

# Kunststoff-Kolloquium

TH. Aachen, vom 17./18. Juli 1958

Unter dem Vorsitz von Prof. Dr. E. Jenckel, Ordinarius des physikalisch-chemischen Institutes der T. H. Aachen, fand ein Kunststoff-Kolloquium statt. Aus den Vorträgen:

L. GOERDEN, Uerdingen: Über den Einsatz der noch relativ ungesättigten Polyesterharze auf dem Kunststoffgebiet.

Die als „Polyester-Resins“ bzw. „Gießharze“ bezeichneten Kunststoffe sind Lösungen ungesättigter Polyester in polymerisationsfähigen Lösungsmitteln. Die Polyester sind aufgebaut aus Dicarbonsäuren und Polyalkoholen, wobei als Dicarbonsäure meist ganz oder teilweise ungesättigte Säuren, wie Malein- oder Fumarsäure verwendet werden. Als Lösungsmittel kommen Vinylmonomere, wie z. B. Styrol, oder Allyl-Verbindungen, wie z. B. Diallylphthalat oder neuerdings Triallylcyanurat, in Frage. Die einfachste Verarbeitungsweise ist das Gießverfahren, welches jedoch wegen des starken Schrumpfens und der damit verbundenen Gefahr der Rißbildung im allgem. auf kleinere Teile beschränkt ist. Bei sehr großen Formteilen, wie z. B. Booten oder Autokarosserien werden polyestergetränkte Glasfasermatten oder -gewebe über einem Holzmodell verformt und ausgehärtet. In anderen Fällen werden trockene Glasfasermatten oder „Vorformlinige“, wie sie durch Aufsaugen von Glasfaser auf Siebformen erhalten werden, in geheizte Preßwerkzeuge eingelegt, mit Polyester übergossen und unter gelindem Druck verpreßt. Dieses Verfahren erlaubt mit Härtezeiten von etwa 20 sec/mm Wandstärke zu arbeiten. Durch die Glasfasereinbettung können mit Polyestern Festigkeiten erzielt werden, die weit über denen der normalen Kunststoffe liegen.

G. KELLER, Wanne-Eickel: Die Darstellung synthetischer Polypeptide.

Über die Leuchsschen Anhydride wurden verschiedene Polypeptide hergestellt und deren Löslichkeit und Verhalten studiert.

Um den natürlichen Proteinfasern ähnliche synthetische Fasern herzustellen, sind vornehmlich folgende Bedingungen zu erfüllen: 1.) Verwendung optisch aktiver  $\alpha$ -Aminosäuren, 2.) günstige Mischpolymerisate der verschiedensten  $\alpha$ -Aminosäuren, 3.) Einbau von  $\alpha$ -Aminosäuren mit freien Carboxyl- bzw. Amino-Gruppen, 4.) Vernetzung der P-Peptidketten untereinander. Die ersten drei Bedingungen bilden prinzipiell keine Schwierigkeiten. Die Vernetzung wurde einmal als C—C-Brücke durch Einbau von  $\alpha,\alpha'$ -Diaminoadipinsäure und zum anderen als S—S-Brücke durch Einbau von Cystin versucht. Es gelang bisher nur das P-Cystein darzustellen, in der Absicht, durch nachträgliche Oxydation S-S-Bindungen zu knüpfen. Bei N-Phenyl-substituierten Polypeptiden gelang die Vernetzung durch Einbau von Benzidino-diessigsäure in die P-Peptidketten des P-N-Phenylglyzins.

E. KLEIN, Leverkusen: Zur Spannungs-Dehnungskurve plastisch-elastischer Körper.

Die Spannungs-Dehnungskurve im Sinne der Maxwellschen Theorie der plastisch-elastischen Körper ist für den Fall einer Gauß-Verteilung der Relaxationszeiten berechenbar. Die Lösung wird auf ein bereits früher tabelliertes Integral zurückgeführt<sup>1)</sup>.

Es wird der Fall diskutiert, daß mit zunehmender Verformung  $\gamma$  im Spannungs-Dehnungs-Diagramm die Spannung  $s$  mit konkaver Krümmung zunimmt, d. h. daß Verfestigung im Material eintritt. Zur Beschreibung dieser Verhältnisse wird die Direktionskraft als Funktion der Verformung angesetzt. Die hieraus folgenden Differentialgleichungen werden für den linearen und quadratischen Ansatz gelöst. Sie genügen der Forderung  $\frac{ds}{d\gamma} > 0$  und ermöglichen die Beschreibung von experimentellen Ergebnissen an Celluloseacetat.

K.-H. ILLERS, Aachen: Dämpfungsmessungen an weichgemachtem Polymethacrylsäure-methylester (PMA).

Es wurde das dynamische Verhalten von mit Toluol, Aceton, Chloroform und Butylacetat weichgemachtem PMA bei freien Torsionsschwingungen, insbes. die Temperaturabhängigkeit der inneren Dämpfung im Bereich von  $-70$  und  $90^{\circ}\text{C}$  untersucht. Dabei ergeben sich zwei Maxima in der Dämpfungs-Temperaturkurve. Bei Zusatz von Weichmacher rückt das große Hauptmaximum schneller zu tiefen Temperaturen als das kleine Nebenmaximum, welches schließlich überdeckt wird. Bei der theoretischen Auswertung wurden Maxwell'sche Federmodelle in verschiedenen Kombinationen benutzt als Bild für die Überlagerung reversibler und irreversibler Verformung. Es zeigt sich, daß in dem gewählten Temperaturbereich bei konstanter Frequenz das Verhalten von reinem und weichgemachtem PMA exakt durch ein 2faches Maxwell'sches Modell (2 Federn, 2 Kolben) beschrieben werden kann. Man gelangt zu einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten mit einer Aktivierungsenergie für die Gleichgewichtsschmelze von 36 Kcal und einer Einfrier temperatur von  $74^{\circ}\text{C}$  für reinen PMA. Unterhalb der Einfrier temperatur mißt man Zeiteffekte, die von der Theorie richtig wiedergegeben werden. Dieser Effekt wird gedeutet als eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichtszustandes. Die experimentellen und theoretischen Dämpfungskurven stimmen genau überein. Die Aktivierungsenergie in der Gleichgewichtsschmelze oberhalb  $T_E$  nimmt bei Weichmacherzusatz sehr rasch ab und beträgt bei ca. 20 % Weichmachergehalt nur noch ca. das 3fache der Aktivierungsenergie des reinen Weichmachers.

M. COENEN, Aachen: Über die zeitabhängige Relaxationszeit im statischen und im Schwingungsversuch.

Die Spannungsrelaxation von Polystyrol, Polyvinylchlorid und Plexiglas wurde dadurch gemessen, daß man Folien der Stoffe in freie Torsionsschwingungen versetzte und aus der Schwingungsdauer die elastischen und aus dem Abklingen der Schwingung die plastischen Eigenschaften berechnete. Ferner wurden Entspannungskurven dadurch aufgenommen, daß man bei einer bleibenden Torsion um einen bestimmten Winkel das Abklingen des Drehmoments mit der Zeit gemessen hat. Zum dritten wurden Torsionsdiagramme aufgenommen, bei denen das Drehmoment in Abhängigkeit von dem Torsionswinkel aufgetragen wurde. Alle Effekte, die bei den drei Meßgruppen auftreten, konnten rechnerisch einfach dadurch geklärt werden, daß man die Relaxationszeit als Funktion der Zeit setzte. Der Vorteil liegt darin, daß man eine nach Maxwell nicht ideale Relaxation durch eine einzige Relaxationszeit beschreiben kann. Es konnte mathematisch eindeutig nachgewiesen werden, daß der Ansatz die Umschreibung einer Verteilungskurve für ein Relaxationszeitspektrum ist. Die Verteilungskurve, die leicht berechnet werden konnte, ändert sich mit der Temperatur in der Art, daß bei tiefen Temperaturen die Kuhnsche Verteilung gilt und bei hohen die Gauß-Verteilung; in dem Zwischengebiet sind Übergänge.

H. WILSING, Dormagen: Das elektrokinetische Potential der Regenerat-Cellulose.

Bei der Herstellung von Textilfasern auf Cellulose-Basis gehen die meisten Verfahrensstufen in wäßriger Phase vor sich. Hierbei laufen an der Grenzfläche fest-flüssig die verschiedensten Prozesse ab, die teilweise durch das Grenzflächenpotential der Cellulose beeinflußt werden. Zu dessen Bestimmung wurden die elektrokinetischen Erscheinungen, Kataphoresis (I) und Elektroosmose (II) benutzt. Bei (I) wird die Faser zu Staub zermahlen, in Wasser suspendiert und die Wanderung der Teilchen mikroskopisch gemessen. Die Berechnung der wahren Wanderungsgeschwindigkeit aus der beobachteten geschieht nach Smoluchowski/Freundlich, da in engen Kataphoresekammern die Wanderungsgeschwindigkeit des Wassers berücksichtigt werden muß. Nachteil der Methode (I) liegt darin, daß die Fasern gemahlen werden müssen, wobei das Grenzflächenpotential verändert werden kann. Nach Methode (II) benutzt man die Fasern unverändert als Diaphragma und beobachtet das Steigen und Fallen des Wassers in einer feinen Kapillare bei Anlegen einer Spannung<sup>2)</sup>. Beide Methoden zeigen, daß die Cellulose von  $\text{pH } 7,0$  bis  $2,7$  abnehmend negativ geladen ist. Bei  $\text{pH } 2,7$  ist das Grenzflächenpotential gleich Null. Steigt die  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration darüber hinaus weiter an, so wird die Ladung positiv. Die Ergebnisse werden durch Messung der Adsorption positiv geladener Fettkörper (Weichmacher) bestätigt.

K. GORKE, Aachen: Lösungswärme und Einfrierwärme glasierter Stoffe<sup>3)</sup>.

J. DELAHAYE, Aachen: Über die Entmischung von Lösungen des Polymethacrylates<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Methode s. P. Karrer u. Schubert, Helv. Chim. Acta 11, 221–29 [1928].

<sup>2)</sup> Vgl. Jenckel u. Gorke, Z. Naturforsch. 7a, 630 [1952].

<sup>3)</sup> E. Jenckel u. J. Delahaye, Z. Naturforsch. 7a, 682–692 [1952].

**G. REHAGE**, Aachen: *Güte der Lösungsmittel und Aktivierungsenergie der Viscosität hochpolymerer Lösungen.*

Es wurde die Viscosität eines Polystyrols vom Mol.-Gewicht 44000 in den schlechten Lösungsmitteln Methylacetat, Äthylacetat, Vinylacetat, Oxalsäure-diäthylester, Malonsäure-diäthylester, Bernsteinsäure-dimethylester, Methyläthylketon und vergleichsweise in dem guten Lösungsmittel Toluol gemessen<sup>5), 6)</sup>. Unter einem schlechten Lösungsmittel sei ein solches verstanden, dessen Lösung eine Mischungslücke aufweist. Je höher die kritische Lösungstemperatur ist, um so schlechter ist das betreffende Lösungsmittel. Ein gutes Lösungsmittel dagegen bildet bei jeder Temperatur mit dem hochpolymeren Stoff eine homogene Lösung. Die Messungen zeigen, daß für alle schlechten Lösungsmittel der Ausdruck  $\lim_{X^* \rightarrow 0} \frac{\delta A}{\delta X^*}$  eine lineare Funktion von  $T_{kr}$  ist. A ist die Aktivierungsenergie der Viscosität,  $X^*$  der Grundmolenbruch des Polymerisats und  $T_{kr}$  die kritische Lösungstemperatur<sup>7)</sup>. A ergibt sich aus der Beziehung  $A = \frac{\delta \ln \eta(X^*)}{\delta \left(\frac{1}{T}\right)}$ , wobei  $\eta(X^*)$  die Viscosität einer Lösung der Konzentration  $X^*$  bedeutet. Ein Lösungsmittel ist um so schlechter, je kleiner (negativer) der Grenzwert  $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^*=0}$  ist. Im guten Lösungsmittel Toluol erreicht  $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^*=0}$  den größten Wert. Somit erhält man die empirische Aussage, daß ein Lösungsmittel um so besser ist, je größer  $\left(\frac{\delta A}{\delta X^*}\right)_{X^*=0}$  ist. Durch Viscositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen läßt sich also die „Güte“ eines Lösungsmittels bestimmen.

**F. J. SONNTAG**, Aachen: *Über die ungestörte Adsorption von Polymethacrylsäure-methylester (PMME) an Quarzsand.*

Adsorptionsversuche mit gelösten Hochpolymeren können nur unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln durchgeführt werden, da die gelösten Stoffe 1.) mechanisch bei Kollision der Adsorbenskörner abgebaut werden, 2.) infolge des polymolekularen Charakters des Polymerisates eine Adsorptionsverdrängung eintritt und 3.) die Adsorbenskörner sich elektrostatisch aufladen. Es wird eine Versuchsmethodik angegeben, bei der die genannten Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Die anschließenden Untersuchungen beschränkten sich auf das System PMME/Toluol/Quarzsand. Beim System Polystyrol/Toluol/Quarzsand war die Adsorption so gering, daß gravimetrisch (Mikrowaage) nichts mehr nachgewiesen werden konnte. In dem zuerst genannten System wurden untersucht: Die Abhängigkeit der Adsorption (adsorbierten Masse  $m_a$ ) von der Konzentration (*Langmuir*/Volumen).

<sup>5)</sup> E. Jenckel u. G. Rehage, *Makrom. Chem.* 6, 243 [1951].

<sup>6)</sup> E. Jenckel u. P. Rehage (noch unveröffentlicht).

<sup>7)</sup> Die kritischen Lösungstemperaturen wurden der Arbeit E. Jenckel u. G. Keller, *Z. Naturforsch.* 5a, 317 [1950], entnommen.

mersehe Adsorptionsisotherme mit Sättigung der Oberfläche), von der Temperatur ( $m_a$  fällt mit steigender Temperatur) und vom Polymerisationsgrad ( $m_a$  steigt mit P linear an).

**R. HEUSCH**, Leverkusen: *Der Einfluß der chemischen Konstitution bei der Erniedrigung der Einfriertemperatur<sup>8)</sup>.*

**R. HUBER**, Aachen: *Die Hochfrequenztitration<sup>9)</sup>.*

**H. HUHN**, Aachen: *Verkleben von Aluminium mit einem modifizierten Polystyrol.*

Polystyrol ergibt wegen seines unpolaren Charakters an Metalloxyd-Schichten nur relativ geringe Haftfestigkeiten. Durch Einbau polarer Gruppen kann die Haftung verbessert werden. Innerhalb einer Serie von isoviscosen Mischpolymerisaten aus Styrol und Maleinsäure wurde bei 0,1% Maleinsäure ein Maximum der Haftfestigkeit ermittelt. Der Haftfestigkeitsabfall nach höheren Maleinsäure-Konzentrationen wurde durch einen Assoziationsmechanismus gedeutet, bei dem die Carboxyl-Gruppen durch H-Bindung untereinander abgesättigt und der Grenzfläche gegenüber inaktiviert werden. Mischpolymerisate mit Maleinsäure-estern ergaben eine viel geringere Haftfestigkeit, die mit der Konzentration gleichmäßig (ohne ein Maximum!) anstieg. In diesem Falle unterbleibt eine Assoziation, da infolge Substitution keine H-Brücken ausgebildet werden. Die Butylester ergaben niedrigere Werte als die Methylester.

**H. ASCHIED**, Aachen: *Über die Mischpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit Maleinsäure-diallylester.*

An diesem Beispiel wurde die Mischpolymerisation eines kettenbildenden Monomeren mit einem netzwerkbildenden Monomeren behandelt. Die Polymerisation eines solchen Gemisches liefert bei genügend hohem Vernetzeranteil einen vernetzten hochmolekularen Körper. Es wurden Gemische mit verschiedenem Vernetzgehalt polymerisiert. Sämtliche Proben, auch die mit relativ hohem Vernetzgehalt, enthielten beträchtliche Mengen löslichen Polymerisates. Aus dieser Tatsache muß geschlossen werden, daß die beiden Komponenten im Gemisch verschieden schnell polymerisierten. Es ließ sich zeigen, daß der Vernetzer schneller polymerisiert. Das Reaktionsgemisch verarmt also während der Polymerisation laufend am Vernetzer, bis der Vernetzgehalt nicht mehr zur Ausbildung eines Netzwerkes ausreicht. Von diesem Punkt an wird nur noch lösliches Polymerisat gebildet. Mit Hilfe der experimentellen Daten, Konzentration des löslichen Polymerisats in den auspolymerisierten Proben bei verschiedenen Vernetzgehalten des Ausgangs-Reaktionsgemisches ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Mischpolymerisation berechnen.

L. [VB 503]

<sup>8)</sup> E. Jenckel u. R. Heusch, *Kolloid-Z.* 130, 89 [1953].

<sup>9)</sup> Vgl. K. Cruse diese Ztschr. 65, 237 [1953].

**GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim**

am 28. September 1953

**F. ARNDT**, Istanbul: *Über die Oxydation von Endiolen und das Problem der organischen Sauerstoff-Radikale.*

Es werden die beiden Reaktionen zwischen der Endiol-Gruppe und Eisen(III)-kation dargestellt: Das mit Eisen(III)-kation zu dem tiefroten Chelat vereinigte Endiolemonoanion wird nicht durch dieses chelatisierte Eisen(III) oxydiert, sondern nur durch „freies“, d. h. lediglich durch Lösungsmittel solvatisiertes Eisen(III)<sup>1)</sup>.

Hieraus ergeben sich allgemeine Gesichtspunkte für den Mechanismus der Oxydation Sauerstoff-haltiger organischer Gruppen. Es wird oft angenommen, daß solche Oxydation am Sauerstoff beginne, d. h. daß zunächst je einem Sauerstoff-Atom ein Elektron entzogen werde unter Bildung von Sauerstoff-Radikalen als Zwischenprodukt. So wird z. B. für die Oxydation von Hydrochinon zu Chinon, die der Oxydation von Endiol zu  $\alpha$ -Diketon weitgehend analog ist, angenommen, daß an jedem Hydroxyl ein Wasserstoff-Atom, d. h. ein Proton und ein Elektron, entzogen werde, und erst das so entstandene Sauerstoff-Diradikal dann in Chinon übergehe. Entsprechend wird für die Criegeesche Spaltung von Glykolen mittels Bleitetraacetat, bei der ebenfalls im Endeffekt zwei Kohlenstoffelektronen, nämlich die der C-C-Bindung, entfernt werden, ein Sauerstoff-Diradikal als erstes Produkt angenommen. Nach dieser Auffassung sollte man aber erwarten, daß

<sup>1)</sup> Vgl. *Chem. Ber.* 85, 1150 [1952].

der Elektronenaustausch zwischen Endiol und Eisen(III) vorzugsweise innerhalb des Chelats stattfindet, wo Sauerstoff und Eisen(III) ohnehin in engster Beziehung zueinander stehen. Der obige gegenteilige Befund spricht dafür, daß die Elektronen dort entzogen werden, wo sie am leichtesten zu haben sind, nämlich direkt am Kohlenstoff der C=C-Doppelbindung. Allgemein ist es daher nicht sinnvoll, eine Reaktion, die auf einen Elektronenentzug am Kohlenstoff hinausläuft, als mit einem Elektronenentzug am Sauerstoff beginnend darzustellen.

Letzten Endes ist die Frage der organischen Sauerstoff-Radikale ein Mesomerieproblem. Man kann für die Chinon-Molekel eine Grenzformel mit 6  $\pi$ -Elektronen im Ring und zwei Sauerstoff-Septetten schreiben, aber wegen der überragenden Elektronenaffinität („electronegativity“) des Sauerstoffs wird solche Grenzformel ein so geringes „Gewicht“ haben, daß sie zu vernachlässigen ist. Dies gilt für alle Sauerstoff-radikalischen Formeln von Systemen, bei denen benachbarter Kohlenstoff Elektronen hergibt. — Das Acetoxy-Radikal dagegen ist ein wirkliches Sauerstoff-Radikal, weil der Kohlenstoff des Carboxyls drei seiner Außen elektronen ohnehin an die beiden Sauerstoff-Atome „abgegeben“ hat und das vierte in der C-C-Bindung verbleibt. Schon 1944 zeigte Kharrash<sup>2)</sup>, daß Acetoxy-Radikale keine Glykol-Spaltung bewirken, so daß diese also nicht der Wirkung von radikalischen O-Atomen zugeschrieben werden kann.

F. A. [VB 504]

<sup>2)</sup> J. organ. Chemistry 14, 91 [1944].