteren Kunststoffe, wie Celluloid, Kunsthorn usw., hinter der Entwicklung der synthetischen Kunststoffchemie zurückgeblieben. Es ist bezeichnend, daß sie selbst bei den typisierten Kunststoffen, deren Entwicklung praktisch abgeschlossen ist, noch keinen Eingang in die einschlägige Normung³⁾ und Typisierung⁴⁾ gefunden hat. Anderseits ist sie für den Hersteller, Verarbeiter und Verbraucher von nicht zu unterschätzender Bedeutung. Für den ersten als Mittel der Fabrikationskontrolle, für die beiden letzten als Mittel zur Nachprüfung der Herstellerangaben, wie insbesondere zur Feststellung von Qualitätsunterschieden innerhalb verschiedener Lieferungen, in allen Fällen zur Identifizierung von Kunststoffen unbekannter Zusammensetzung. Für die qualitative Analyse, die in erster Linie dem letztgenannten Zweck dient, ist kürzlich hier von Bandel ein systematischer Gang beschrieben worden⁵⁾, der insbesondere in bezug auf die Thermoplaste auch eine Reihe von Angaben über quantitative Bestimmungsverfahren enthält. Diese Darlegungen seien im folgenden ergänzt durch einen kürzlich von W. Esch beschriebenen quantitativen Analysengang härtbarer Preßmassen, wie er im Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem entwickelt wurde⁶⁾.

Für die quantitative Analyse härtbarer Preßmassen ist es zunächst erforderlich, den in vielen Preßmischungen enthaltenen Härtungsbeschleuniger (Hexamethylentetramin) zu entfernen. Das geschieht durch Ausziehen mit Wasser von 50°. Der Beschleuniger wird dann qualitativ und quantitativ bestimmt. Der Rückstand der Preßmischung wird bei 70° getrocknet und anschließend im Graebe-Apparat mit Aceton extrahiert. Das extrahierte Harz wird gewogen und qualitativ darauf untersucht, ob es vorwiegend ein Phenol- oder ein Kresolharz ist. Der Rückstand der Extraktion enthält die Füllstoffe, die nach Trocknung und Wägung zunächst mikroskopisch untersucht, dann teilweise verascht (anorganische Füllstoffe), teilweise mit Natronkalk erhitzt (4 h, 250°) und im wäßrigen Auszug auf Phenol (Anwesenheit gemahlener Preßstoffabfälle) geprüft werden.

¹⁾ Vgl. Kunststoffe 28, 37 [1938].

²⁾ Tagung am 17. Juni 1938 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, vgl. P. A. Thießen, Kunststoffe 28, 225 [1938]; im gleichen Heft sind die Vorträge der Tagung veröffentlicht.

³⁾ DIN 7701.

⁴⁾ Typisierung der gummifreien nichtkeramischen Isolierpreßstoffe, vgl. Kunststoffe 27, 330 [1937].

⁵⁾ Diese Ztschr. 51, 570 [1938].

⁶⁾ Kunststoffe 28, 226 [1938].

Schwieriger ist die quantitative Analyse gehärteter Preßstoffe, bei der die Höhe des Acetonextraktes den Grad der Aushärtung erkennen läßt, während eine Aschenbestimmung über die Anwesenheit anorganischer Füllstoffe Auskunft gibt. Für die quantitative Ermittlung des wirklichen Gehaltes an Harz und Füllstoff haben Esch und Nitsche kürzlich ein neues Verfahren mitgeteilt⁷⁾, nach dem es möglich ist, auch organische Füllstoffe von gehärtetem Phenolharz ohne wesentliche Schädigung zu trennen und somit die organischen Füllstoffe annähernd quantitativ zu bestimmen.

Das Verfahren beruht darauf, daß alkalische Mittel ausgehärtetes Phenol- und Kresolharz angreifen und daß organische Basen mit besonderem Vorteil zum genannten Zweck verwendbar sind. Von den phenolischen Substanzen haben die Naphthole das stärkste Angriffsvermögen. Es wird z. B. durch Einwirkung von α - oder β -Naphthol im geschmolzenen Zustand möglich, bei Preßstoffen der Typen T1, T2, T3, Z1, Z2, Z3, bei Hartpapier und Hartgewebe den organischen Füllstoff völlig von dem umhüllenden Kunsharz zu befreien, ohne ihm zu zerstören. Insbesondere kann auch bei Preßteilen der Typen T3 und Z3, für die die Bedingung besteht, daß beim Preßvorgang der Faserverbund in seiner ursprünglichen Anordnung weitgehend erhalten bleibt, geprüft werden, ob und inwieweit diese Bedingung erfüllt ist.

Zur Ausführung des Verfahrens wird die gewogene Probe in einer Drahtgewebehülse in einem kleinen Autoklaven in geschmolzenes Naphthol eingehängt und während 24 h bei 160–180° darin belassen. Sie wird dann durch ein Gemisch von 1 Teil Alkohol : 3 Teile Benzol vom anhaftenden Naphthol befreit, anschließend mit Äther extrahiert und getrocknet. Die Differenz der Einwaage gegenüber der Rückwägung ergibt annähernd den Harzgehalt des ausgehärteten Preßstoffes.

Auf manchen Anwendungsbereichen der Kunststoffe besteht die Notwendigkeit, analytische Untersuchungen für bestimmte, begrenzte Zwecke auszuführen. Ein Beispiel dafür bildet die chemische Prüfung von kunststoffisolierten und -ummantelten Leitungen. Für einen Teil der hier in Frage kommenden Massen hat der Unterausschuß „Kunststoffe an Stelle von Kautschuk und Guttapercha“ der Fachgruppe für Chemie der Kunststoffe im VDCh unter Leitung von P. Nowak Prüfverfahren ausgearbeitet. Für die auf Grundlage Polyvinylchlorid bzw. Mischpolymerisat + Weichmacher (mit und ohne Füllstoffe) hergestellten Mischungen hat kürzlich H. Doehring ein Analysenverfahren beschrieben⁸⁾.

Das zerkleinerte Material wird nach dem Trocknen zunächst mit wasserfreiem Äther im Graebe-Apparat unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mindestens 6 h extrahiert. Der Rückstand des ätherischen Extraktes besteht fast restlos aus Weichmacher, er wird gewogen und auf die ursprüngliche Mischung berechnet. Das vom Ätherlöslichen befreite Material wird mit wäßrigem Methanol (1:1) extrahiert. Der Rückstand der Methanolösung enthält Dispersions- und Stabilisierungsmittel. Das von Ätherlöslichen und Methanolöslichen befreite Material wird hierauf in Cyclohexanon bei 50–60° gelöst, mit Aceton verdünnt und bei 3000 U/min 1–2 h zentrifugiert und darauf dekantiert. Die Füllstoffe werden etwa viermal mit Aceton aufgerührt, zentrifugiert, dekantiert und schließlich im Zentrifugenglas bei 70° getrocknet und gewogen. In dem vom Ätherlöslichen und Methanolöslichen befreiten Material wird die Chlorbestimmung vorgenommen. Zur Feststellung, ob im jeweils vorliegenden Fall das Bindemittel aus Mischpolymerisat (MP), aus Polyvinylchlorid unnachchloriert (PCU) oder Polyvinylchlorid nachchloriert (PC) besteht, wird der Umstand benutzt, daß MP-Material etwa 45%, PCU-Material etwa 55% und PC-Material etwa 65% Cl aufweist.

Versuche zur Ausflockung des Bindemittels zwecks Chlorbestimmung aus der Cyclohexanon-Aceton-Lösung sind nicht restlos befriedigend verlaufen. Das Analysenverfahren selbst ist an verschiedenen Stellen erprobt worden und hat gute Übereinstimmung ergeben.

Die Bestimmung des Polymerisationsgrades, die identisch ist mit der Bestimmung der durchschnittlichen Molekülgröße, wird nach den für die Molekulargewichtsbestimmung an Hochpolymeren geläufigen Verfahren ausgeführt. In erster Linie kommen dafür Viscositätsmessungen

⁷⁾ Kunsharze u. a. plastische Massen 8, 249 [1938].

⁸⁾ Kunststoffe 28, 230 [1938].

in Betracht, die sich auf die Staudingerschen Beziehungen zwischen Viscosität und Molekülgröße gründen⁹⁾. Außerdem sind aber auch osmotische Verfahren für diese Zwecke durchgebildet worden¹⁰⁾, und für rein wissenschaftliche Zwecke besteht noch eine Anzahl weiterer Möglichkeiten, wie die isotherme Destillation, die Sedimentation in der Ultrazentrifuge, die Diffusion, die Dialyse usw.¹¹⁾.

Prüfung auf chemische Beständigkeit.

Die Prüfung der Kunststoffe auf Chemikalienbeständigkeit ist nicht nur im besonderen Hinblick auf ihre Verwendung als Austauschwerkstoffe für chemische Apparaturen von Wichtigkeit, sondern hat mit Rücksicht darauf, daß bei der technischen Verwendung, im Haushalt und auf anderen Verwendungsgebieten zahlreiche verschiedenartige Chemikalien auf die Kunststoffe zur Einwirkung gelangen, auch eine sehr allgemeine Bedeutung. Insbesondere deshalb, weil sie auch das Verhalten der Kunststoffe gegen die Einwirkung von Wasser und wasserhaltigen Stoffen einschließt.

Über die Wasserbeständigkeit der Kunststoffe und ihre prüftechnische Ermittlung liegt eine Untersuchung von P. Pinten vor¹²⁾, aus der hervorgeht, daß unter der Vielzahl der Kunststoffe jede Beständigkeitsstufe, von der fast absolut beständigen bis zur wasserlöslichen, anzutreffen ist. Auf Grund der Gewichtszunahme bei der Wasserlagerung von Normalstäben (20°, 7 Tage) lassen sich die Kunststoffe in fünf Stufen einteilen: 1. wasserlösliche oder unbegrenzt quellbare Stoffe (z. B. Methylcellulose, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol); 2. stark empfindliche Stoffe (z. B. Kuhhorn, Vulkanfiber, Zellglas); 3. mäßig empfindliche Stoffe (Hartpapier, Hartgewebe, Preßstofftypen S, T, Z); 4. schwach empfindliche Stoffe (reine Phenolharze, Preßstofftypen 1 und M, Celluloid, Cellulosetriacetat, Polymethacrylsäuremethylester); 5. nicht empfindliche Stoffe (z. B. Polystyrol, Polyvinylcarbazol, Polyisobutylen, Polyvinylchlorid).

Eine völlig zuverlässige Beurteilung der Wasserbeständigkeit ist jedoch auf Grund der bloßen Angabe der Gewichtszunahme (in mg je 100 cm² Oberfläche) nicht möglich, da auch der bei den verschiedenen Kunststoffen sehr unterschiedliche Sättigungswert eine wichtige Rolle spielt und auch die Form und Größe des Prüfkörpers von Bedeutung ist. Eine zuverlässige Beurteilung wird erst durch die Wiedergabe einer Zeit-Gewichtskurve bis zur Erreichung eines konstanten Wertes unter Zugrundelegung einer bestimmten Körperform möglich. Da bei Normalstäben der Sättigungswert bisweilen erst nach Jahren erreicht wird, ist es zweckmäßig, zur Beschleunigung der Prüfung dünnwandige Proben zu wählen. Ein Abfall der Kurve läßt erkennen, daß wasserlösliche Anteile vorhanden sind; diese lassen sich durch Auswiegen der später getrockneten Probe einigermaßen genau erfassen. Bei der Prüfung in feuchtigkeitsgesättigter Luft wäre ein solches Auslaugen nicht zu befürchten, indessen stößt dieses Verfahren mit Rücksicht auf die Möglichkeit von Taupunktunterschreitungen auf Schwierigkeiten.

Für manche Kunststoffe, die infolge ihrer Verarbeitungsweise Feuchtigkeit enthalten, ist auch die Lagerung in trockener Luft von Bedeutung; Preßstoffe der Typen S und K z. B. geben bei längerer Lagerung im Wärmeschrank erhebliche Wassermengen ab.

Die genormten Verfahren zur Bestimmung der Wasseraufnahme unterscheiden sich in den verschiedenen Ländern sehr beträchtlich¹³⁾.

⁹⁾ H. Staudinger u. W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 [1930]; H. Staudinger, Kolloid-Z. **51**, 71 [1930].

¹⁰⁾ G. V. Schulz, diese Ztschr. **49**, 863 [1936].

¹¹⁾ M. Ullmann, Molekülgroßenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe. Dresden u. Leipzig 1936.

¹²⁾ Kunststoffe **28**, 233 [1938].

¹³⁾ G. M. Kline, „Symposium on Plastics“, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **1938**, S. 35—51; vgl. Modern Plastics **15**, Nr. 8, S. 47, Nr. 9, S. 46, Nr. 10, S. 40 [1938].

In Deutschland besteht eine Prüfvorschrift¹⁴⁾ nur für Hartpapierplatten, nicht für formgepreßte Stoffe. Die Prüfung wird an einem Probestab 120 × 15 mm, Dicke wie angeliefert, durch Wasserlagerung während 96 h bei 15—25° ausgeführt, über die Vorbehandlung sind keine Angaben gemacht. In England besteht eine Vorschrift für formgepreßte und geschichtete Stoffe (E.R.A. Ref. B/S 3), die eine Lagerung bei 50° bis zur Gewichtskonstanz und eine Dauerwasserlagerung bei Raumtemperatur während 24 h vorsieht. In den Vereinigten Staaten ist bei formgepreßten Stoffen gemäß der Prüfvorschrift A.S.T.M. D 48—37 die Vorbehandlung für leicht und schwer erweichende Stoffe verschieden, die Dauerwasserlagerung wird bei 25° während 48 h vorgenommen; für geschichtete Stoffe ist gemäß A.S.T.M. D 229—37 T nach einer Vorbehandlung (1 h bei 105°) eine Lagerung während 2 h (25°), 24 h (25°) und bis zur Sättigung (20—30°) vorgeschrieben. Die Verfahren weichen aber nicht nur in der Dauer der Einwirkung, sondern auch in der Proben gestalt (Verhältnis der Gesamtoberfläche zum Volumen) und der Größe der Schnittflächen stark voneinander ab, so daß vergleichbare Werte nicht erhalten werden.

Die chemische Beständigkeit der Kunststoffe ist weitgehend von der Art und Konzentration der einwirkenden Stoffe, der Zeit, der Temperatur, dem Druck usw. abhängig. Während die älteren Kunststoffe nach dieser Richtung weitgehend erforscht sind, liegen für die neueren Kunststoffe, insbesondere die Thermoplaste, erst verhältnismäßig wenige Angaben vor. Eine zusammenfassende Übersicht über die chemische Widerstandsfähigkeit neuerer Thermoplaste hat kürzlich L. Kollek gegeben¹⁵⁾. Man hat, von der Wassereinwirkung abgesehen, grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Beeinflussung zu unterscheiden: die Einwirkung chemischer Agentien auf Grund ihrer Löseeigenschaften und die Einwirkung auf Grund von Umsetzungen mit dem Thermoplast. Auf Grund von Laboratoriumsversuchen und praktischen Erfahrungen lassen sich hinsichtlich des Verhaltens der Thermoplaste gegenüber diesen beiden Einwirkungsmöglichkeiten etwa folgende allgemeine Richtlinien aufstellen:

Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole haben in der Regel kein Lösevermögen für Thermoplaste auf Kohlenwasserstoffbasis (Polystyrol, Oppanol B), auf Vinylchloridbasis (Igelite), auf Esterbasis (Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester) und für Luvican. Eine gewisse Ausnahme machen die Polyvinylacetate, die vor allem in den niederen Alkoholen löslich sind. Ester und Ketone sowie verschiedene Ester-Mischlösungsmittel zeigen im allgemeinen stark lösende Wirkung, mit Ausnahme von Oppanol B und Luvican, die entweder unlöslich oder nur quellbar sind. Benzolkohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe lösen die meisten Thermoplaste gut, eine schlechte Lösewirkung zeigen sie bei den Igeliten MP und PCU. Gegen Benzinkohlenwasserstoffe und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe sind die Thermoplaste mit Ausnahme der auf Kohlenwasserstoffbasis auf gebauten beständig.

Gegen die Einwirkung stark reaktionsfähiger chemischer Substanzen sind die Thermoplaste überraschend widerstandsfähig. Das gilt besonders für die Thermoplaste auf Kohlenwasserstoff- und Vinylchloridbasis. Die Beständigkeit erstreckt sich sowohl auf Säuren und Alkalien als auch auf Oxydations- und Reduktionsmittel. Nur wenige Chemikalien von allgemeinerer Bedeutung wirken auf die Thermoplaste der genannten Art ein, so Chlor und konzentrierte Salpetersäure, aber auch gegen sie sind verschiedene Thermoplaste ausgezeichnet beständig. Beispielsweise wird Polystyrol nicht zerstört und Oppanol B von konzentrierter Salpetersäure selbst bei längerer Einwirkung nur wenig angegriffen. Bei manchen an sich nicht beständigen Kunststoffen, wie bei der Chloreinwirkung auf Igelit PCU, kommt eine Schutzschicht an der Oberfläche zur Ausbildung, die einen weiteren Angriff verhindert. Die Thermoplaste der Esterklasse weisen nicht die hohe Beständigkeit der vorgenannten Gruppe auf, weil sie der verseifenden Wirkung von Säuren und Alkalien unterliegen. Jedoch bestehen hier beträchtliche graduelle Unter-

¹⁴⁾ VDE-Vorschrift 0324.

¹⁵⁾ Kunststoffe **28**, 231 [1938].

schiede; z. B. nimmt die Säurebeständigkeit von den Polyvinylacetaten über die Polyacrylsäureester zu den Polymethacrylsäureestern zu. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel sind die Esterpolymerisate relativ gut beständig, wenngleich sie auch die Polymerisate auf Kohlenwasserstoff- und Vinylchloridbasis nicht erreichen.

Die vorstehenden Angaben beziehen sich lediglich auf weichmacherfreie Erzeugnisse; bei Kombinationen mit Weichmachungsmitteln muß der jeweils verwendete Weichmacher mitberücksichtigt werden. Die Angaben gelten ohne weiteres bis zu der allgemein gültigen oberen Gebrauchstemperatur von 40°. Die Beeinträchtigung der Festigkeitswerte ist aber bis zu 60° heraus bei den meisten anorganischen Säuren durchweg geringer als in Wasser.

In der Normung gilt die chemische Beständigkeit der Kunststoffe allgemein als prüftechnischer Sonderfall. Das deutsche Normblatt (DIN 7701) gibt nur einen allgemeinen Anhalt und empfiehlt in Zweifelsfällen Rückfrage bei dem Lieferer. Die britischen Normen für Isolierpreßstoffe beschränken sich auf Prüfverfahren zur Ermittlung der Wasserdampfbeständigkeit und Ölbeständigkeit. Die Festlegung einheitlicher Prüfbedingungen zur Prüfung der Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien, organische Lösungsmittel usw. steht noch aus. Ausätze dazu sind vorhanden¹³⁾. Ebenso liegt im neueren Schrifttum eine Reihe von Angaben über die chemische Beständigkeit handelsüblicher Kunststoffe¹⁷⁾ sowie insbes. über das Verhalten von Hartpapier und Hartgewebe gegenüber Chemikalien¹⁸⁾, ferner über die Beständigkeit von geschichteten Stoffen gegenüber Salzwasser, Öl und Benzinz-Benzol-Gemischen¹⁹⁾ vor.

Physikalische Kunststoffprüfung.

Die prüftechnische Ermittlung der physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe läßt sich je nach der Verarbeitungsstufe, in der sie erfolgt, in zwei Teilgebiete unterteilen. Das eine davon umfaßt die Prüfverfahren, denen der Kunststoff vor der Formgebung unterworfen wird und die darauf abzielen, seine verarbeitungstechnischen Eigenschaften zu erfassen. Das zweite bezieht sich auf den bereits fertig verformten Kunststoff und hat die Ermittlung der für den Gebrauch maßgebenden physikalischen Eigenschaften am Normalprüfstab oder am Fertigteil zum Gegenstand. Eine Übersicht über beide Gruppen von Prüfverfahren hat W. Röhrs gegeben²⁰⁾.

Prüfung von Preßmischungen.

Die für die Verarbeitung wichtigsten Eigenschaften sind bei der Erzeugung geschichteter Stoffe die nach Marcusson zu bestimmende Viscosität, der Schmelzpunkt oder richtiger die Erweichungsgrenze, die im Schmelzröhren auf $\pm 3^\circ$ genau bestimmt werden kann, bei Spiritus-Harz-Lösungen auch die mit dem Engler-Viscosimeter zu bestimmende Zähigkeit.

Für die Verarbeitung von Preßmischungen ist die wichtigste Kenngröße das Fließvermögen, d. h. die Fähigkeit der während des Preßvorganges bildsamen

¹⁶⁾ In Deutschland: VDE-Vorschrift 0250 und 0303; in Großbritannien: Vorschläge der British Electrical Research Association, vgl. J. Instn. electr. Engr. 81, 553 [1937].

¹⁷⁾ „Properties of Commercial Plastics“, Handbook of Chemistry and Physics, 21. Ausg. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (Ohio) 1936; „Plastics Properties Chart“, Modern Plastics 15, 120 [Okt. 1937].

¹⁸⁾ H. E. Riley, Ind. Engng. Chem. 28, 919 [1936].

¹⁹⁾ O. Kraemer: Kunsthärze und ihre Entwicklung als Werkstoff im Flugzeugbau. Jahrb. d. Deutschen Versuchsanstalt f. Luftfahrt 1933, Teil IV, S. 69.

²⁰⁾ Prüfung und Bewertung von Kunsthärzerzeugnissen, vgl. Kunststoffe 26, 47 [1936].

Masse, in alle Teile der Form hineinzufließen und insbesondere auch in ihr emporzusteigen („Steigfähigkeit“). Diese Kenngröße kann nicht durch Plastizitätsmessungen bestimmt werden, da bei den hohen Verarbeitungstemperaturen die Härtung ständig fortschreitet und die anfangs rasch fließende Masse schließlich infolge Erhärtung zum Stillstand kommt. Die Zeit, die sie dafür benötigt, die Härtezeit, ist eine weitere wichtige Kenngröße der Preßmischungen, aus der sich auch zugleich die Härtungsgeschwindigkeit als die Geschwindigkeit der chemischen Umwandlung des ursprünglich schmelzbaren Harzes zu einem unschmelzbaren hochpolymeren Körper ergibt. Eine dritte für die Verarbeitung wichtige Kenngröße ist die Schließzeit. Man versteht darunter die Zeit, die für das Erweichen der Masse (Plastizitätszeit) und das eigentliche Schließen der Form (Fließzeit) erforderlich ist. Die Schließzeit hängt demnach nur teilweise mit dem Fließvermögen zusammen, sie ist keineswegs ohne weiteres durch das Fließvermögen gegeben, da eine Mischung zwar gut fließen, aber schwer erweichen kann und umgekehrt. Eine vierte Kenngröße der Preßmischungen ist schließlich das Aushärtungsvermögen.

Zur Bestimmung des Fließvermögens sind zahlreiche Versuchsanordnungen gegeben worden. In England und Frankreich bedient man sich vielfach des Verfahrens nach Forrer²¹⁾, das darin besteht, daß die Preßmasse in eine spiralförmige, waagerechte Nut so hineingepréßt wird, daß sie sich von der Mitte aus nach außen durch den spiralen Weg fortbewegt. Je größer der erreichte äußerste Ringdurchmesser ist, desto höher ist das Fließvermögen der Preßmischung. Nach einem Verfahren von Amigo²²⁾ wird die Masse zu einer stehenden Schraubenlinie ausgepreßt. Die Länge des Weges, bis der Stempel zum Stillstand kommt, ist ein Maß für die unter den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen erhaltene Fließfähigkeit. Um den Grad der erzielten Durchhärtung zu messen, wird die frisch gepreßte Spirale in einem auf Preßtemperatur erwärmten Rohr durch Gewichte belastet, und man mißt die eintretende Verkürzung, die ein Maß für die Durchhärtung ist, wenn man voraussetzt, daß bei vollständiger Durchhärtung keine Verkürzung auftritt, was allerdings bei den meisten härtbaren Kunsthärtzen nicht der Fall ist. Im Zusammenhang mit dieser Prüfung bestimmt Amigo auch die Aushärtezeit einer Masse in Zeiteinheiten je mm Wandstärke; derartige Angaben werden jedoch zweckmäßiger in der Weise gemacht, daß man die Härtezeit für 1 mm Wandstärke angibt, da die Wärmeleitfähigkeit der Massen hier eine bedeutende Rolle spielt.

Bei dem Verfahren von Krah²³⁾ wird die Preßmischung unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen in einen engen senkrechten Schacht hineingepréßt. Die Höhe, die die emporsteigende Masse in diesem Fließkanal erreicht, bis sie infolge Härtung zum Stillstand kommt, ist ein Maß für die Fließfähigkeit. Die Härtungsgeschwindigkeit bestimmt Krah an halbkugeligen Schalen, die sofort nach dem Pressen unter konstanten Bedingungen (500 kg/cm², 165°, 1 min) in einer besonderen Prüfvorrichtung belastet werden, wobei die Durchbiegung des Bodens als Maß für die Härtung der Masse benutzt wird. Außerdem ist es aber auch möglich, die Härtgeschwindigkeit mit dem Fließprüfer selbst zu bestimmen, indem man die gepreßten Stäbchen einer Biegeprobe unterwirft²⁴⁾. In Wirklichkeit wird in beiden Fällen die „Wärmeleitfähigkeit“ bestimmt, die zwar mit der Härte zusammenhängt, aber ihr nicht streng proportional ist.

²¹⁾ Brit. Plastics 4, 52 [1932].

²²⁾ Plast. Massen Wiss. Techn. 7, 307 [1937].

²³⁾ Elektrotechn. Z. 52, 439, 850 [1931].

²⁴⁾ Plast. Massen Wiss. Techn. 4, 160 [1934].

Das Verfahren der Bakelite-Gesellschaft²⁵⁾, der Olsen-Bakelite-Fließprüfer²⁶⁾, beruht ebenfalls auf dem Einpressen der Masse in einen senkrechten beheizten Kanal, mit dem Unterschied jedoch, daß das Ausfließen der Tablette in den Fließkanal eine gewisse Zeit unterbunden werden kann, wodurch eine gewisse Vorhärtung eintritt, durch die wesentlich kürzere Stäbchen entstehen und auch der Einfluß der Härtezeit auf das Material erkennbar wird. Die Längen der erhaltenen Stäbchen in Abhängigkeit von den Vorhärtungszeiten ergeben Fließkurven, aus denen sich die Fließ- und Härtungseigenschaften der Preßmischungen entnehmen lassen. Außerdem ergibt sich daraus die Härtungszeit als die Zeit, nach der der Fließweg Null geworden ist. Der Erweichungsvorgang wird bei dieser Prüfung grundsätzlich ausgeschaltet, d. h. man bringt die zu prüfende Masse durch Vorwärmung in der Apparatur bereits vor der Prüfung in ziemlich plastischen Zustand. Die Schließzeit selbst wird in einem anderen Prüfverfahren ermittelt. Man mißt beim Auspressen einer Becherformmatrix die Zeit vom Auftreffen des Oberstempels auf die Preßmasse bis zum Schließen der Form, d. h. zum Aufschließen der Masse zu einem Becher.

Über die Anwendung des Olsen-Bakelite-Fließprüfers, der bisher vorwiegend für härtbare Preßmassen benutzt wurde, auf Thermoplaste liegt eine Untersuchung von C. H. Penning und L. W. H. Meyer²⁷⁾ vor. Die Verfasser untersuchten Stoffe verschiedener Härte, und zwar sowohl Spritzmassen als auch Preßmassen, ohne Vorwärmung. Die Stoffe wurden unter 105 kg/cm² in den Fließschacht gepreßt, und es wurde nach 2 min der Fließweg gemessen. Wenn man einen Fließweg von 25,4 mm (1 Zoll) bei einer Temperatur von 290° F (443,3° C) als Normbedingung und als Kennzeichen für ein Material von mittlerer Härte für Spritz- und Preßzwecke festlegt, so kann man von hier aus nach oben und unten die für 25,4 mm Fließweg erforderlichen Temperaturstufen von 5 zu 5° F zugleich zur Klassifizierung der Massen nach der Härte benutzen. In dieser Art haben die Verfasser den Bereich von 215° F (101,7° C) bis 365° F (185° C) in 31 Stufen unterteilt (14 Stufen hart, 14 Stufen weich, je eine Stufe mittelhart, mittelweich und mittel). Zur Klassifizierung der Härte eines gegebenen Materials ist die Temperatur zu bestimmen, bei der unter den gegebenen Bedingungen ein Fließweg von 25,4 mm erzielt wird. Um die hierfür erforderlichen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen überflüssig zu machen, haben die Verfasser für eine Reihe von Standard-Materialien verschiedener Härte die Beziehungen zwischen Fließweg und Temperatur ermittelt. Auf Grund dieser Kurven ist es möglich, aus einer einzigen Fließwegbestimmung, die zweckmäßig bei 275° F (135° C) ausgeführt wird, die Temperatur zu bestimmen, bei der die Masse 25,4 mm Fließweg hat. Mit zunehmender Härte nimmt allerdings die Genauigkeit dieses Bestimmungsverfahrens rasch ab, und es ist daher zweckmäßig, Massen mit einem kleineren Fließweg als 10 mm bei 135° mit einer höheren Temperatur zu prüfen. Zu berücksichtigen ist auch, daß nicht alle Massen die gleichen Abhängigkeiten zwischen Fließweg und Druck bzw. Temperatur aufweisen.

Auch mit dem Plastometer von Mooney²⁸⁾ sind Untersuchungen an Thermoplasten ausgeführt worden. Das Instrument bestimmt die Viscosität dadurch, daß sich eine Metallscheibe mit gerauhter Oberfläche langsam in einer bestimmten Menge plastischen Materials dreht, und zwar so, daß ein Schlupf vermieden ist. Demgegenüber mißt der Olsen-Bakelite-Fließprüfer nicht nur den thermoplastischen Fluß des Materials, sondern auch den Reibungswiderstand der fließenden Masse gegenüber den Wandungen des Fließkanals. Es wird geltend gemacht, daß mit Rücksicht auf das Spritzverfahren, bei dem ähnliche Widerstände auftreten, gerade die letzte Bestimmungsweise der Praxis näherkommt. Des weiteren sei auf das Plastometer von Houwink²⁹⁾ und den Plastographen von Brabender³⁰⁾, mit

²⁵⁾ Plast. Massen Wiss. Techn. 4, 161 [1934]; H. Ruppcrecht, Kunststoffe 28, 173 [1938].

²⁶⁾ U. S. A.-Pat. 2066016 vom 3. 2. 1934 (L. M. Rossi u. G. L. Peakes).

²⁷⁾ In „Symposium on Plastics“, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 1938, S. 23.

²⁸⁾ Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 147 [1934].

²⁹⁾ R. Houwink: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstarzen, Leipzig 1934.

³⁰⁾ Chemiker-Ztg. 61, 415 [1937].

denen bei härtbaren Kunststoffen eine Messung des Härtungsvorganges selbst möglich ist, verwiesen. Als neuzeitliche Apparatur für Messungen an Thermoplasten sei das Plastoskop nach A. Noll angeführt³¹⁾.

Physikalische Prüfungen an Normalstäben und Fertigteilen.

In mechanischer Hinsicht werden die Kunststoffe gekennzeichnet durch Biegefesteitigkeit, Schlagbiegefesteitigkeit, Zug- und Druckfestigkeit, Härte und Elastizitätsmodul. Von diesen im Normblatt DIN 7701 aufgeführten Kenngrößen haben nur die beiden ersten in der Typentafel⁴⁾ Aufnahme gefunden, zu ihnen ist aber neuerdings die Kerbzähigkeit hinzugekommen.

Die Bestimmung der Biegefesteitigkeit mit dem Schopper-Biegeprüfer unter Normbedingungen³²⁾ bietet keinerlei Besonderheiten. Bei der Ermittlung der Schlagfestigkeit ergibt sich eine Zunahme der spezifischen Schlagarbeit mit der Schlaggeschwindigkeit, während die schlagende Masse des Pendelhammers keinen Einfluß auf das Ergebnis hat³³⁾. Man muß also mit gleicher Schlaggeschwindigkeit und somit mit gleich langen Pendeln bei Pendelschlagwerken verschieden hoher Leistung arbeiten. Da diese Forderung konstruktiv schwer zu erfüllen ist, ist es zweckmäßig, mit zwei Schlagwerken verschiedener Leistung zu arbeiten, von denen das kleinere eine genaue Fehlerkorrektur aufweisen muß, damit auch Stoffe mit geringster Schlagfestigkeit einwandfrei geprüft werden können³³⁾.

Die Ansicht, die an ungekerbten Normalstäben nach VDE-Vorschrift 3020 erhaltenen Schlagbiegefesteitigkeit sei zugleich ein Maß für die Sprödigkeit bzw. Zähigkeit der Kunststoffe, hat sich als irrig erwiesen. Man hat daher auf Grund von Untersuchungen von R. Nitsche und W. Zebrowski³⁴⁾ über die zweckmäßige Durchbildung eines Kerbschlagverfahrens, insbesondere in bezug auf Kerbtiefe, Kerbwinkel, Kerbschärfe und Kerbform, ein vorläufiges Prüfverfahren zur Ermittlung der Kerbzähigkeit eingeführt und nach diesem gemessene Mindestwerte für die typisierten Kunststoffe in die neue Typisierung⁴⁾ aufgenommen. Das Verhältnis der Schlagwerte am ungekerbten Stab zu den am gekerbten Stab erhaltenen ist die Kerbeinflußzahl Kz, die bei den spröden Stoffen hoch (z. B. bei Typ K = 4,2), bei den zähen niedrig (z. B. Typ M, T1, T2 = 1) ist³⁵⁾.

Die Ermittlung der Druck- und Zugfestigkeit bietet keinerlei Besonderheiten. Dagegen sind die Ansichten über eine zweckmäßige Gestaltung der Härteprüfung und Definition des Härtebegriffes selbst noch nicht einheitlich. Die Härte wird in Angleichung an das bei der Metallprüfung gebräuchliche Verfahren als Widerstand gegen das Eindringen eines festen Körpers definiert und gemäß VDE-Vorschrift 0302 nach dem Kugeldruckverfahren ermittelt, jedoch während der Belastung, im Gegensatz zum Brinellverfahren, das nach Entlastung mißt. Man mißt also ebenso wie bei Stahl, bei dem die elastische Verformung vernachlässigbar ist, die Gesamtverformung. Bei Kunststoffen ist aber der Anteil der elastischen Verformung sehr beträchtlich, er beträgt nach S. Erk und W. Holzmüller³⁶⁾ 70—90%. Läßt man diesen Anteil unberücksichtigt, mißt man also nur die bleibende Verformung, so erhält man nicht nur eine ganz andere Größenordnung der Härtewerte, sondern auch eine andere Einstufung der untersuchten Stoffe, und zwar eine solche, welche mit der Ritzhärte

³¹⁾ Papierfabrikant 35, 365 [1937].

³²⁾ VDE-Vorschrift 0302/A1.

³³⁾ W. Kuntze, Kunststoffe 28, 238 [1938].

³⁴⁾ Kunsthärze u. a. plast. Massen 8, 33 u. 65 [1938].

³⁵⁾ R. Nitsche, Kunststoffe 28, 180 [1938].

³⁶⁾ Ebenda 28, 109 [1938].

besser übereinstimmt. Anderseits wird geltend gemacht³³⁾, daß die so ermittelten höheren Härtewerte einen unnatürlichen Begriff von dem Härtewiderstand ergeben, da die Last hier auf eine viel kleinere Fläche, als bei der Beanspruchung wirklich vorhanden war, bezogen wird. Schon im Hinblick auf die Prüfung gummiähnlicher Stoffe, die bei der Härtmessung das andere Extrem darstellen, wird man also mit der Prüfung der bleibenden Verformung allein nicht auskommen können, sondern der Beurteilung auch die gesamte Formänderung zugrunde legen müssen.

Zur vollständigen Beurteilung der mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe wird das von der statischen Prüfung erhaltene Bild durch eine dynamische Prüfung, d. h. durch die Ermittlung der Dauerfestigkeit, ergänzt werden müssen. Versuche über Dauerbiegefestigkeit an faserstoff- und holzmehlgefüllten Preßstoffen, über die *A. Thum, A. Greth und H. R. Jacobi*³⁷⁾ berichtet haben, haben die Fragen des Prüfverfahrens, des Prüfstabes und der Prüfmaschine hinreichend geklärt. Über einzelne Bedingungen und Einflüsse, wie Unterschied der Prüfstabdicke, Einfluß einwirkender Chemikalien usw., wird noch Klarheit zu schaffen sein.

Die vorstehenden Prüfverfahren werden an Normalstäben ausgeführt, deren Herstellung weitgehend den praktischen Preßbedingungen angeglichen ist. Zu ihnen treten noch Untersuchungen an fertigen Preßteilen bzw. an Proben, die solchen entnommen sind. Solche Untersuchungen erstrecken sich hauptsächlich auf die in die Typisierung aufgenommenen Eigenschaften, also in mechanischer Hinsicht auf die Biege- und Schlagbiegefestigkeit, die mit dem Dynstat-Gerät nach *Nitsche*³⁸⁾ ermittelt werden.

Thermische Prüfung.

Für die Kennzeichnung des thermischen Verhaltens der Kunststoffe wird gemäß DIN 7701 die Wärmefestigkeit nach *Martens*³⁹⁾ bzw. für die Prüfung am Fertigstück die Vicat-Probe⁴⁰⁾, die Glutfestigkeit nach *Schramm*⁴¹⁾ und die Wärmedehnzahl je Grad zwischen 0 und 50° herangezogen. Außerdem kommen zur näheren Kennzeichnung in Betracht die Wärmeleitzahl, die spezifische Wärme und insbesondere auch das physikalische Verhalten bei Dauerwärmbeanspruchung (Dauerwärmefestigkeit⁴²⁾). Insbesondere für die Beurteilung thermoplastischer Kunststoffe ist auch die Prüfung der Kältebeständigkeit wichtig. In die Typisierung aufgenommen sind nur die Wärmefestigkeit nach *Martens*, die einen Anhalt über die Erweichbarkeit bei höheren Temperaturen gibt, und die Glühstabprüfung nach *Schramm*, die die Brennbarkeit und Entflammbarkeit prüftechnisch erfaßt.

Für die Messung der Wärmedehnung haben *Th. Gast* und *H. Klingelhöffer*⁴³⁾ eine optische Anordnung beschrieben, mit der sie Versuche an Preßstoff Typ S ausführten. Bei derartigen Messungen wirken zwei Einflüsse einander entgegen: die Ausdehnung bei Temperatursteigerung und die Schrumpfung durch die Einwirkung höherer Temperaturen. Infolgedessen sind nur Kurven gleicher Anheizgeschwindigkeit miteinander vergleichbar. Um die „reine Ausdehnung“ zu messen, nimmt man Schrumpfungscurven auf und ermittelt aus ihnen durch Extrapolation die reine Ausdehnung als Ausdehnung zur Zeit 0. Die Auswertung solcher Messungen setzt allerdings genauere Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Ausdehnung und

Schrumpfung sowie Trocknung, Strukturumwandlung und den auftretenden chemischen Veränderungen voraus, als man heute besitzt.

Diese Zusammenhänge spielen auch für die Ermittlung der Dauerwärmestabilität der Kunststoffe⁴⁴⁾ eine Rolle. *R. Nitsche* kommt auf Grund eingehender Untersuchungen⁴⁵⁾ zu dem Schluß, daß eine umfassende Kennzeichnung der Dauerwärmestabilität nur durch Darstellung der Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur möglich ist. Will man sie jedoch durch die zulässige Höchsttemperatur angeben, die ein Stoff noch ohne wesentliche Veränderung seiner Festigkeitseigenschaften zu ertragen vermag, so muß man willkürliche Festlegungen treffen, etwa die, daß bei der zulässigen Höchsttemperatur nach 200 h Wärmebeanspruchung die Biege- und Schlagbiegefestigkeit höchstens 10% gegenüber den Anfangswerten absinken darf, die Wasseraufnahme höchstens 10% und die Schrumpfung höchstens 0,6% betragen darf. Dann erhält man für die verschiedenen Eigenschaften verschiedene Höchsttemperaturen als Kennzahlen der Dauerwärmestabilität. Will man zur Vereinfachung nur eine einzige Temperatur angeben, so muß man sich auf die für viele praktische Zwecke ausreichende Kennzeichnung durch Biege- und Schlagbiegefestigkeit beschränken und als Dauerwärmestabilität die Höchsttemperatur angeben, welche der Stoff 200 h lang verträgt, ohne daß die Biege- und Schlagbiegefestigkeit um mehr als 10% sinkt.

Die meßtechnische Erfassung der Wärmeleitfähigkeit, die vor allem im Maschinenbau eine Rolle spielt, bereitet einige Schwierigkeiten, weil nur wenige der bekannten Meßverfahren für den Meßbereich brauchbar sind, der bei den Kunststoffen als Wärmeisolatoren wichtig ist. Neuere Meßanordnungen von *Batsch* und *Meißerer*⁴⁶⁾ sowie von *Erk, Keller und Pötz*⁴⁷⁾, die im stationären Zustand messen, liefern recht genaue Ergebnisse, sind aber für Betriebsuntersuchungen zu langwierig. Hier hilft das nicht stationäre Verfahren weiter, bei dem man die Temperaturleitfähigkeit bestimmt und die Wärmeleitfähigkeit aus ihr, dem spezifischen Gewicht und der spezifischen Wärme errechnet⁴⁸⁾. Zur Messung wird ein von *Pyk* und *Stähhane*⁴⁹⁾ insbesondere für keramische Stoffe entwickeltes, von *Steiger*⁵⁰⁾ weiter ausgebautes Meßverfahren benutzt. An Kunststoffplatten von 4–6 mm Stärke werden als Ergebnisse Zeiten von 45–90 s erhalten. Die Anordnung ist daher für Reihenuntersuchungen geeignet und liefert bei Einhaltung bestimmter Bedingungen Werte mit einer für technische Messungen ausreichenden Genauigkeit. Die spezifische Wärme wird im Dampf- oder Kondensationscalorimeter nach *Bunsen*⁵¹⁾ bestimmt.

Für die Prüfung der Thermoplaste ist insbesondere auch die Kältebeständigkeit wichtig. Der Ausschuß für Drähte und Kabeln des VDE hat daher in seiner neuesten Prüfanweisung⁵²⁾ neben einer Wärmedruckprüfung, einer Alterungsprüfung (bei 70°) auch eine Kälteprüfung bei –5° vorgeschrieben. Sie sieht die Beanspruchung des Probekörpers durch den Schlag eines Fallhammers vor. Ein Prüfgerät für diese Zwecke ist kürzlich beschrieben worden⁵³⁾.

³⁷⁾ Kunst- u. Preßstoffe 2, 16 [1937].
³⁸⁾ Z. Ver. dtsch. Ing. 80, 755 [1936].
³⁹⁾ VDE-Vorschrift 0302/A 4 a.

⁴⁰⁾ VDE-Vorschrift 2302/A 4 b. ⁴¹⁾ VDE-Vorschrift 0305.
⁴²⁾ VDE-Vorschrift 0320/11 b. ⁴³⁾ Kunststoffe 28, 9 [1938].

⁴⁴⁾ R. Nitsche u. E. Salewski, Plast. Massen, Wiss. Techn. 6, 411 [1936]; 7, 6 u. 37 [1937].
⁴⁵⁾ Kunst- u. Preßstoffe 2, 29 [1937].
⁴⁶⁾ Z. techn. Physik 17, 283 [1936].

⁴⁷⁾ Physik. Z. 88, 394 [1937].
⁴⁸⁾ R. Vieweg, Kunststoffe 27, 215 [1937].
⁴⁹⁾ Tekn. Tidskr. 62, 286 [1932].
⁵⁰⁾ Ber. dtsch. keram. Ges. 16, 596 [1935].

⁵¹⁾ R. Vieweg, Kunststoffe 27, 216 [1937].
⁵²⁾ VDE-Vorschrift 0285/II. 38.

⁵³⁾ Kunststoffe 28, 171 [1938]; vgl. Chem. Fabrik 11, 413 [1938].

Elektrische Prüfung.

In elektrischer Hinsicht sind die Kunststoffe gekennzeichnet durch den Oberflächenwiderstand, den Widerstand im Innern, die Dielektrizitätskonstante, den dielektrischen Verlustfaktor, die Durchschlagsfestigkeit, die Lichtbogensicherheit und die Kriechstromfestigkeit. Von diesen Kenngrößen hat nur der Oberflächenwiderstand nach 24stündiger Wasserlagerung in die Typisierung Eingang gefunden⁵⁴⁾. Für einige elektrische Sonderzwecke wird darüber hinaus noch der Widerstand im Innern⁵⁵⁾ und der dielektrische Verlustfaktor⁵⁶⁾ nach 4tägiger Lagerung in 80% relativer Feuchte bei 20° bestimmt. Durch Vorschriften festgelegt sind weiterhin die Bestimmungen der Durchschlagsfestigkeit⁵⁷⁾, der Lichtbogensicherheit⁵⁸⁾ und der Kriechstromfestigkeit⁵⁹⁾.

Der Oberflächenwiderstand ist ein ausgezeichnetes Kriterium für die Beständigkeit von Kunststoffen gegenüber chemischen Einflüssen, da solche Einflüsse sich deutlich in ihm widerspiegeln. Über Meßverfahren und -ergebnisse hat kürzlich K. Nerz im Zusammenhang mit Kriechstromuntersuchungen berichtet⁶⁰⁾. Bei erzwungenen Kriechstromerscheinungen an Kunststoffen, die mit Elektrolyt befeuchtet waren, hatte sich gezeigt, daß der Elektrolyt bzw. die bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungprodukte den Oberflächenwiderstand erniedrigen, wodurch die Stromstärke steigt, die dann eine immer stärker werdende Erhitzung der Strombahn bis zur Verkohlung und zum Aufglühen des Stoffes hervorruft. Die Änderung des Oberflächenwiderstandes unter dem Einfluß chemischer Agenzien war daher in diesem Zusammenhang wichtig.

Zu ihrer Ermittlung bediente sich Nerz einer Anordnung, bei der zwei Elektroden mit ihren unteren, schneidenartig ausgebildeten Enden im Abstand von 10 mm senkrecht auf den Prüfling aufgesetzt werden und mit 10, 100 oder 1000 V Gleichspannung der Widerstand zwischen ihnen galvanometrisch gemessen wird. Zur Verringerung des Übergangswiderstandes werden die Berührungsstellen der Elektroden mit je einem Tropfen Elektrolytlösung angefeuchtet. Um Schädigungen des Galvanometers durch unvorhergesehene auftretende Kriechstrombalinen am Kunststoff zu vermeiden, wird ein Widerstandsvorsatzgerät benutzt, das zwangsläufig den geeigneten Vorwiderstand gleichzeitig mit der passenden Empfindlichkeitsstufe des Galvanometers in den Meßkreis zu bringen gestattet. Der Prüfling wird eine Stunde lang bei Wasserbadtemperatur der Einwirkung des Angriffsmittels ausgesetzt, abgespült, 2 h bei 90° getrocknet und dann zur Messung benutzt. Da bei Proben mit Füllstoffen das Ergebnis weniger klar zutage tritt als bei reinen Kunstharten, ist es zweckmäßig, für solche Messungen zunächst Reinhart zu verwenden. Die Ergebnisse der Messungen zeigten, daß z. B. der Oberflächenwiderstand eines Phenolharzes bei 1000 V Prüfspannung nach Einwirkung von 4%iger NaOH von dem Anfangswert rd. $1 \cdot 10^{12} \Omega$ nach 120 min auf rd. $0,2 \cdot 10^{12} \Omega$ absinkt und sich dann bis 240 min nicht mehr nennenswert ändert, daß er also anscheinend einem Grenzwert zustrebt.

Obwohl der Oberflächenwiderstand immer gewisse Anteile des Innenwiderstandes enthält, sprechen doch praktische Gesichtspunkte für seine Ermittlung für technische Zwecke⁶¹⁾. Allerdings ergeben sich gewisse Schwierigkeiten dadurch, daß der Messung sehr hoher Widerstände mit galvanometrischen Methoden nach oben Grenzen gesetzt sind, so daß man im allgemeinen nur Isolationswiderstände bis $10^{12} \Omega$ in dieser Weise bestimmen kann. Mit elektrometrischen Verfahren ist es aber, wie Fr. Weidmann kürzlich nachgewiesen hat⁶²⁾, möglich, unter Anwendung von Kompensations- oder Brückenschaltungen noch etwa um drei Zehnerpotenzen höhere Widerstände zu bestimmen.

Die Abhängigkeit des Oberflächenwiderstands vom Einfluß einer Dauererwärmung ist insbesondere

von Pfestorf untersucht worden⁶³⁾. Beim Verhalten bei Erwärmung hat man zwei Fälle zu unterscheiden: 1. die elektrischen Eigenschaftswerte lassen sich bei steigenden oder fallenden Temperaturen in einem bestimmten Temperaturbereich beliebig oft reproduzieren; 2. die elektrischen Eigenschaftswerte ändern sich unter Erwärmung mit der Zeit teils durch fortschreitende Kondensation oder Polymerisation, teils durch physikalische Änderungen. Zur ersten Gruppe gehört z. B. das reine Celluloseacetat, zur zweiten gehören die meisten Kunststoffe.

Zur Messung des dielektrischen Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Temperatur hat G. Pfestorf eine Versuchsanordnung angegeben⁶⁴⁾, mit der er Messungen an Triacetatfilmen⁶⁵⁾, an Hartpapier und an Kunsthornplatten ausgeführt hat.

Für die Messungen wurde ein Thermostat-Prüfgerät neu entwickelt, das es gestattet, unter Erhaltung der notwendigen Abschirmungen eine Reihe von Isolierstoffplatten bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Auf die Platten werden zu diesem Zweck Schutzringelektroden aufgespritzt, die Platten werden dann unter Zwischenlage von 16 mm hohen Schutzyzylindern aus perforiertem Blech gleichsinnig nebeneinander angeordnet, und der so entstandene Plattenriegel wird in den Thermostaten eingebracht. In jeden Zylinder ist eine biegsame abgeschirmte Meßleitung mit keramischer Isolation eingeführt, die isoliert durch die Thermostatwand hindurchgeführt ist. Die Meßleitungen können wahlweise mit einer Verlustwinkelmeßbrücke oder für die Messung des Isolationswiderstandes mit dem Galvanometer verbunden werden. Der Thermostat gewährleistet bis 150° eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,5^\circ$. Die Einrichtung ist mit gewissen Abwandlungen auch für Untersuchungen bei tiefen Temperaturen geeignet.

Derartige Messungen lassen übrigens auch Umwandlungsvorgänge in Kunststoffen viel genauer nachweisen als die meisten mechanischen Methoden und gestatten den Nachweis geringster chemischer und physikalischer Zustandsänderungen in Fällen, wo andere Meßverfahren versagen.

Über die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Dauererwärmung machte R. Vieweg vorläufige Mitteilungen⁶⁶⁾, die vermuten lassen, daß es durch Messungen bei fallender Temperatur möglich sein dürfte, die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Dauerwärmeeinwirkung in befriedigender Weise zu erfassen.

Für die Messung der Kriechstromfestigkeit ist ein in jeder Hinsicht brauchbares Prüfverfahren bisher noch nicht bekannt. Versuche zur Klärung des Kriechstromproblems durch K. Nerz⁶⁰⁾ haben über verschiedene Einzelfragen, wie den Einfluß des Oberflächenwiderstandes, die Frage der Stromleitung im Innern usw., Klarheit gebracht.

Optische Prüfung.

Die Prüfung auf optische Eigenschaften der Kunststoffe umfaßt die Bestimmung von Farbton, Lichteinheit, Glanz, Lichtdurchlässigkeit, Brechungsindex usw. nach an sich bekannten Methoden. Sie hat besondere Bedeutung für die Prüfung von organischen Gläsern und Mehrschichten-gläsern, wie sie für die Fahrzeug- und Flugzeugverglasung in Betracht kommen. Über die Prüfung der Lichtdurchlässigkeit und der Ritzhärte haben G. M. Kline und B. M. Axilroad berichtet unter Angabe der benutzten Prüfverfahren⁶⁷⁾. Die optischen Messungen wurden später durch Messungen der Sichtverzerrung sowie eine Reihe mechanischer und chemischer Prüfungen ergänzt⁶⁸⁾.

Das einzige wirklich zuverlässige Verfahren zur Prüfung der Beständigkeit von Kunststoffen gegen Sonnenlicht ist

⁵⁴⁾ VDE-Vorschrift 0302/B 1. ⁵⁵⁾ VDE-Vorschrift 0303/10.

⁵⁶⁾ VDE-Vorschrift 0303/22. ⁵⁷⁾ VDE-Vorschrift 0303/16—20.

⁵⁸⁾ VDE-Vorschrift 0302/B 3. ⁵⁹⁾ VDE-Vorschrift 0320/16.

⁶⁰⁾ Kunststoffe **28**, 85 [1938].

⁶¹⁾ R. Vieweg, ebenda **28**, 240 [1938].

⁶²⁾ Kunststoffe **28**, 141 [1938].

⁶³⁾ Plast. Massen, Wiss. Techn. **7**, 371 [1937].

⁶⁴⁾ Kunststoffe **28**, 241 [1938].

⁶⁵⁾ G. Pfestorf u. W. Hetzel, Kunststoffe **28**, 144 [1938].

⁶⁶⁾ Kunststoffe **28**, 241 [1938].

⁶⁷⁾ Ind. Engng. Chem. **28**, 1170 [1936].

⁶⁸⁾ J. Res. Nat. Bur. Standards **19**, 367 [1937].

die Belichtung im Freien, die zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse am gleichen Prifort und zur gleichen Jahreszeit durchgeführt werden muß. Die Ergebnisse von Kurzprüfungen mit künstlichen Lichtquellen sind mit den im Freien erhaltenen nicht vergleichbar. Trotzdem sind in den Vereinigten Staaten zwei Kurzprüfverfahren genormt. Das eine⁶⁹⁾ sieht eine Belichtung von 100 h mit Quecksilberlicht vor, bei dem anderen⁷⁰⁾ werden durchsichtige Kunststoffscheiben mit einer Speziallampe, und zwar einer Kombination einer Wolframfadenlampe mit einer Quecksilberdampflampe, geprüft. Beim National Bureau of Standards werden zurzeit vergleichende Untersuchungen über das Verhalten verschiedener durchsichtiger Kunststoffe gegenüber der Belichtung durch Kohlenbogenlampe, Quecksilberdampflampe und der erwähnten kombinierten Lampe durchgeführt.

Daß anderseits die optischen Eigenschaften der Kunststoffe auch als bequemes analytisches Hilfsmittel zur Erfassung der Einfüsse von Kondensations- und Polymerisationsgrad, von Füllstoff, Weichmacher usw. benutzt werden können, hat R. Vieweg für den Brechungsindex und seinen Temperaturkoeffizienten an verschiedenen Kunststoffen nachgewiesen⁷¹⁾.

Zur Messung wurde das Abbesche Refraktometer benutzt, bei dem man mit streifendem oder reflektiertem Licht arbeitet. Zum Arbeiten mit reflektiertem Licht wird an den Probekörper eine ebene Fläche angeschliffen, die poliert wird. Diese Fläche wird mit einem Tropfen Zwischenflüssigkeit (Kalium- oder Barium-quecksilberjodidlösung) auf die Hypotenusefläche des Prismas blasenfrei aufgebracht. Die Messung im streifenden Licht, die zu bevorzugen ist, weil durch den Gegensatz zwischen Hell und Dunkel die Grenzlinie auch bei starker Verstimmung des Kompensators noch leicht zu erkennen ist, erfordert zwei zueinander senkrechte ebene Flächen mit scharfer Kante. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex werden heizbare Prismen verwendet, zu deren Beheizung man den Ultrathermostaten nach Höppler benutzt, der eine Temperaturkonstanz auf einige Hundertstel Grad gewährleistet und es ermöglicht, die Messungen rasch, sauber und genau auszuführen. Die Ergebnisse zeigten innerhalb 20–70°, daß sich verschiedene Kunststoffe (Phenolharz, Kresolharz, Caseinharz, Polystyrol, Polyacrylate) in Brechungsindex und Temperaturkoeffizienten beträchtlich unterscheiden. Der Temperaturkoeffizient ist in allen Fällen negativ, d. h. der Brechungsindex nimmt mit steigender Temperatur ab.

Auch die Anwendung der mikroskopischen Gefügeuntersuchung auf Kunststoffe hat, nachdem es gelungen ist, in Anlehnung an die Verfahren der Metall- und Gesteinskunde geeignete Präparate herzustellen⁷²⁾, bemerkenswerte Möglichkeiten erkennen lassen, über die W. Weigelt berichtete⁷³⁾:

Für die Gefügeuntersuchung an Kunststoffen kommen Dünnenschliffe zur Betrachtung im durchfallenden Licht und Anschliffe zur Untersuchung im auffallenden Licht in Betracht. Für die Herstellung von Dünnenschliffen wird ein etwa pfenniggroßes Stückchen des zu untersuchenden Materials von 1–2 mm Stärke abgeschnitten und auf stufenweise feinerem Glaspapier sowie auf angefeuchtetem Schmirgel beiderseitig geschliffen und poliert. Die für die Betrachtung erforderliche Dicke beträgt je nach Helligkeit des Stoffes 0,02 bis 0,04 mm. Zur Herstellung von Anschliffen dienen motorisch angetriebene, mit einer Paste aus Maschinenöl und Schmirgel bestrichene Filzscheiben. Da die Füllstoffe nur sehr schlecht hervortreten, müssen sie angefärbt werden, was ein Wegätzen der über den Füllstoffen liegenden dünnen Harzsicht erfordert. Beide Vorgänge, Ätzen und Anfärben, können zu einem Arbeitsgang vereinigt werden. Zur Feststellung der Verteilung größerer Füllstoffe genügen die einfacher herzustellenden Anschliffe, für die Beobachtung sehr kleiner Gebilde, wie etwa Farbteilchen und Beschwerungsmittel im Typ K, werden Dünnenschliffe erforderlich.

⁶⁹⁾ Amer. Tentative Standard Safety Code for Glass for Glazing Motor Vehicles operating on Land Highways (Z. 26. 1—1935).

⁷⁰⁾ U. S. Navy Specification for Transparent Plastic Sheets, P—41 vom 8. 10. 1937.

⁷¹⁾ Kunststoffe 27, 213 [1937].

⁷²⁾ R. Vieweg, Berichtswerk 74. VDI-Hauptvers. Berlin 1936, S. 51.

⁷³⁾ Kunst- u. Preßstoffe, VDI-Verlag, Berlin 1937, Heft 1, S. 2; Kunststoffe 28, 5 [1938].

Die Vergrößerung richtet sich nach dem Untersuchungszweck, bei den Typen M, Z3 und T3 hat sich eine 50fache Vergrößerung, bei den Typen S, 0, 11, 12, Z1, Z2, T1, T2 eine 100fache Vergrößerung für Übersichtsbilder als geeignet erwiesen, lediglich bei Typ K wird eine 250fache Vergrößerung erforderlich.

Die Gefügeuntersuchung hat sich vor allem als wichtig erwiesen für die Feststellung der Verteilung der Farbstoff- und Füllstoffteilchen, ferner zur Untersuchung des Gefüges der Preßhaut. Im letzten Fall zeigte sich, daß die oberste Schicht der Haut aus reinem Harz besteht, daß dann eine Zone mit vorwiegend größeren Teilchen folgt und daß diese stetig in das Gefüge im Innern, das etwa gleiche Anteile großer und kleiner Teilchen enthält, übergeht. Gefügeuntersuchungen gestatten auch, Einfüsse der Preßbedingungen und -formen zu erkennen, etwa die Anhäufung von Füllstoffteilchen an Stellen, an denen die Preßmasse um Ecken herumfließen muß, ferner die Anreicherung an dem oberen Rand von Preßstückchen, die dadurch zustande kommt, daß die Füllstoffe dem Harz voran nach oben fließen. Man kann in dieser Weise auch den Einfluß von Größe und Verteilung der Preßtabletten erkennen usw.

Wegen der Verwendung von Kunststoffen im Austausch gegen Metallummantelungen hat die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit⁷⁴⁾ größere Bedeutung erlangt. Sie erfolgt grundsätzlich in der Weise, daß man die eine Seite einer Folie mit Wasser oder feuchter Luft in Berührung bringt und die hindurchtretende Wassermenge auf der anderen Seite durch Aufnahme der Feuchtigkeit, am besten mittels eines trockenen Luftstromes, feststellt. E. Jenckel und Fr. Wolmann haben kürzlich auf die möglichen Fehlerquellen dieser Bestimmungsmethode hingewiesen und über die Temperaturabhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit sowie ihre Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung für Styroflexfolien berichtet⁷⁵⁾.

Zur Messung wurde die Folie zwischen zwei Aluminiumringen eingespannt, die beiderseits durch Glasplatten abgeschlossen waren. Der Raum zwischen Folie und unterer Glasplatte wurde mit Wasser gefüllt, durch den oberen Raum wurde ein Strom getrockneter und temperierter Luft geleitet, der die aufgenommene Feuchtigkeit an zwei Wägeröhrchen mit Phosphorpentoxid abgab. Die Meßanordnung befand sich in einem Wasserthermostaten üblicher Bauart. Bei Styroflexfolien von 0,0883 mm Stärke ergab sich zwischen 20 und 40° eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit, beispielsweise betrug die Wasserdurchlässigkeit in $10^{-4} \text{ g H}_2\text{O je cm}^2 \text{ und h}$ bei 21,84° 7,98 und bei 39,14° 19,95. Sie läuft der Dichteannahme gesättigten Wasserdampfes parallel. Die Temperatur muß also für die Messung konstant gehalten werden. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft muß so eingeregelt werden, daß die Wasserkonzentration Null auf der Folienoberfläche erreicht und damit das größtmögliche Konzentrationsgefälle geschaffen wird; die hierfür erforderliche Geschwindigkeit hängt von der geometrischen Form des Versuchsgerätes ab.

Während die Temperaturabhängigkeit der Wasserdurchlässigkeit bei verschiedener Vorbehandlung der Folien die gleiche bleibt, ändern sich die Absolutwerte durch thermische Vorbehandlung beträchtlich. Erhitzt man die Folien, so daß sie schrumpfen können, so scheint die Wasserdurchlässigkeit trotz der stärkeren Dicke der geschrumpften Folie nach dem Erhitzen etwas abgenommen zu haben. Erwärmst man die Folien, ohne daß sie schrumpfen können, so zeigt sich bei langsamer Abkühlung eine geringe Erhöhung der Wasserdurchlässigkeit, bei rascher Abkühlung indessen ist die Wasserdurchlässigkeit viel geringer als bei der nicht erhitzten Folie, sie erreicht jedoch mit der Zeit den Wert wie bei der langsam abgekühlten Folie. Man muß also annehmen, daß Polystyrol bei höherer Temperatur wasserundurchlässiger wird, jedenfalls bei gleichzeitiger mechanischer Spannung; beim Abkühlen wird es je nach der Temperatur rascher oder langsamer wieder durchlässiger, die Geschwindigkeit dieser Nachwirkung nimmt ebenso wie die des Volumens⁷⁶⁾ und der elastischen Verformung mit der Temperatur zu.

⁷⁴⁾ Literaturangaben vgl. Kunststoffe 28, 235 [1938], Fußnote 1.

⁷⁵⁾ Kunststoffe 28, 235 [1938].

⁷⁶⁾ E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 796 [1937].