

Physikalische Chemie der Silicatgläser und der glasigen Kunststoffe

Von Prof. Dr. ERNST JENCKEL, T. H. Aachen

Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie; Vierjahresplaninstitut

Die Silicate und die Kunststoffe gehören chemisch völlig verschiedenen Stoffklassen an. Dennoch zeigen sie in ihrem physikalisch-chemischen Verhalten große Ähnlichkeiten, weil sie und soweit sie im Glaszustand vorliegen. Im folgenden wird zunächst auf eine typische Eigenschaft aller Gläser, nämlich das Einfrieren, eingegangen und weiterhin auch an anderen Eigenschaften das ähnliche Verhalten der Silicat- und der Kunststoffgläser aufgezeigt.

Das Einfrieren und der Glaszustand.

Das in der Hitze flüssige Glas wird beim Abkühlen, wenn Kristallisation ausbleibt, immer viscoser und schließlich starr und fest. Diese Beobachtung veranlaßte G. Tammann¹⁾, die Gläser, die man wegen des Fehlens von Kristallflächen nicht zu den Kristallen und wegen ihrer mechanischen Festigkeit nicht zu den Flüssigkeiten zählen mochte, als „unterkühlte Schmelzen“ zu bezeichnen. Diese Bezeichnung ist richtig, soweit damit das Ausbleiben der Kristallisation angedeutet wird, im übrigen aber nicht ausreichend, wie auch Tammann weiterhin erkannte²⁾.

Man beobachtet nämlich an manchen physikalischen Eigenschaften ein enges Temperaturintervall, den sog. Trans-

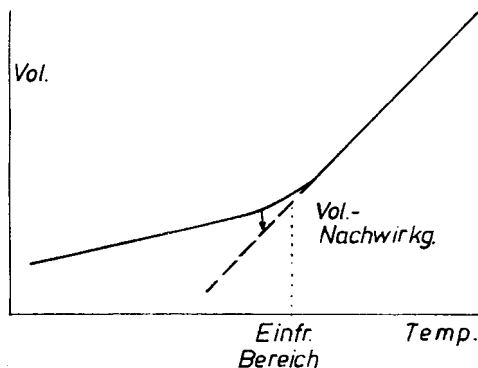


Abb. 1. Zunahme des Volumens eines Glases mit der Temperatur. Einfrierbereich und Volumennachwirkung.

formationspunkt oder den Einfrierbereich, der das Glas von seiner hochviscosen Schmelze trennt. Z. B. ändert sich das Volumen mit der Temperatur auf zwei Geraden, die sich im Transformationspunkt zu schneiden scheinen (Abb. 1). Ebenso verhält sich der Brechungsindex (wegen der Konstanz der Molekulareffraktion). Das gleiche gilt für den Wärmeinhalt, dessen Differentialquotient, die spez. Wärme, gemessen wird, und schließlich auch für die Viscosität und die elektrische Leitfähigkeit. Bei diesen Eigenschaften handelt es sich stets um solche, die aus der Gesamtheit der Moleküle oder aus ihrer Wechselwirkung miteinander entstehen. Eigenschaften, die von einzelnen Atomen herrühren, wie etwa die Farbe, zeigen den Transformationspunkt i. allg. nicht. Dieser läßt sich bei sehr tiefen Temperaturen am besten aus der spez. Wärme, zwischen etwa 0° und 200° aus dem Volumen und bei hohen Temperaturen an Silicatgläsern aus der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen.

Der Einfrierbereich ist eine allgemeine Eigenschaft aller Stoffe. Man findet ihn sowohl an Silicatgläsern und anderen organischen Oxyden, sogar an konzentrierten wäßrigen Lösungen, wie etwa Natriumthiosulfat, als auch an Elementen, wie Selen und plastischem Schwefel, und schließlich auch an organischen Stoffen, wie den Alkoholen und den Harzen. Sogar die Hochmolekularen, soweit sie nicht kristallin sind, lassen den Transformationspunkt ebenso deutlich erkennen wie die niedermolekularen Stoffe³⁾.

Der Nachweis, daß der sog. Transformationspunkt seinem Wesen nach eine Einfriertemperatur darstellt, ließ sich durch die Beobachtung der Volumennachwirkung am glasigen Selen und Kolophonium führen^{3a)}. Die einer Temperaturänderung entsprechende Volumenänderung läuft nämlich nur zum Teil

sehr schnell ab, zum anderen Teil braucht sie Zeit; der letztere Vorgang, die Volumennachwirkung, wird bei hinreichend tiefer Temperatur unmerklich langsam, er „friert ein“.

Der Einfluß der Temperatur ist ganz ungewöhnlich stark. Für 10° Temperaturerhöhung nimmt die Geschwindigkeit der Volumennachwirkung beim Selen um das tausendfache zu. Auch die Gleichgewichtsviscosität ändert sich bemerkenswerterweise ebenfalls um drei Zehnerpotenzen.

Wegen dieses enormen Temperaturkoeffizienten läßt sich die Einfriertemperatur beim Abkühlen mit normaler Geschwindigkeit recht gut reproduzieren. Daher sprach man ihr lange eine „reelle physikalische Bedeutung“ zu. Das ist einigermaßen merkwürdig, denn schon lange vorher hatte Simon⁴⁾ wegen gewisser Unstimmigkeiten, die sich bei der Anwendung einer thermodynamischen Forderung, des Nernstschen Wärmesatzes, auf Gläser ergaben, den Transformationspunkt als eine Einfriertemperatur angesehen. Nach Nernst sollen sich mit sinkender Temperatur die Moleküle einer Schmelze immer regelmäßiger, kristallähnlicher lagern. Das ist nur möglich durch eine gegenseitige Verschiebung. Dieser Vorgang ist es, der nach Simon einfriert; es bleibt also die Anordnung bei der Einfriertemperatur auch bei tieferen Temperaturen erhalten. Aus gewissen Vorstellungen über die Kräfte zwischen den Molekülen gelangte dann Smekal⁵⁾ ebenfalls zu einer Verschiebung der Moleküle gegeneinander; die Simonsche Vorstellung gibt darüber hinaus die Richtung der Verschiebung an: bei Abkühlung zu höherer Ordnung, bei Erhitzung zu höherer Unordnung. Bei der Abkühlung nähern sich also die Moleküle (momentane Volumenänderung), und dann verschieben sie sich gegenseitig in eine etwas „bequemere“ Lage (Volumennachwirkung).

• Eine gewisse Regelmäßigkeit der Anordnung läßt sich aber auch durch Modellversuche, wie sie Stuart⁶⁾ anstellte, und röntgenographisch nachweisen. Stuart⁶⁾ schüttelte auf einer waagerechten Platte runde oder längliche Scheibchen und nahm die Bewegung der Teilchen im Film auf; bei niederen Temperaturen (geringere Schüttelgeschwindigkeit) ist die Anordnung regelmäßiger. Die Wirkung von Dipolkräften läßt sich durch eingebaute Magnete sichtbar machen.

Röntgenographisch gibt sich eine gewisse Regelmäßigkeit schon durch die sog. amorphen Ringe zu erkennen, die an Stelle der scharfen Kristallinterferenzen an Gläsern beobachtet werden. (Die verfehlte Theorie, ein Glas als aus sehr kleinen Kristalliten aufgebaut zu denken, die ebenfalls verschmierte Röntgeninterferenzen geben würden, sei hier nur erwähnt⁷⁾.) Eine im ganzen richtige Beschreibung, insbes. der Schmelzen und Flüssigkeiten, hat schon Stewart⁸⁾ mit dem Begriff der „Cybotaxis“ gegeben. Die genaue Berechnung nach den Ansätzen von Prins⁹⁾ und Debye u. Mencke¹⁰⁾ ergab nun, daß in den Silicatgläsern 1 Si von 4 O tetraedrisch umgeben ist, während in B₂O₃ nur 3 O das B umgeben¹¹⁾. Es entsteht im Falle des SiO₂ ein räumliches, im Falle des B₂O₃ ein ebenes Netzwerk, wie es Zachariasen¹²⁾, der die Silicatgläser als verwackelte Kristallgitter ansah, vermutet hatte. Aber auch an organischen Stoffen (Alkoholen) ließ sich die Ordnung der Moleküle zeigen. Aus den Aufnahmen ließ sich außer den bekannten Abständen des Moleküls des Alkohols ein weiterer Abstand herleiten, der nur auf eine Bindung zwischen den OH-Gruppen zweier Moleküle zurückgeführt werden kann (Dipolbindung) und bei -75° deutlich häufiger vorkommt als bei 25°¹³⁾. (Diese Assoziation vereinigt eine große Anzahl von Molekülen zu einer Kette.) Man kann also röntgenographisch die Ordnung in den eingefrorenen Gläsern und die zunehmende Ordnung bei der Abkühlung in den Schmelzen bestätigen.

¹⁾ Ergebn. exakt. Naturwiss. 9, 244 [1930]; vgl. a. K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. B 48, 157 [1940].

²⁾ Ergebn. exakt. Naturwiss. 15, 174 [1936]; Glastechn. Ber. 15, 259 [1937].

³⁾ H. A. Stuart u. H. Rehav, Physik. Z. 38, 1027 [1937]; W. Kast u. H. A. Stuart, diese Ztschr. 53, 12 [1940].

⁴⁾ J. T. Randall, M. P. Rooksby u. B. S. Cooper, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A, 75, 196 [1930]; J. Soc. Glass Technol. 14, 219 [1930].

⁵⁾ Kolloid-Z. 67, 130 [1934] (Übersicht). ⁶⁾ Z. Physik 56, 617 [1929].

⁷⁾ Ergebn. techn. Röntgenkunde, II. Leipzig 1931, S. 1.

⁸⁾ B. E. Warren u. J. Biscoe, J. Amer. ceram. Soc. 21, 259, 287 [1938] (weitere Untersuchungen an anderen Silicatgläsern).

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 54, 3841 [1932]; Glastechn. Ber. 11, 120 [1938].

¹⁰⁾ W. H. Zachariasen, J. chem. Physics 3, 158 [1935]; G. G. Harvey, ebenda 6, 111 [1938]; 7, 878 [1939]; A. Kasi u. A. Priestsch, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 112 [1941].

¹⁾ Aggregatzustände. Leipzig 1922, S. 3.

²⁾ Der Glaszustand. Leipzig 1933.

³⁾ E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 202 [1939] (Zusammenfassung).

^{3a)} E. Jenckel, ebenda 43, 796 [1937]; Glastechn. Ber. 16, 191 [1938]; vgl. a. diese Ztschr. 51, 503 [1938].

An dieser Stelle seien noch die Versuche von Weyl¹⁴⁾ erwähnt, der die Farbe von nickel- und kobalthaltigen Gläsern bei verschiedenen Temperaturen beobachtete. Diese Versuche deuten auf eine Veränderung des farbbildenden Komplexes mit der Temperatur; durch Abschrecken läßt sich der bei höherer Temperatur im Gleichgewicht befindliche Zustand festhalten.

Dennoch zeichnen sich die Schmelzen bei der Abkühlung nicht durch ein Streben nach Assoziation, sondern nach höherer Ordnung aus. Denn auch Stoffe ohne Dipolmomente, wie glasiges Selen und plastischer Schwefel und ebenso die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, Polystyrol¹⁵⁾ und Polyisobutylen¹⁶⁾, frieren ebenso deutlich ein wie die Dipolschmelzen. Die Assoziation stellt nur eine häufige, aber nicht notwendige Begleiterscheinung der erhöhten Ordnung dar.

Demgegenüber ist die Neigung zum Ausbleiben der Kristallisation — eine Vorbedingung zur präparativen Herstellung der Gläser — von Stoff zu Stoff äußerst verschieden. Man kennt hier nur wenige Regeln. Im Hinblick auf die schwierige Kristallisation des SiO_2 fordert V. M. Goldschmidt¹⁷⁾ für die Verbindungen AB_2 ein Radienverhältnis von etwa 0,3 mit einem nur schwach polarisierbaren Anion. In der Tat erstarrt BeF_2 , bei dem diese Bedingungen erfüllt sind, leicht glasig. Zachariasen¹⁸⁾ hat für ein „bestandfähiges“ Glas — also für das Ausbleiben der Kristallisation — die Struktur eines unregelmäßigen, nicht periodischen Netzwerkes vermutet. Er stellt einige Bedingungen auf, die die Ausbildung eines solchen Netzwerkes erleichtern und unter denen hier nur eine verhältnismäßig niedrige Koordinationszahl genannt sei. Was die organischen Stoffe anlangt, so wird die Neigung des Alkohols zur Kristallisation durch wenig Wasser sehr stark herabgesetzt; nach Kast¹³⁾, weil das Wasser durch Dipolbindung die Alkoholketten vernetzt. Schließlich gibt es auch organische Moleküle, z. B. hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, die schon durch Hauptvalenzen genügend kompliziert gebaut sind, um einer Einordnung in ein Kristallgitter hinreichend Widerstand entgegenzusetzen.

Viscosität und Elastizität.

Wie schon erwähnt, ist die Viscosität proportional der Geschwindigkeit der Volumennachwirkung. Während aber die letztere nur über wenige Gerade verfolgt werden kann, gelingt es, die erstere über weite Temperaturbereiche, insbes. nach höheren Temperaturen hin zu verfolgen, und damit auch die Einstellungsgeschwindigkeit des Ordnungszustandes. Nun gibt es keinen Stoff, an dem die Viscosität etwa von seiner kritischen Temperatur bis herab zu seiner Einfrier-temperatur untersucht wäre; meist wurde nur entweder bei hohen oder bei tiefen Temperaturen gemessen. Dennoch läßt sich aus einer Auswahl des vorliegenden Materials erkennen, daß sich die Viscosität nicht nach $\eta = A \cdot e^{Q/RT}$ oder $\ln \eta = \ln A + Q/RT$ ändert, denn dann sollten in Abb. 2 mit den Achsen $\log \eta$ und $1/T$ gerade Linien auftreten. Tatsächlich ändert sich die Viscosität aber wesentlich stärker, besonders bei tiefen Temperaturen¹⁸⁾. Stellt man trotzdem in einem engen Bereich die Viscosität nach der eben genannten Beziehung dar, so erhält man scheinbare Aktivierungswärmen Q , die in der Nähe der Einfrier-temperatur zwischen 100 und 150 kcal liegen und für die Aktivierung eines einzelnen Moleküls viel zu groß sind. Wahrscheinlich muß, um viscoses Fließen zu erreichen, nicht nur ein einzelnes Molekül, sondern gleichzeitig eine ganze Gruppe nebeneinander befindlicher Moleküle aktiviert werden. Grundsätzliche Unterschiede der stofflichen Natur etwa zwischen den Silicatgläsern und den organischen Stoffen einschließlich der Hochmolekularen bemerkt man jedoch nicht. — In den eingefrorenen Gläsern ändert sich dagegen die Viscosität nach einer e-Funktion, wie sich besonders gut an der elektrischen Leitfähigkeit der Silicatgläser zeigen läßt. Überraschenderweise ändert sich aber der Diffusionskoeffizient für den Durchgang von Wasser durch eine Polystyrolfolie nicht mit der Temperatur, ein eindrucksvoller Beweis für die beim Einfrieren festgelegte molekulare Anordnung im Glase¹⁹⁾.

Mit der Viscosität eng verwandt ist die Diffusion. Untersucht wurde die Flüchtigkeit eines Lösungsmittels aus

einer zähen Lösung bei allen Mischungsverhältnissen am Beispiel Novolak—Acetophenon²⁰⁾. Die Flüchtigkeit hängt — unter definierten Versuchsbedingungen — sowohl vom Dampfdruck des Lösungsmittels als auch von der Diffusion ab, die den Transport innerhalb der zähen Lösung besorgt. In sehr flüssigen Lösungen überwiegt der Einfluß des Dampfdrucks, in sehr zähen der Einfluß der Diffusion. Wie sich zeigen ließ, gehorcht die Diffusion völlig den bekannten Gesetzen. Es gelang, aus den abgedampften Mengen die Diffusionskonstante (und die Dampfdrucke) zu berechnen;

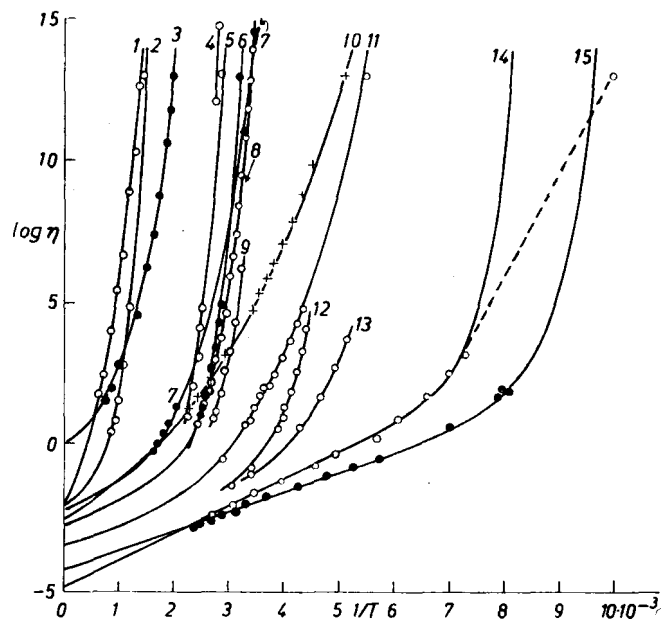


Abb. 2. Änderung der logarithmischen Viscosität mit der reziproken Temperatur.

1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$; 2 Borax; 3 B_2O_3 ; 4 Polystyrol; 5 Brucin; 6 Salicin; 7 Selen; 8 Glucose; 9 Piperin; 10 Polyisobutylen; 11 Glycerin; 12 Triacetin; 13 Tributyrin; 14 Propylalkohol; 15 Äthylalkohol.

sie nahmen in dem untersuchten Beispiel zwischen 30 und 60 Gew.-% Lösungsmittel logarithmisch mit der Konzentration ab; in der sehr zähen Lösung mit 20 % ändert sie sich aber stärker, vielleicht entsprechend der stärkeren Zunahme der Viscosität mit sinkender Temperatur.

Durch Hauptvalenzen vernetzte organische Kunststoffe, z. B. gehärtete Phenolharze, sind, ohne Zersetzung, weder zum Schmelzen noch zu einer plastischen Verformung²¹⁾ zu bringen. Ein vernetztes anorganisches Glas wie etwa das SiO_2 -Glas oder durch Dipolbindungen vernetzte organische Stoffe lassen sich dagegen leicht erweichen und verformen. Der Unterschied beruht auf der verschiedenen Art der Bindung, nämlich der homöopolaren C—C-Bindung und der heteropolaren Ionenbindung. Wird die letztere durch Verformung oder durch Erhitzen zerrissen, so können sich die beteiligten Ionen — eben wegen der elektrischen Ladung — offenbar nur wieder mit einem gleichwertigen Partner vereinigen, der Stoff bleibt also chemisch unverändert. Wenn aber die C—C-Bindung reißt, so können die freien Valenzen auf die verschiedenartigste Weise verschwinden, z. B. durch Cyclisierung oder durch Ausbildung einer Doppelbindung usw. Nur selten wird an Stelle der zerrissenen Bindung eine neue gleichartige entstehen. Diese Stoffe zersetzen sich also chemisch. In der Tat wurde sogar schon durch Mahlen ein Zerbrennen von langen organischen Molekülen festgestellt²²⁾; auch das Totwalzen des Kautschuks gehört hierher.

Ebenfalls sehr stark von der Temperatur abhängig ist die Geschwindigkeit der elastischen Nachwirkung. Versucht man, ein Glas zu verformen, z. B. zu dehnen, so beobachtet man neben einer momentanen elastischen Verformung eine elastische Nachwirkung, der sich die visco-Verformung überlagert (Abb. 3). Beim Entlasten zieht sich das Glas zunächst momentan, dann mit einer Nachwirkung wieder um den elastischen Anteil der Verformung zusammen, während der visco-Teil nicht zurückgeht. Diese Beobachtung

¹⁴⁾ Diese Ztschr. 48, 573 [1936].

¹⁵⁾ E. Jenckel u. K. Überreiter, Z. physik. Chem., Abt. A 182, 361 [1938].

¹⁶⁾ K. Überreiter, ebenda Abt. B 45, 361 [1940]. ¹⁷⁾ Geochemische Verteilungsgesetze VIII, S. 138.

¹⁸⁾ E. Jenckel, Z. physik. Chem. A 184, 309 [1939].

¹⁹⁾ E. Jenckel u. F. Wollmann, Kunststoffe 28, 235 [1938]; vgl. a. H. Beck, ebenda 31, 260 [1941].

²⁰⁾ E. Jenckel u. J. Komor, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 335 [1941].

²¹⁾ Wohl aber zu elastischer Verformung mit Thermorückfederung; vgl. hierzu S. Erck u. W. Holzmüller, Physik. Z. 39, 535 [1938]; Kunststoffe 28, 109 [1938].

²²⁾ H. Staudinger u. E. Dreher, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1091 [1936]; H. Staudinger u. W. Heuer, ebenda 67, 1159 [1934].

macht man in grundsätzlich gleicher Weise an den hochmolekularen Kunststoffen¹⁵⁾ wie an den Silicatgläsern²³⁾. Der starke Temperatureinfluß läßt sich auch derart anschaulich machen, daß man das verformte Glas auf so tiefe Temperatur

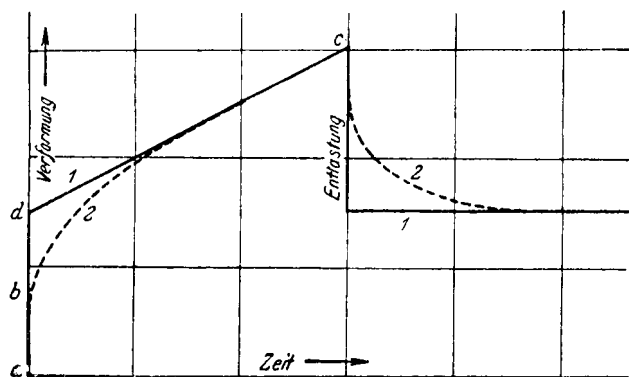


Abb. 3. Verformung und Rückfederung.

bringt, daß die elastische Nachwirkung äußerst langsam abläuft. Bei erhöhter Temperatur nimmt dann das Glas wegen der viel höheren Geschwindigkeit von selbst die ursprüngliche Form wieder an (Thermorückfederung).

Das Nebeneinander von elastischer und plastischer Verformung hat zuerst Maxwell²⁴⁾ mit folgender Gleichung zu beschreiben versucht

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} G - \frac{S}{\lambda}$$

hierin sind gesetzt S = Spannung, t = Zeit, γ = Verformung, G = Schubmodul und λ = Relaxationszeit. Die Relaxationszeit λ ist also nur eine die Geschwindigkeit charakterisierende Konstante; es ist die Zeit, in der die Nachwirkung auf $1/e \approx 1/3$ abgeklungen ist. Diese Gleichung genügt den Experimenten nur als ganz grobe Näherung. Setzt man nämlich $dS/dt = 0$ (konstante Spannung), so gilt $\gamma = \gamma_0 + S/G\lambda$, eine Gleichung, die die stets beobachtete elastische Nachwirkung nicht wiedergibt. Dennoch gestattet sie, die Relaxationszeit λ bei der Einfriertemperatur angenähert wiederzugeben, wie W. Kuhn²⁵⁾ gezeigt hat. Bei der Einfriertemperatur beträgt nämlich die Viskosität η stets etwa 10^{13} absolute Einheiten, wie eine reichliche Erfahrung zeigt; aus $\eta = G \cdot \lambda = 10^{13}$ und $G = 2 \cdot 10^{11}$ ergibt sich $\lambda = 1$ min. Bemerkenswerterweise stimmt diese für die mechanische Verformung angenähert berechnete Zeit mit der Zeit, in der die Volumennachwirkung bis auf $1/3$ verschwunden ist, wenigstens einigermaßen (bei Berücksichtigung der sehr starken Temperaturabhängigkeit) überein.

Setzt man in der Maxwellschen Gleichung $d\gamma/dt = 0$ (konstante Verformung), so erhält man $S = S_0 \cdot e^{-t/\lambda}$, eine Gleichung, die das Verschwinden der elastischen Spannung mit der Zeit zugunsten eines viscosen Fließens wiedergibt. Kuhn²⁶⁾ erweiterte diese Gleichung, indem er ansetzte

$$S = S_{10} \cdot e^{-t/\lambda_1} + S_{20} \cdot e^{-t/\lambda_2} \dots$$

die entsprechende Beziehung für konstante Spannung ist komplizierter; sie lautet^{27, 28)}:

$$\gamma_0 = \gamma_0 + \frac{h_1 t}{G} + \frac{h_2}{G \cdot \varphi_2} (e^{\varphi_2 t} - 1) + \dots$$

wobei h_1, h_2, \dots und φ_2, \dots von allen vorhandenen λ -Werten abhängen. Das Verhalten der Gläser läßt sich jedoch viel anschaulicher an einem Federmodell überblicken (Abb. 4). Der Maxwellschen Gleichung genügt ein System aus einer Feder und einem in einem Zylinder mit Reibung gleitenden Kolben. Die erweiterte Gleichung entspricht einer Reihe parallel geschalteter Maxwellscher Körper. Das Verhalten des glasigen Selen²⁷⁾ und einiger Silicatgläser^{28, 29)} läßt sich durch zwei Relaxationszeiten wiedergeben. Diese unterscheiden sich beim Selen bei gleichem Temperaturkoeffizienten um den Faktor 5–10, bei den Silicatgläsern um den Faktor 2–3, aber mit etwas verschiedenen Temperaturkoeffizienten.

An Hochmolekularen scheint man mit zwei Relaxationszeiten nicht auszukommen, sondern drei zu benötigen³⁰⁾.

In verformten Gläsern, Silicatgläsern sowohl wie auch Kunststoffen, beobachtet man Doppelbrechung. Beim Erhitzen

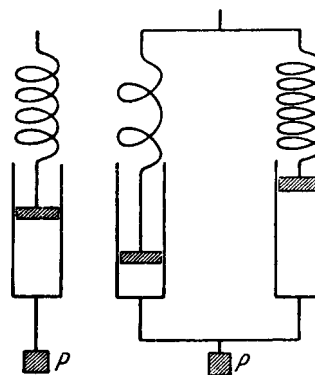


Abb. 4. Federmodell des plastisch-elastischen Verhaltens.

verschwindet jedoch die Doppelbrechung schneller als die Verformung; die Doppelbrechung ist also nur ein Maß für einen Teil der Spannung und ist vielleicht nur mit einer Relaxationszeit verknüpft³⁰⁾.

Wenn das Glas nicht einer mechanischen, sondern einer elektrischen Beanspruchung ausgesetzt wird, beobachtet man ebenfalls Nachwirkungen, die als dielektrische Verluste große praktische Bedeutung haben. Im elektrischen Wechselfeld schwingen bei genügend hohen Temperaturen die polaren Gruppen der Moleküle im Takt mit, bei genügend tiefen Temperaturen schwingen sie überhaupt nicht, in einem mittleren Temperaturbereich aber, wenn nämlich die Dauer einer

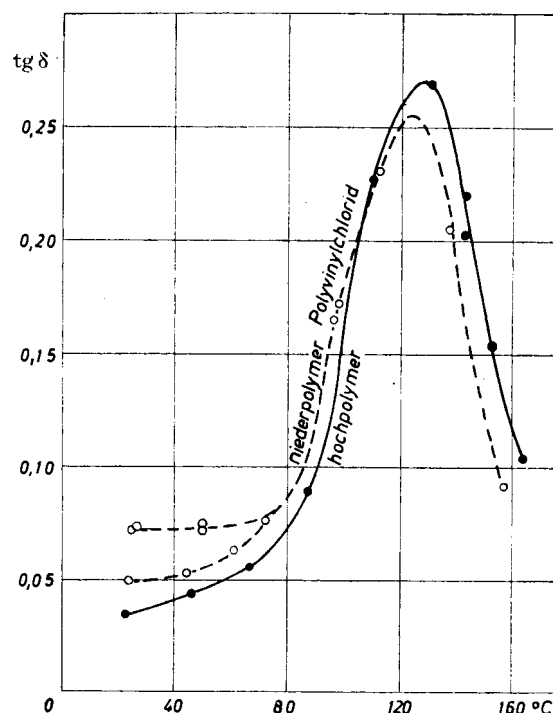


Abb. 5. Dielektrische Verluste bei verschiedenen Temperaturen.

Schwingung gleich der Relaxationszeit ist, hinkt ihre Bewegung in Phase verschoben dem Wechselfeld nach, wobei große dielektrische Verluste entstehen. Wegen der starken Änderung der Beweglichkeit der polaren Gruppen mit der Temperatur beobachtet man daher ein ausgeprägtes Maximum dieser Verluste, wozu Abb. 5 ein Beispiel gibt³¹⁾.

Sprödigkeit und Festigkeit.

Wir kommen nun zu anderen gelegentlichen Eigenschaften der Gläser ohne die enorme Temperaturabhängigkeit, nämlich der Sprödigkeit, die Tammann für besonders kennzeichnend hielt. Das trifft in der Tat für die niedermolekularen organischen Stoffe sehr gut und einigermaßen auch für die

²³⁾ N. W. Taylor u. P. S. Dear, J. Amer. ceram. Soc. **20**, 296 [1937]; N. W. Taylor, E. P. McNamara u. J. Sherman, J. Soc. Glass Technol. **21**, 61 [1937].

²⁴⁾ Philos. Mag. J. Sci. IV **35**, 134 [1867]; Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **157**, 49 [1867]. ²⁵⁾ Diese Ztschr. **52**, 289 [1939].

²⁶⁾ W. Kuhn, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 1 [1939]; K. Bennewitz u. H. Rötger, Physik. Z. **40**, 416 [1939].

²⁷⁾ W. Hoemüller u. E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A **186**, 359 [1940].

²⁸⁾ H. Rötger, ebenda, Abt. B **43**, 108 [1940]. ²⁹⁾ A. Smekal, ebenda, Abt. B **43**, 114 [1940].

³⁰⁾ E. Jenckel u. F. Nagel, Kolloid-Z. (im Druck).

³¹⁾ W. Holzmüller, Kunststoffe **30**, 177 [1940].

Silicatgläser zu. Dagegen sind die hochmolekularen Gläser i. allg. nicht als spröde, sondern eher als zäh zu betrachten. Ein Stoff ist spröde, wenn er geringe elastische oder plastische Verformbarkeit mit relativ geringer Festigkeit verbindet. In einem solchen Stoff werden besonders bei stoßartiger Belastung die zum Zerschlagen nötigen Spannungen auftreten. Zur Bestimmung der Temperatur beginnender Sprödigkeit wird nach Tammann³²⁾ ein Reagensglas innen mit einer dünnen Schicht des zu untersuchenden Stoffes, z. B. Kolophonium, versehen und darauf langsam abgekühlt; unter fortwährendem Anritzen des Harzes springt dieses bei einer recht genau zu bestimmenden Temperatur, die mit der Einfriertemperatur praktisch übereinstimmt. An organischen Niedermolekularen fehlt die elastische Verformbarkeit; die plastische Verformbarkeit aber fängt gerade bei der Einfriertemperatur an, sich in den gewöhnlichen Versuchszeiten nicht mehr auszuwirken. Deshalb steigen die Spannungen, die durch die verschiedene thermische Ausdehnung von Reagensglas und Harz bedingt sind, an und zerreißen bald das Harz. Tammanns Verfahren gibt daher in gleicher Weise die Temperatur einer bestimmten Viskosität an nicht elastischen Stoffen und die Einfriertemperatur wieder.

Die Bestimmung der Festigkeit ergibt nun an niedermolekularen Gläsern offenbar ein Maximum bei der Einfriertemperatur, wie sich aus Versuchen an Silicatgläsern³³⁾ schließen läßt und an Kolophonium³⁴⁾ (Biegefestigkeit) experimentell

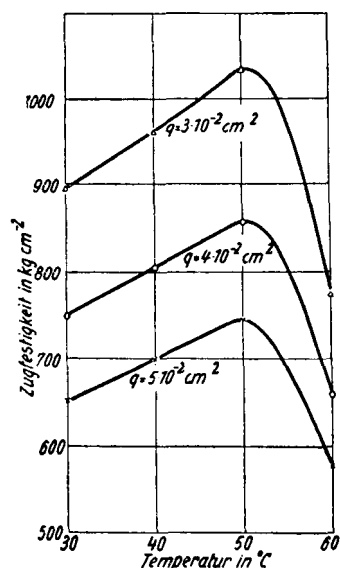


Abb. 6. Zerreißfestigkeit (bezogen auf den Reißquerschnitt) bei verschiedenen Temperaturen.

gezeigt wurde. Smekal führt die Abnahme der Festigkeit auf Schrumpfrisse zurück, die sich beim Einfrieren zu bilden beginnen. An Hochmolekularen findet man ebenfalls ein Maximum sowohl für langsame³⁵⁾ (Abb. 6) als auch für schlagartige³⁶⁾ Belastung. Es liegt aber erheblich unterhalb der Einfriertemperatur³⁶⁾.

Binäre Gläser.

An zusammengesetzten Gläsern beobachtet man grundsätzlich das gleiche Verhalten wie an einfachen. Wie die Phasenlehre zeigt, können sich die physikalischen Eigenschaften eines Glases mit veränderter Zusammensetzung nur stetig, niemals sprunghaft ändern, solange nicht eine neue makroskopische Phase auftritt³⁷⁾. Insbes. darf sich auch eine „Verbindung“ niemals als ein Knick auf irgendwelchen Kurven scharf bemerkbar machen, sondern nur als Biegung in mehr oder weniger verschmierter Form. Die Berechnung von Biltz u. Weibke, die die Volumina aus additiven Inkrementen darstellen, berücksichtigt diesen Umstand nicht und muß daher an sehr kieselsäurereichen Gläsern einen besonderen Kieselsäureeffekt annehmen³⁸⁾. Eine Vorstellung über die

Art der „Verbindung“ gewinnt man indessen besser aus der Struktur als aus der chemischen Zusammensetzung. Z. B. zeichnet sich die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ in der Reihe der Natriumsilicatgläser durch ein ebenes Netzwerk aus, während der glasige Quarz SiO_2 ein räumliches Netzwerk darstellt. Aber auch bei der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ wird an einigen Stellen des Glases auch im Gleichgewicht Na_2O fehlen und ein räumliches Netzwerk bestehen, während an anderen Stellen ein entsprechender Überschuß an Na_2O die ebene Vernetzung bereits aufzulösen beginnt. Die Anzahl solcher Stellen wird den Bruchteil $e-Q/RT$ der normal vernetzten ausmachen, wobei Q die Übergangsenergie von der einen zur anderen Anordnung bedeutet. Bei hoher Übergangsenergie bildet die Kurve fast einen Knick, sie ist wenig verschmiert, und umgekehrt bei kleiner Übergangsenergie³⁹⁾.

Binäre organische Gläser ändern wegen des Fehlens von „Verbindungen“, wie zu erwarten, ihre Eigenschaften fast additiv. Eine besondere Behandlung verdienen aber noch die Mischpolymerisate, das sind die nach Vermischung und Lösung der monomeren Stoffe durch gemeinsame Polymerisation erhaltenen Gläser. Abgesehen von dem Trivialfall, daß beide Komponenten A und B für sich polymerisieren, gibt es Stoffpaare, die zu einer Verbindung $(AB)_n$ (regelmäßiges Mischpolymerisat) führen und daneben die reine überschüssige Komponente enthalten. Durch eine geeignete Fällung lassen sich beide voneinander trennen. Ein Beispiel hierfür sind Mischpolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid⁴⁰⁾. In anderen Stoffpaaren bilden sich im Grenzfall Ketten, die die Komponenten A und B im gleichen Verhältnis wie die ursprüngliche monomere Mischung enthalten. Ein solches „unregelmäßiges Mischpolymerisat“ läßt sich durch Fällung nicht in zwei chemisch verschiedene Anteile spalten. Ein Beispiel hierfür sind die Mischpolymerisate aus Styrol und Acrylsäuremethylester. Es kann nur entstehen, wenn beide Komponenten sich mit gleicher Geschwindigkeit an der Polymerisation beteiligen, was man von vornherein kaum jemals erwarten sollte. Im allgemeinsten Fall schließlich, wenn sich nämlich die Komponenten verschieden schnell an die wachsende Kette anlagern, verarmt die monomere Mischung während der Polymerisation an der schneller reagierenden Komponente, und es entstehen Ketten von sehr verschiedener Zusammensetzung, die sich durch Fraktionierung im gewissen Umfang voneinander trennen lassen sollten⁴¹⁾.

Die hier wiedergegebenen Untersuchungen bemühen sich, an einfachen Stoffen und unter übersichtlichen Bedingungen die grundlegenden Zusammenhänge aufzuklären. Unbeschadet gradueller Unterschiede verhalten sich alle Stoffe im glasigen Zustand grundsätzlich gleich; das gilt insbes. für die Silicatgläser und die glasigen Kunststoffe. Graduell hängen die Unterschiede aber gesetzmäßig von der chemischen Zusammensetzung ab; auf einen Versuch, die Lage der Einfriertemperaturen (bei Polyvinyläthern) aus der chemischen Zusammensetzung abzuleiten, kann hier nur hingewiesen werden⁴²⁾.

Die aus solchen Untersuchungen entstehende Theorie des Glaszustandes wird vielleicht gestatten, die Frage der rationellsten Kühlung der Silicatgläser auf einem ganz anderen Wege angreifen zu können als bisher. — Auf dem Kunststoffgebiet wird die Theorie besonders für die Prüftechnik von Bedeutung sein. Die meisten der gegenwärtig gebräuchlichen Prüfverfahren liefern Zahlenwerte ohne einfache physikalische Bedeutung. Da tiefere Zusammenhänge nur zwischen einfachen physikalischen Größen erwartet werden können, können diese Prüfverfahren der weiteren Erkenntnis — wenn sie sich nicht ausschließlich auf die Empirie stützt — leicht hinderlich sein. Die Theorie vermag dagegen mit verhältnismäßig wenigen Konstanten einen umfassenden Überblick zu geben. Z. B. läßt sich die Wasserdurchlässigkeit eines Kunststoffes durch eine einzige Konstante wiedergeben. Ähnlich gelingt es, wenigstens qualitativ, die dielektrischen Verluste in einem großen Frequenz- und Temperaturbereich durch eine Relaxationszeit und einen Temperaturkoeffizienten wiederzugeben⁴³⁾. Auch auf dem Gebiet der mechanischen Verformung scheinen die theoretischen Vorstellungen zu einer Beschreibung des Materials zu genügen.

Eingeg. 4. Februar 1941. [A. 57.]

³²⁾ G. Tammann u. A. Kohlhaas, Z. anorg. allg. Chem. **182**, 49 [1929].

³³⁾ K. Mengelkoch, Z. Physik **97**, 46 [1935].

³⁴⁾ F. R. Hauser, Verh. dtsch. physik. Ges. **13**, 906 [1911]; **14**, 18 [1912].

³⁵⁾ E. Jenckel u. P. Layally, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 186 [1940].

³⁶⁾ R. Nitsche u. E. Salewski, Kunststoffe **29**, 209 [1939].

³⁷⁾ E. Jenckel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 211 [1935].

³⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **203**, 345 [1932]; Glastechn. Ber. **10**, 577 [1932]; vgl. a. E. Kordes Z. anorg. allg. Chem. **241**, 1 [1939]; Z. physik. Chem., Abt. B **43**, 119 [1939].

³⁹⁾ E. Jenckel, unveröffentlicht.

⁴⁰⁾ Th. Wagner-Jauregg, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3213 [1930].

⁴¹⁾ E. Jenckel, Z. physik. Chem., Abt. A (im Druck).

⁴²⁾ E. Jenckel, Kunststoffe **31**, 209 [1941].

⁴³⁾ W. Holzmüller, Physik. Z. **41**, 499 [1940] und ebenda, im Druck.