

Zum Schluß sei bemerkt, daß es viele Hölzer und cellulosehaltigen Stengel- und Graspflanzen gibt, die auf Grund ihrer Morphologie und infolge eines erhöhten Aschen- und Kieselsäure-Gehaltes oder bestimmter organischer Inhaltsstoffe bisher nur in der alkalischen Kochung aufschließbar sind, z. B. das Kernholz der Kiefer, das Getreidestroh und das Alfagras, das Schilf und die bambusähnlichen Arten. Zuletzt tritt an die Zellstoffindustrie die Frage heran, bei der über die ganze Welt verbreiteten Holz-

knaptheit an die riesenhaften Vorräte des Urwaldes heranzugehen, wie diejenigen des Amazonas- oder Kongogebietes. Infolge der großen Vielfalt der dort wachsenden Arten und ihres durch das tropische Klima bedingten erhöhten Gehaltes an Mineralstoffen, sind auch diese Pflanzen vorerst nur dem alkalischen Aufschlußverfahren zugänglich.

Eingeg. am 14. Oktober 1948.

[A 159]

Zur Technologie des Cellulosetriacetats

Von Dr. GERHARD HINZ, Schering A.-G., Braunschweig¹⁾

Obwohl die Acetylcellulose seit langer Zeit ein außerordentlich großes Anwendungsgebiet gefunden hat, wurden in Einzelfällen doch nicht alle Erwartungen, die man in das „unbrennbare Celluloid“ gesetzt hatte, voll erfüllt. So konnte sich die Acetylcellulose als Schichtträger photographischer Filme gegenüber der Nitrocellulose trotz der Schwerbrennbarkeit nicht allgemein durchsetzen. Zwar wurde die Verwendung von Nitrocellulose als Röntgen- und Schmalfilm gesetzlich verboten und damit der Weg für die Acetylcellulose frei gemacht. Als Kinofilm aber, wo der Wunsch nach Sicherheit am dringendsten war, erreichte die Acetylcellulose infolge ihrer geringeren Festigkeit bei weitem nicht die Lebensdauer des Celluloidfilms im Projektor. Außerdem machte ihre Verarbeitung in den photographischen Bädern Schwierigkeiten, da sich infolge der höheren Wasseraufnahme die Perforationsabstände durch Längsquellung änderten und der Filmtransport nicht mehr reibungslos vor sich ging.

Auch die Elektro-Industrie, die sich inzwischen in immer steigendem Maße auf Kunststoffe als Dielektrika umgestellt hatte, suchte nach einem Isolierstoff, der höhere Wärmebeständigkeit als die thermoplastischen Polymerisationskunststoffe besaß und trotzdem ein gutes Dielektrikum darstellte. Die Acetylcellulose hält aber infolge der noch vorhandenen Spuren schädlicher Katalysator-Reste eine längere Wärmebeanspruchung bei höherer Temperatur nicht aus. Außerdem stört auch hier die erhebliche Wasseraufnahme, welche die elektrischen Eigenschaften verschlechtert.

Bei der Acetylierung der Cellulose tritt bekanntlich die im wesentlichen als Katalysator benutzte Schwefelsäure unter Bildung von Cellulosesulfoacetat in die Cellulosemolekel ein und macht das primär entstandene Triacetat, bei dem die drei Hydroxyl-Gruppen der Cellulose vollständig verestert sind, außerordentlich instabil. Bei seiner Weiterverarbeitung entstehen daher nur brüchige und leicht vergilbende Kunststoffprodukte. Bei der folgenden Desacetylierung tritt dann eine teilweise Hydrolyse des Primärtriacetats, das theoretisch 62,5% Essigsäure enthält und nur in Chloroform, Methylenchlorid, Phenol, Äthylenchlorhydrin und einigen anderen Lösungsmitteln löslich ist, zur acetone-löslichen handelsüblichen Acetylcellulose mit ca. 56% Essigsäure ein, wobei auch die Katalysator-Reste ziemlich weitgehend entfernt werden. Man erhält dabei allerdings infolge der Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen ein Produkt mit beträchtlicher Wasseraufnahmefähigkeit. Da diese Hygroskopizität der acetone-löslichen Acetylcellulose der Verwendungsmöglichkeit als Elektroisolierstoff und Sicherheitskinofilm im Wege stand, blieb das Interesse an der Herstellung eines stabilen Triacetats bestehen, weil dies praktisch wasserbeständig ist.

Nahellegend war es, die Desacetylierung so zu leiten, daß bei möglichst vollständiger Hydrolyse des Sulfoacetats eine möglichst geringe Abspaltung von Essigsäure eintritt. Man hat auf diese Weise erhebliche Fortschritte erzielt und Acetylcellulosen mit verschiedenen Löslichkeitseigenschaften bis zu einem Essigsäure-Gehalt von etwa 60% erhalten, die auch in der Stabilität verbessert waren. Die Herstellung des reinen Triacetats mit 62,5% Essigsäure gelang jedoch auf diese Weise nicht.

Erfolgreicher waren die Versuche mit anderen Veresterungskatalysatoren. Zinkchlorid, bei der Acetylierung als diestark saure Chlorzinkessigsäure vorliegend, wirkt relativ schwach. Methionensäure²⁾, Methandisulfosäure und deren nitrierte bzw. halogenierte Derivate geben keine Sulfoacetate und sind schon wesentlich wirksamer. Als wirksamster Veresterungs-Katalysator wurde von D. Krüger die Überchlorsäure³⁾ gefunden, die unter geeigneten Bedingungen das theoretische Triacetat mit 62,5% Essigsäure ergibt. Von der Überchlorsäure bzw. ihren Salzen bleibt bei richtig geleiteter Acetylierung nicht die geringste Spur zurück, so daß man ein wirklich stabiles Triacetat erhält.

Es ist natürlich möglich, die Wasseraufnahme des Celluloseacetats auch durch Veresterung mit höheren Säuren herabzusetzen⁴⁾; es kommen hierfür vor allem die Propion- und Buttersäure in Frage. Cellulosetripropionat, Celluloseacetopropionat und -acetobutyrat haben zwar bei ähnlichen Eigenschaften den Vorteil, unempfindlicher gegen Fehler in der Verarbeitung zu sein, dafür liegen ihre Gesteungskosten entsprechend höher.

Die technische Herstellung des Cellulosetriacetats und seine Weiterverarbeitung, auf die hier näher eingegangen werden soll, gelang in befriedigendem Maße erst einige Jahre vor dem letzten Kriege. Man verwandte es wegen seiner hohen Wärmebeständigkeit und guten dielektrischen Eigenschaften als Elektrofolie und Kabelleide, ferner als Sicherheitsunterlage für Kinofilm.

Herstellung des Triacetats

Man kann die Cellulosemolekel grundsätzlich auf zweierlei Weise verestern: in Lösung und unter Erhaltung der Faserstruktur. Beide Verfahren werden technisch durchgeführt und haben ihre Vor- und Nachteile. Bei der Acetylierung mit einem Anhydrid-Eisessig-Gemisch tritt mit steigender Veresterung Lösung ein, die durch Zusatz von Methylenchlorid noch unterstützt werden kann. Bei der darauf folgenden Ausfällung durch Wasser geht das gesamte Anhydrid in Essigsäure über. Bei der Veresterung in Faserform, die unter Zusatz eines Nichtlösers wie Benzin, Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff u. a. durchgeführt wird, bleibt das Anhydrid erhalten. Da bei der Acetylierung in Lösung die Primärlösung filtriert wird, gibt das Produkt im allgemeinen klarere Gieß- und Spinnlacke als das in Faserform hergestellte Produkt, bei dem alle in der Ausgangscellulose enthaltenen Verunreinigungen erst durch sorgfältige Filtration der Gieß- und Spinnlacke entfernt werden müssen. Dagegen hat die Acetylierung in Faserform den Vorteil, daß die Veresterung schonender für die Cellulosemolekel vor sich geht, d. h. es werden höher molekulare Celluloseester erhalten. Dies ist aber von beträchtlichem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der daraus hergestellten Filme oder Fäden. Reißfestigkeit, Dehnung und besonders Knickzahl sind bei hochmolekularem Triacetat höher als bei niedermolekularem.

Die Veresterung der Cellulose in Faserform, auf die hier näher eingegangen werden soll, erfordert apparative Einrichtungen, die während des ganzen Prozesses eine gleichmäßige Benetzung des Fasergutes gewährleisten. Rührapparate sind weniger geeignet, besser sind rotierende Trommeln oder Zentrifugen, bei denen die Achse hohl ist, so daß die Flüssigkeiten während des Rotierens zulaufen oder umgepumpt werden können.

¹⁾ Die hier beschriebenen Arbeiten und Verfahren, deren Einzelheiten in zahlreichen deutschen und ausländischen Patenten niedergelegt sind, sind durch intensive jahrelange Zusammenarbeit eines größeren Arbeitskreises von Chemikern und Ingenieuren der beiden Firmen Schering A. G., Berlin, und Boehringer & Söhne, Mannheim, entwickelt worden.

²⁾ DRP. 581 827, 591 936, 601 197, 588 214.

³⁾ DRP. 519 877, 531 276; Krüger u. Roman, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1830 [1936].

⁴⁾ Werner, Chemiker-Ztg. 66, 467 [1941].

Als Ausgangsmaterial dienen gewöhnlich gebleichte Baumwoll-Linters, auch Edzellstoffe kommen in Frage, besonders Buchenzellstoff. Die Herstellung des Zellstoffes ist dabei nicht gleichgültig. Sulfatzellstoff verhält sich im allgemeinen ungünstiger bei der Acetylierung als Sulfitzellstoff. Vor der Acetylierung wird das Ausgangsmaterial einer sogenannten Vorbehandlung unterworfen, einer mehrstündigen Durchquellung mit Essigsäure. Das gequollene Fasermaterial reagiert dann gleichmäßiger mit der Acetylierflüssigkeit.

Die Acetylierung selbst ist eine exotherme Reaktion, die je nach der zugegebenen Katalysatormenge recht stürmisch einsetzt. Im allgemeinen genügt 1% Überchlorsäure, um die Acetylierung in ca. 1 h durchzuführen. Die auftretende Wärme muß man entweder durch äußere Kühlung abführen oder durch starke Vorkühlung der Acetylierflüssigkeit ausgleichen. Sehr gut und gleichmäßig wird durchacetyliert, wenn man die Reaktionsflüssigkeit mit gasförmigem SO_2 sättigt und so örtliche Überhitzung durch Verdampfen des SO_2 verhindert⁵⁾. Dieses Verfahren ist aber in seiner technischen Durchführung recht umständlich.

Es wird mit einem Anhydrid-Eisessig-Gemisch acetyliert, und zwar um ein faserfrei lösliches Produkt zu erhalten, mit etwa der vier- bis sechsfachen Menge der Theorie an Anhydrid. Der Nichtlöser muß der Acetylierflüssigkeit in solchen Mengen zugesetzt werden, daß sich auch die niedermolekularen Anteile möglichst nicht lösen und dadurch die Ausbeute verschlechtern. Diese Menge an Nichtlöser ist stark abhängig vom Ausgangsmaterial: Baumwoll-Linters benötigen weniger Nichtlöser als der kurzfasrige, leichter quellbare Buchenzellstoff. Nach etwa 1 h ist die Acetylierung beendet, d. h. das Produkt hat den theoretischen Essigsäure-Gehalt von 62,5%⁶⁾. Es ist aber in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (in der Praxis kommt nur Methylenchlorid mit 5–20% Methyl- oder Äthylalkohol in Frage) noch nicht löslich. Erst durch weitere Behandlung mit der Acetylierflüssigkeit tritt ein langsamer Abbau infolge Acetolyse der Cellulosetriacetat-Molekel ein: das Produkt wird niederviskoser und leichter löslich. Die Temperatur der Reaktionsmasse soll 30–35° möglichst nicht überschreiten, damit dieser Abbau nicht zu rasch und damit ungleichmäßig vor sich geht. Bild 1 zeigt den Abbau eines bei der Acetylierung von Baumwoll-Linters erhaltenen Triacetats, gemessen an der Viskosität einer 5%igen Lösung in Methylenchlorid-Methanol (90:10 Vol.).

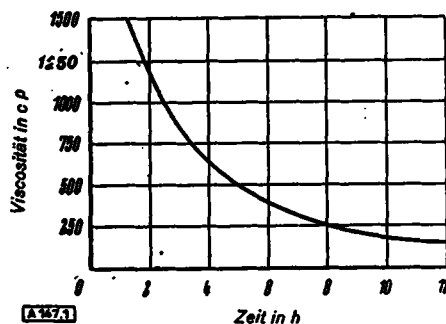


Bild 1

Nach Beendigung der Reaktion wird die Triacetatfaser von der Acetylierflüssigkeit abgetrennt und ausgewaschen. Dieser Waschprozeß ist sehr wichtig für die Stabilität des Triacetats und muß sehr sorgfältig durchgeführt werden.

Das auf diese Weise hergestellte Triacetat stellt eine schneeweiße, lockere Fasermasse dar. Da es bei richtig geleiteter Acetylierung und nach sorgfältigem Waschprozeß völlig frei von jeglichen Katalysator-Resten und anhaftender Essigsäure ist, besitzt es eine hohe Stabilität, sein Vergilbungspunkt liegt über 320°.

Triacetatfolie für elektrische Zwecke

1. Herstellung

Die Verarbeitung des Triacetats zu Folien lehnt sich technisch eng an die Herstellung der photographischen Filme an. Als Lösungsmittel hat sich am besten das azeotrope Gemisch Methylenchlorid/Methanol mit 5,6 Gew.% Methanol⁷⁾ bewährt, da beim Verdampfen dieses Lösungsmittelgemisches aus der Filmmasse keine Fraktionierung eintritt.

⁵⁾ DRP. 670081 und 605 122.

⁶⁾ Hess, Liebigs Ann. Chem. 443, 111 [1925] u. Fermazin, Chemiker-Ztg. 54, 605 [1930].

⁷⁾ DRP. 748 689.

Als Gießeinrichtungen sind Bandmaschinen mit Nickelbändern bzw. Kupferbändern mit Unterguß oder Trommelmaschinen in gleicher Weise geeignet. Es ist selbstverständlich, daß die Luftführung den veränderten Verhältnissen angepaßt werden muß, da hier im Gegensatz zu der Celluloidfilmherstellung Film und Lösungsmittel unbrennbar sind. Während beim Celluloidfilm mit einem großen Überschuß an Luft gearbeitet wird, damit die Lösungsmittelkonzentration in der Maschine immer unterhalb der Explosionsgrenze liegt, ist dieser Luftüberschuß für den Triacetatfilm nicht nötig, ja sogar ungünstig.

Als Weichmacher für Triacetat werden meist Palatinol C (Dibutylphthalat) und Cyclohexylstearat gebraucht. Recht gut geeignet, insbesondere im Hinblick darauf, daß der Weichmacher die dielektrischen Eigenschaften des Triacetats möglichst noch verbessern soll, sind auch langkettige aliphatische Ester von Glykolen oder Mono- bzw. Dicarbonsäuren mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von etwa 16–22. Es liegen auf diesem Gebiet eine große Anzahl von Versuchen und Patenten mit Vorschlägen zur Verwendung von mehr oder weniger komplizierten Verbindungen vor. In Wirklichkeit ist die Zahl guter und echter Weichmacher beim Triacetat, das eine ziemlich geringe Verträglichkeit mit Plastifizierungsmitteln besitzt, sehr gering; insbesondere da man neben der Verträglichkeit auch andere Faktoren, wie Flüchtigkeit, Wasserdampfdurchlässigkeit, Wasseraufnahme, Wärmebeständigkeit, Korrosion gegenüber dem metallischen Leiter, mechanische und dielektrische Eigenschaften der hergestellten Folie berücksichtigen muß.

2. Eigenschaften

a) Wärmebeständigkeit

Eine Triacetatfolie, die 6 Monate in einer Stickstoffatmosphäre bei 150° erhitzt wurde, blieb praktisch unverändert, während in Luft bei 150° bereits Versprödung eintrat. Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs setzt bei höherer Temperatur ein allmählicher Abbau der Cellulosemolekel ein, der durch „Antioxydationsmittel“ weitgehend verhindert werden kann. Solche Stabilisatoren sind z. B. Diphenylamin, Thiodiphenylamin, Aminodiphenylamin, zahlreiche Naphthylamin-Substitutionsprodukte, auch gewisse aromatische Ketone, wie Naphthylketon, und andere mehr. Schon geringe Zusätze von 0,1% genügen, um die Wärmestabilität wesentlich zu vergrößern. Tabelle 1 zeigt den Einfluß des Erhitzens an der Luft bei 135° auf die Doppelfalzzahl, die ein recht gutes Maß für die Versprödung darstellt, und auf die Viskosität in Methylenchlorid/Methanol mit und ohne Stabilisator.

Erhitzungsdauer bei 135° in Monaten	0	1	2	3	6	9	12	15	18
Triacetatfolie m. 23% Pal. C:									
Doppelfalzzahl	301	247	62	45	10	0			
Viskosität	66"	58"	21"	7"	4"				
Triacetatfolie m. 23% Pal. C und 0,1% Diph.amin:									
Doppelfalzzahl	320	267	255	201	51	22	0		
Viskosität	69"	62"	53"	45"	36"	15"	10"	6"	2"

Tabelle 1

Die Lebensdauer der Folie kann also erheblich beeinflusst werden. In der Praxis liegen die Verhältnisse bisweilen weit günstiger, wenn Drähte, Ankerwicklungen usw. über die Folie einen Lacküberzug erhalten, wodurch der zerstörende Einfluß des Luftsauerstoffs weitgehend ausgeschaltet wird. Die Triacetatfolie ist daher in die Klasse der wärmebeständigen Kunststoff-Folien aufgenommen. Die Prüfvorschriften sind in der VDE-Vorschrift 0345 niedergelegt⁸⁾.

b) Mechanische Eigenschaften

Die wichtigsten mechanischen Eigenschaften mit und ohne Weichmacher, gemessen an der Stärke 0,04 mm, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Da man Triacetatfolie meist in schmalen Bändchen (3–5 mm breit) zur Isolation von Drähten und Kabeln verwendet, sind die mechanischen Eigenschaften von größter Wichtigkeit. Beim

⁸⁾ Leitsätze für wärmebeständige Kunststoff-Folien zur Verwendung in elektrischen Maschinen.

	Reißfestigkeit kg/mm ²	Bruch- Dehnung	Doppel- falz- zahl	Wasseraufnahme bei rel. Luftfeuchtigkeit			
				20	50	65	80 %
Triacetatfolie mit 23 % Pal. C	8,3	35 %	8000	0,4 %	1 %	1,5 %	2,5 %
Triacetatfolie ohne Weichmacher	10,6	23 %	6000	0,8 %	2,5 %	3,8 %	5,7 %

Tabelle 2

Umspinnen auf den hochtourigen modernen Kabelumspinnungsmaschinen darf das Bändchen nicht reißen, obwohl es so hoch gespannt werden muß, daß es sich eng an den Leiter anschmiegt. Auch bei der Stabisolierung, die meist von Hand erfolgt (Bandbreite 10–25 mm), wird das Band bis zur Fließgrenze belastet. Beim maschinellen Schneiden der Folie ist daher größte Sorgfalt wichtig, zumal die Folie wegen ihrer Härte bei der mechanischen Bearbeitung empfindlich ist. Unscharfe Messer rufen leicht mikroskopische Haarrisse an der Schneidekante hervor, die ein Reißen der Bänder bei der Verarbeitung zur Folge haben. Für besonders mechanisch beanspruchte Bänder werden daher die Schneidekanten nochmals durch Lösungsmittel angelöst⁹⁾ und wiederum getrocknet, wodurch sich die Schneidekante erheblich verfestigt.

c) Dielektrische Eigenschaften

Die Durchschlagsfestigkeit der Triacetatfolie¹⁰⁾ beträgt in Luft für die einzelnen Stärken:

0,025 mm	2 kV
0,04	„	3 kV
0,07	„	7 kV
0,1	„	9 kV
0,2	„	16 kV

Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit zwischen 50 und 80 % rel. F. ist unmeßbar klein, dementsprechend zeigen weichmacherfreie und weich gemachte Folien praktisch keine Unterschiede.

Die Werte für den dielektrischen Verlustfaktor¹¹⁾ tg δ bei 800 Hz und die Dielektrizitäts-Konstante sind für verschiedene Temperaturen in Tabelle 3 zusammengestellt.

Temperatur	20°	40°	60°	80°	100°	120°
Triacetatfolie m. 23% Pal. C tg δ DK	0,0205 3,6	0,0145 3,4	0,0100 3,5	0,0080 3,3	0,0082 3,4	0,0095
Triacetatfol. o. Weichmacher tg δ DK	0,0165 4,2	0,0130 3,5	0,0095 3,3	0,0070 3,2	0,0060 3,1	0,0060

Tabelle 3

Bei weichmacherfreien Folien und 80 % rel. Feuchtigkeit liegt die DK bei 20° bei 5,0.

Der Durchgangswiderstand bei 100 V (gemessen mit Schutzringanordnung) zeigt bei den verschiedenen Luftfeuchtigkeiten folgende Werte (berechnet als spez. Widerstand):

	trocken	65 % rel. F.	80 % rel. F.
Triacetatfolie m. 23 % Pal. C	$>1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$	$2 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$	$2,5 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$
Triacetatfolie ohne Weichmacher	$>1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$	$1,5 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$	$1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$
Acetylcellulose mit 60,6 % Essigsäure	$>1 \times 10^{16} \Omega \text{cm}$	$3 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$	$2 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$

Tabelle 4

Zum Vergleich sind die Werte für den spez. Widerstand einer Folie mit 60,6 % Essigsäure unter den gleichen Bedingungen zugefügt. Die Werte sinken bei höherer Luftfeuchtigkeit um so mehr ab, je wasserempfindlicher die Folie ist. Damit wird nochmals unterstrichen, warum die eingangs geforderte theoretische Acetylierung auf 62,5 % Essigsäure für die Verwendung des Triacetats als Isoliermaterial so hervorragend wichtig ist.

⁹⁾ DRP. 741017.

¹⁰⁾ Bestimmt nach VDE 0345, § 10.

¹¹⁾ G. Pfestorf u. Hetzel, *Kunststoffe* 28, 144 [1938].

Empfindlich ist die Triacetatfolie wie die meisten organischen Kunststoffe gegen stärkere elektrische Entladungen, die infolge Ozon-Bildung Zerstörungen hervorrufen.

3. Verwendung

Der Verbrauch an Triacetatfolie in Deutschland betrug 1943 trotz schärfster Bewirtschaftung etwa 300 bis 400 to. Der Bedarf lag wesentlich höher¹²⁾.

Weichmacherfreie Folie wird hauptsächlich für Nutauskleidungen und Zwischenlagen verwendet. Da diese Folie auch bei Temperaturen über 100° praktisch nicht schrumpft, bleibt die Isolation maßhaltig.

Weichmacherhaltige Folie verarbeitet man vor allem in Form von Bändern für die Leiter- und Spulenbewicklung¹³⁾ besonders in der Hochfrequenztechnik. Beim Erhitzen schrumpft sie zwar je nach Menge und Art des Weichmachers mehr oder weniger stark. Dies wirkt sich aber insofern vorteilhaft aus, als die Bewicklung hierdurch fester und luftfreier wird.

Besonders bewährt hat sich die Verwendung der Triacetatfolie an Stelle von Glimmerband (Mikafol) im Elektromaschinenbau¹⁴⁾. Selbstverständlich besitzt Triacetat als organischer Kunststoff bei weitem nicht die Temperaturbeständigkeit des Glimmers, doch wird diese Eigenschaft sowieso im allgemeinen im Motorenbau nicht ausgenutzt oder benötigt, wenn man den Motor vor zu starker Überlastung schützt. Dafür ist die Verarbeitung der Triacetatfolie viel einfacher als die des Glimmerbandes und die gleichmäßige Durchschlagsspannung wirkt sich ebenfalls vorteilhaft aus.

Auch die früher im Elektromaschinenbau viel verwendete Ölseide ist durch die wärmebeständigere Triacetatfolie weitgehend verdrängt worden. Da das Triacetat in den gebräuchlichen Lacklösungsmitteln wie Aceton, Estern und dergl. unlöslich ist, sind alle Wicklungen lackierfähig.

Die Verwendung der Triacetatbändchen bei der Kabelisolierung ist bereits kurz geschildert worden. Außer der Tangentialumspinnung des Leiters mit Bändchen hat sich seit einigen Jahren ein elegantes Verfahren, das Längsbedeckungsverfahren, durchgesetzt. Hierbei wird die Isolierfolie, auf der ein in der Wärme als Klebstoff wirkender Lack aufgetragen ist, so um den Draht geklebt, daß die Isolation nur eine parallel zur Achse verlaufende Längsnaht besitzt. Hierfür hat sich Triacetatfolie mit einem Lackauftrag von Polyacylestern vorwiegend zur Herstellung von Dynamodrähten bewährt.

Derartig lackierte Triacetatbänder, die man in der Hitze ganz fest miteinander verkleben kann, haben sich infolge ihrer leichten Handhabung allgemein eingeführt. Besonders geeignet sind sie auch zur Herstellung von dünnen Röhren und Isolierschläuchen.

Weichmacherfreie Triacetatfolie, in einzelnen Lagen zu 1–2 mm starken Platten verklebt, konnte mit Erfolg bei kleinen Kollektoren bis zu 70 mm anstelle von Glimmer verwendet werden.

Obwohl das Triacetat nicht zu den thermoplastischen Kunststoffen gehört, läßt sich die Folie in gewissen Grenzen bei etwa 200° verformen. Man kann so sehr leicht die verschiedenartigsten Formen, wie sie in der Rundfunk- und Fernmeldetechnik, im Zählerbau usw. benötigt werden, herstellen. Eine besondere Bedeutung haben hier die sogenannten „Ecken“ im Motorenbau erlangt, die früher aus Mikafolium oder aus Edelpreßspan geklebt wurden. Abgesehen von der leichten und billigen Herstellungstechnik sind diese Ecken den früheren bei weitem elektrisch überlegen.

	in kV	in kV/cm
Ecke aus Edelpreßspan	6,4	73
Ecke aus Mikafol	6,8	78
Ecke aus Triacetat	20	167

Tabelle 5

Durchschlags- bzw. Überschlagnungsspannung bei 20°
im Anlieferungszustand¹⁵⁾

¹²⁾ Nowak u. Hofmeyer, *Kunststoffe* 27, 1 [1937]; Burmeister, AEG-Forschung 6, 200 [1939].

¹³⁾ DRP. 707 738.

¹⁴⁾ Kroker, *Elektrotechnik u. Maschinenbau* 61, 361 [1943]; *Kunststoffe* 37, 221 [1947].

¹⁵⁾ Nach Messungen der AEG, Berlin, Motorenwerk.

Herstellung

Für die Herstellung des Kinofilms aus Cellulosetriacetat gilt im allgemeinen das für die Folienherstellung gesagte. Anstelle von Palatinol wird hier Triphenylphosphat verwendet, das die schwere Entflammbarkeit des Films noch erhöht. An den Filmguß schließt sich die sogenannte Substrierung an, d. h., das Aufbringen einer feinen Gelatineschicht als Zwischenschicht zwischen Filmunterlage und photographischer Emulsion. Das bei der Celluloidsubstrierung in der Substrierlösung enthaltene Aceton muß beim Triacetatfilm weitgehend durch Methylenchlorid ersetzt werden, um eine Quellung der Filmunterlage und damit eine oberflächliche teilweise Einbettung der Gelatinepartikel zu erreichen¹⁶⁾. Da die beiden Filmseiten, wenigstens solange der Film auf der Gießunterlage war, einen verschiedenen Trocknungsprozeß durchgemacht haben, verhält sich auch die Filmoberfläche auf beiden Seiten in ihrer Quellfähigkeit verschieden. Dies ist bei der Rückseitenpräparation zur Verhinderung der Rolltendenz zu beachten¹⁷⁾.

Eigenschaften

Der Triacetatfilm ist im Gegensatz zu dem stets schwach gelb gefärbten Nitrofilm vollkommen farblos. Die mechanischen Eigenschaften sind im Vergleich zum Nitro- und Acetylcellulosefilm in Tabelle 6 zusammengestellt (gemessen an Filmen der Stärke 0,130 mm):

	Reißfestigkeit kg/mm	Bruchdehnung	Doppel-falzzahl
Triacetatfilm m. 20% Triph.	12	29–30 %	200 bis 250
Nitrofilm	13	32–35 %	250 bis 300
Acetylcellulosefilm	9	28–30 %	180 bis 200

Tabelle 6

Durch eine Nachbehandlung des Triacetatfilms bei 150° gelingt es, die Dehnung und damit die Geschmeidigkeit bei nur geringfügigem Rückgang der Festigkeit wesentlich heraufzusetzen¹⁸⁾.

Der Triacetatfilm ist außerordentlich hart und fest, daher muß die maschinelle Bearbeitung, das Schneiden und besonders das Perforieren mit größter Sorgfalt und gut geschliffenen Einrichtungen geschehen, zumal sich Rundmesser und Perforationsstanzen rascher abnutzen als beim Nitrofilm.

Die Wasseraufnahme und damit auch die Längsquellung des Triacetatfilms liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie beim Nitrofilm, was für das Verhalten in den Entwicklungs- und Kopiermaschinen wichtig ist, damit sich der Perforationsabstand nicht zu sehr ändert.

Verwendung

Aceton-lösliche Acetylcellulose ist ohne weiteres als Röntgenfilmunterlage zu verwenden, da an den Röntgenfilm keine besondere mechanische Beanspruchung gestellt wird. Auch der Schmalfilm in den Heimkinos und Schulführungen wird aus Acetylcellulose hergestellt, da es bei derartigen Vorführungen im allgemeinen nicht möglich ist, die notwendigen Sicherheitsmaßnahmen zu treffen. Überdies ist die Zahl der Vorführungen beim Schmalfilm erheblich geringer als bei der Kinopositivekopie. Alle Versuche aber, die aceton-lösliche Acetylcellulose als Kinofilm einzusetzen, gaben infolge der hohen Wasseraufnahme und unzureichenden Festigkeit unbefriedigende Ergebnisse.

Erst nachdem man den Acetylierungsprozeß soweit in der Hand hatte und triacetylieren oder wenigstens weitgehend hoch acetylieren konnte, lohnte sich die Wiederaufnahme der Versuche. So kam es, daß man erst kurz vor dem letzten Kriege von den maßgebenden Kinofilmherstellern in einem Großversuch mit Sicherheitsfilmen neben Acetylcellulose verschiedener Acetylierungsgrade auch Triacetat erprobte. Eingehende Prüfung dieser in den Kineothekern gelaufenen Kopien ergab, daß sie grundsätzlich den Anforderungen der Praxis genügten. Die laufende

Verwendung von Sicherheitsfilm (zunächst neben Nitrofilm) wurde allerdings 1941 mangels Essigsäure durch ein staatliches Verbot wieder gestoppt.

Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich bei der Einführung des Triacetatfilms zunächst dadurch, daß infolge der Unlöslichkeit des Triacetats in den gebräuchlichen Lösungsmitteln die handelsüblichen Filmkleber, auch die Universalkleber, versagten. Die Einführung eines Spezialklebers beseitigte diese Schwierigkeiten.

Problematisch war zunächst die Verwendung der abgespielten Kopien. Celluloid läßt sich nach dem Abwaschen der Silberschicht ohne Schwierigkeiten in der Lackindustrie verwenden, Triacetat nicht, da Methylenchlorid ein ungebräuchliches und wenig geeignetes Lacklösungsmittel ist. Nach sorgfältigem Abwaschen sind diese Abfälle allerdings in gewissen Grenzen bei der Rohfilmherstellung wieder einsetzbar. Auch führten Versuche, die geschnitzten Filmabfälle Bakelitpreßmassen als Füllstoff zuzusetzen und damit deren elektrische und mechanische Eigenschaften zu verbessern, zu annehmbaren Ergebnissen.

Triacetatseide

Die Kabelindustrie benötigt zur Isolation feinsten Drähte laufend in beschränkter Menge Naturseide, da diese die größte Fadenfeinheit besitzt und somit bei der Herstellung von Drähten und besonders Spulen den geringsten Isolationsauftrag ergibt. Bei den immer mehr steigenden Anforderungen in der Radiotechnik machte es sich jedoch unangenehm bemerkbar, daß sich die dielektrischen Eigenschaften der Naturseide, wie es bei einem Eiweißstoff nicht überraschend ist, bei steigender Luftfeuchtigkeit verschlechtern und somit Kapazitätsänderungen der Geräte hervorrufen. Acetatseide, nach dem Trockenspinnverfahren gewonnen, läßt sich in der Feinheit der Naturseide nicht herstellen. Sie hat etwa eine Fadenstärke von 3–4 den. gegenüber 1 den. bei Naturseide. Außerdem liegt ihre Wasseraufnahme noch zu hoch. Die Kupferseide kann nach dem Naßspinnverfahren zwar mit dem Einzeltiter 1 den. hergestellt werden, doch sind ihre dielektrischen Eigenschaften infolge noch größerer Wasseraufnahme noch schlechter.

Herstellung

Hier bot sich dem Triacetat die Möglichkeit, diese Lücke zu schließen, wenn es gelang, Fäden in der gleichen Feinheit wie Naturseide daraus herzustellen. Da jedoch der feinste Titer, mit dem Triacetatseide nach dem Trockenspinnverfahren hergestellt werden konnte, bei 3–4 den. lag, mußte ein neues Naßspinnverfahren zur Gewinnung der feinen Titer ausgearbeitet werden.

Als Fällbad kamen nur organische Flüssigkeiten, die mit Methylenchlorid mischbar sind, in Frage, z. B. Toluol, Methanol, Äthanol oder Benzin. Dieses Verfahren ist recht umständlich und teuer, stellt jedoch die einzige Möglichkeit zur Herstellung derartiger feiner Titer dar. Die Spinnlösungen werden naturgemäß in großer Verdünnung angewendet, außerdem muß das Fällbad auf eine Temperatur unter 0° gekühlt werden, um eine möglichst rasche Koagulierung des entstandenen Fadens zu erreichen¹⁹⁾. Als Spinnmaschinen werden die üblichen Naßspinnmaschinen mit variierbaren Schaltzeiten, bei denen die Trocknung und Nachbehandlung außerhalb erfolgt, andererseits aber auch die kontinuierlich arbeitenden Maschinen, bei denen der Faden auf einer der Schrumpfung angepaßten konischen Trommel getrocknet und gegebenenfalls nachbehandelt wird, verwendet. Die Spinnungsgeschwindigkeit beträgt etwa 35 m/min. Infolge der Flüchtigkeit der Lösungsmittel und Fällbadflüssigkeit müssen die Spinnmaschinen sorgfältig abgedichtet werden.

Als Spinnmaschinenmaterial eignet sich am besten die N4-Legierung von Heraeus (60% Au, 40% Pt) mit konischen Düsenlöchern von 0,06 mm. Glas- oder Tantaldüsen haben sich nicht bewährt. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß die Triacetatlösung durch alle Löcher der Düse, auch die des äußeren Düsenrandes, wo die Strömungsgeschwindigkeit geringer ist, mit der gleichen Geschwindigkeit und Temperatur austritt, damit gleichmäßige Fäden erhalten werden. Dies ist zumal bei der tiefen Fällbadtemperatur nicht immer ganz leicht konstruktiv zu lösen.

¹⁶⁾ Charriou u. Valette, Sci. Ind. fotogr. 8, 99 [1937].

¹⁷⁾ USA. Pat. 2 229 741.

¹⁸⁾ DRP. 743 317.

¹⁹⁾ DRP. 629 589.

Da an die Präzision einer Kableise höchste Anforderungen gestellt werden, muß auf die laufende Betriebskontrolle sehr viel Sorgfalt verwendet werden: Wenn eine Kapillare des Fadenbündels reißt, kann dies bei der Kabelumspinnung bereits zu einer Störung infolge Aufflusses führen. Auch Titterschwankungen über 3% geben bereits störende Änderungen im Spulendurchmesser.

Damit sich die Fäden bei der Umspinnung gleichmäßig auf dem Leiter ausbreiten, darf unter keinen Umständen Zwirnung des Fadenbündels eintreten, worauf beim Umspulen zu achten ist. Da sich der Faden bei der Umspinnung auf den schnelllaufenden Umspinnungsmaschinen (bis zu 5000 Touren pro Minute) sehr stark elektrisch auflädt, muß er mit einer feinen Paraffinschicht versehen werden, die das durch die elektrische Aufladung verursachte Reißen und Verkleben verhindert²⁰⁾. Bei thermisch beanspruchten Fäden ersetzt man das Paraffin, das sich in der feinen Verteilung an der Luft leicht in der Wärme zu Säuren oxydiert, besser durch andere elektrisch hochwertige Verbindungen, wie chlorierte Diphenyle oder Naphthaline. Für die Stabilisierung der Seide gilt das unter Triacetatfolie gesagte.

Einige Schwierigkeiten bereitet auch das Färben der Triacetatseide. Obwohl an die Färbungen einer Kableise, bei der die Farbe nur zum Unterscheiden der einzelnen Adern dient, bei weitem nicht die hohen Farbtonanforderungen gestellt werden wie in der Textilindustrie, so kompliziert sich die Färbung der an sich schon schwer anfärbbaren Seide noch dadurch, daß wäßrige Farbflotten unter Zusatz von Netzmitteln und Emulgatoren infolge deren schlechter elektrischer Eigenschaften von vornherein ausscheiden. Gleichmäßig färben läßt sich die Triacetatseide nur mit Lösungen von Farbstoffen in solchen Lösungsmitteln, die auch das Triacetat anquellen, wie Methylalkohol und Methylalkohol-Methylenchlorid-Gemischen²¹⁾. Da die dielektrischen Eigenschaften der Triacetatseide durch das Färben keine Verschlechterung erleiden dürfen, ist die Auswahl der in Frage kommenden Farbstoffe außerordentlich beschränkt. Am geeignetsten erwiesen sich Anthrachinon- und indigoide Farbstoffe. Für Kabelkonstruktionen, bei denen z. B. mehrere mit Triacetatseide umspinnene Drähte mit einem gemeinsamen Igelit- oder Bunamantel versehen werden, reicht diese Färbemethode nicht aus, da die Farben bei der Temperatur der Umprägung verwaschen und ineinander übergehen. Man muß dann die Spinnmasse selbst mit Pigmentfarbstoffen färben, wobei die Pigmentteilchen sehr fein und gleichmäßig sein müssen, damit die Düsenlöcher nicht verstopfen.

Eigenschaften

Die Reißfestigkeit der nach obigem Verfahren hergestellten Triacetatseide beträgt durchschnittlich 1,7 g/den., die Dehnung 15–16%. Dabei ist natürlich die Festigkeit auf Kosten der Dehnung und umgekehrt in gewissen Grenzen durch die Fällbadtemperatur variierbar.

Im allgemeinen liegt die Festigkeit der nach dem Naßspinnen gewonnenen Seide höher als beim Trockenspinnen: Trocken gesponnene Triacetatseide hat nur eine Festigkeit von 1,0–1,2 g/den. Die Festigkeit der gegossenen Triacetatfolie auf den umgerechnet beträgt 0,85 g/den., ist also noch niedriger als beim Trockenspinnen. Dies hängt damit zusammen, daß beim Spinnen eine gewisse Längsordnung der Fadenmolekeln eintritt, was beim Gießprozeß nicht der Fall ist. Entsprechend ist auch die Dehnung beim Gießprozeß höher.

Recht ungünstig liegt bei der Triacetatseide die Scheuerfestigkeit. Wenn man den zu prüfenden Faden unter einem Winkel von 45° durch ein Riet laufen läßt, auf der einen Seite mit einem kleinen Gewicht belastet, auf der anderen Seite mit Hilfe eines Exzentrers hin und her bewegt, so kann man die Zeit messen, bis der Faden aufflusst bzw. reißt.

	Aufflussen	Reißen	
Naturseide	1,4 min	19,4 min	(Mittelwerte
Kupferseide	1,5 „	11,8 „	von je 50
Triacetatseide	3,0 „	5,0 „	Versuchen)

Tabelle 7

²⁰⁾ DRP. 679 980.
²¹⁾ DRP. 747 573.

Bei oberflächlicher Verseifung des Triacetatfadens nähern sich die Werte für die Scheuerfestigkeit denen der Kupferseide. Grobtittrige Triacetatseide (2 den.) verhält sich günstiger.

Diese Ergebnisse stimmen auch mit dem Verhalten dieser Seiden beim Webprozeß überein. Da nun die Scheuerfestigkeit für die Weiterverarbeitung der Drähte wichtig ist, ist es zweckmäßig, die Triacetatseidenumspinnung zu lackieren oder als

	10% rel. F.	40% rel. F.	80% rel. F.
Triacetatseide	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$
Naturseide	$12 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$
Kupferseide	$50 \cdot 10^{-3}$	$120 \cdot 10^{-3}$	$270 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 8

zweite Umspinnung ein Dielektrikum mit hoher Scheuerfestigkeit zu verwenden.

Der dielektrische Verlustfaktor wurde an Drähten mit doppelter Umspinnung bei 800 Hz und steigender Luftfeuchtigkeit gemessen.

Das entsprechende Bild ergibt sich bei der Bestimmung des Isolationswiderstandes bei steigender Luftfeuchtigkeit:

Die folgenden Werte für die elektrische Durchschlagsspannung wurden an 0,2 mm starken Kupferdrähten, welche zweimal mit gleichstarken Fäden umspinnen waren, gemessen²²⁾.

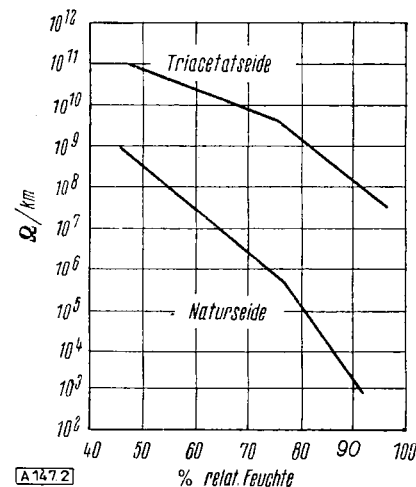


Bild 2

	gemessen bei 50% rel. F.	gemessen nach 14-tätigem Lagern bei 80% rel. F.
Triacetatseide	520 V.	490 V.
Naturseide	410 V.	380 V.
Kupferseide	270 V.	—

Tabelle 9

Verwendung

Die hervorragenden dielektrischen Eigenschaften der Triacetatseide, die denen aller bisher verwendeten Kableiden, insbesondere bei höherer Luftfeuchtigkeit, weit überlegen ist, haben ihr ein besonderes Anwendungsgebiet gesichert. Überall dort, wo Drähte, Spulen usw. wechselnder Feuchtigkeit ausgesetzt sind und trotzdem möglichst gleiche Kapazitäten erhalten werden sollen, hat sie sich bewährt, d. h. hauptsächlich in Meßgeräten, Sende- und Empfangsgeräten. Außerdem verträgt sie Dauerbelastungen bei höheren Temperaturen. Alle diese Vorzüge wurden auch frühzeitig im Ausland erkannt, wo Triacetatseide verwendet wurde, obwohl Naturseide in reichlichen Mengen zur Verfügung stand.

Wie bereits erwähnt, gibt die Triacetatseide mit dem Einzeltiter 1 den. (Fadenbündel von 36, 50, 72 und 100 Fäden) den gleichen Isolationsauftrag wie die bisher feinste Seide, die Naturseide. Die Durchmesserzunahme eines Drahtes von 0,3–0,5 mm beträgt für Triacetat- und Naturseide bei einmaliger Umspinnung 0,035 mm, bei doppelter Umspinnung 0,07 mm.

Auch Fäden mit höherem Einzeltiter, 2 den., haben in der Drahtisolation vielseitige Verwendung gefunden. Die Triacetatseide läßt sich ferner zu Bändchen und Schläuchen verweben, die vorwiegend bei der Stabisolation im Elektromaschinenbau zum Einsatz kommen.

Eingeg. am 17. Sept. 1948.

[A 147]

²²⁾ Din VDE 6440.