

## Kunststoff-Tagung Stuttgart

11. – 15. Oktober 1954

H. MARK, Brooklyn, N.Y.: *Neuartige Hochpolymere in Amerika.*

Ein neuartiges Textilhilfsmittel ist das Tetrakis(methylol-phosphoniumchlorid), das in wässriger Lösung mit hydroxylhaltigen Faserstoffen (Cellulose, Eiweiß, Polyvinylalkohol) reagiert und die Knitterfestigkeit erhöht. Es wird durch die Einwirkung von Phosphin auf Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure hergestellt. Neuartige Zweigmiscopolymere, die *Mesrobian* aus Hauptketten von Polystyrol und Zweigen von Poly-methacrylsäure-estern hergestellt hat, zeigen besonders hohe Schlagbiegfestigkeit; ähnliche Produkte erhielten *Bateman* und *Mitarbb.* Sie pfropften Styrol und Acrylsäureester auf Hauptketten von natürlichem oder künstlichem Kautschuk. Die Produkte zeichnen sich durch besonderen Widerstand gegen Abreibung und Lösungsmittelquellung aus. Block-mischpolymerisate aus Terylen und Polyäthylenoxyd wurden von *Coleman* und *Hill* hergestellt; sie vereinigen in besonders günstiger Weise hohen Schmelzpunkt und gute Wasser- bzw. Farbstoffaufnahme. Ähnliche Produkte mit Bisphenold-epoxyden an Stelle der Polyäthylen-oxyde werden gegenwärtig in England und Amerika untersucht.

Die Nachbehandlung hochpolymerer Kunststoffe mit energiereichen Strahlungsarten (Neutronen, Elektronen, Photonen) hat in letzter Zeit großes Interesse erweckt<sup>1)</sup>.

Bei der Suche nach neuen Faserformen wird man zu immer höher schmelzenden und immer weniger löslichen Typen von Makromolekülen geführt, so daß schließlich wegen Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit die praktische Verspinnung der Materialien unmöglich wird. Diese Schwierigkeit kann beim Teflon nach *W. H. Charch* (*E. J. Dupont de Nemours Co.*) dadurch überwunden werden, daß man das als feines Pulver oder Suspension vorliegende Material direkt verspint und verstrekt, ohne es wirklich geschmolzen oder in Lösung gebracht zu haben. Die Fäden sind ebenso fein und gleichmäßig wie Baumwolle oder Kunstseide, haben eine hohe Festigkeit, besitzen einen Schmelzpunkt von über 300 °C und sind gegen chemische Agentien von hervorragender Widerstandsfähigkeit.

F. HORST MÜLLER, Marburg: *Kaltverformung von Kunststoffen.*

Die Kaltverformung von Kunststoffen spielt technisch bei der Nachverstreckung bei Raumtemperaturen als Vergütungsverfahren für Fasern, Borsten und Bänder eine große Rolle.

Es wurde versucht, dieses Phänomen aus der Struktur zu erklären<sup>2)</sup>. Charakteristisch ist der Verstreckungsverlauf mit einer Einschnürung, naheliegend die Annahme, daß die mechanische Verbesserung auf Kristallisation oder Zunahme des Kristallinitätsgrades beruht. Insbes. Röntgenuntersuchungen zeigen, daß letzteres nicht ausschlaggebend sein kann, sondern nur Umorientierungen stattfinden, wie sie bei Warmverstreckung oder beim Strecken gefällter Fasern ebenfalls auftreten. Wieso bei der Kaltverstreckung die Vergütung häufig besonders hoch ist, blieb weiterhin unklar.

Aus der Analyse der Energiebilanz<sup>3,4)</sup> bei der Verstreckung erscheint heute das physikalische Phänomen im Prinzip geklärt: Ein Teil der Verformungsarbeit heizt während der Verstreckung die Einschnürstelle bei amorphen Substanzen bis zum Erweichungspunkt, bei partiell kristallinen Substanzen bis zum Schmelzpunkt des kristallinen Anteils auf. Damit wird die Hauptumlagerung möglich und zwar derart, daß diese Umlagerungszone sukzessive über die Probe wandert. Das gleiche erkennt man aus Untersuchungen des Zug-Dehnungsdiagramms und des technischen kontinuierlichen Verstreckungsprozesses<sup>5).</sup> Die Temperaturerhöhung der Fließzone ließ sich durch Temperaturmessung mittels Leuchtstoffen unmittelbar nachwiesen und anschaulich zeigen<sup>6).</sup>

Dieses macht verständlich, daß die Kaltverstreckung eine allgemeine und weitverbreitete Eigenschaft der Hochpolymeren ist

und die Kaltverformbarkeit nur von der Anwendung geeigneter Verformungsbedingungen abhängt. Es ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Diskussion der Kaltverstreckung ohne eine deutliche Fließzone und damit für die allgemeine Behandlung des Zug-Dehnungsverhaltens<sup>7).</sup>

H. P. FRANK, Brooklyn, N. Y.: *Permeationsvorgänge in Hochpolymeren.*

Die Permeation von kleinen Molekülen durch Polymere wird in zwei Gruppen eingeteilt:

1. Permeation von schwer kondensierbaren Gasen mit geringer Löslichkeit im Polymeren (Gültigkeit der Diffusionsgesetze von *Fick* und der Löslichkeitsgesetze von *Henry*).

2. Permeation von leicht kondensierbaren Gasen und Flüssigkeiten mit relativ großer Löslichkeit.

In der ersten Gruppe bestimmt man die Diffusionskonstante D nach der Induktionszeitmethode (Induktionszeit = Zeit bis zur Einstellung eines stationären Diffusionsstromes), ferner die Permeabilität P aus der Permeationsgeschwindigkeit im stationären Zustand und den Löslichkeitskoeffizienten s durch Kombination von D und P<sup>8)</sup>.

D hängt einerseits von der Größe der diffundierenden Molekeln und andererseits von der chemischen Natur des Polymeren, speziell von der Kohäsionsenergie des Polymeren<sup>9)</sup> ab. Aus der Temperaturabhängigkeit von D und s erhält man einerseits die Diffusionsaktivierungsgesetze E (Energie zur Bildung von Löchern im Polymeren für die diffundierenden Gasmolekülen) und die Lösungswärme ΔH.

Besonders interessante Ergebnisse erhält man aus der Temperaturabhängigkeit von D und s im Bereich der Umwandlungs temperatur Tu. Diese Verhältnisse sind an Polyvinylacetat (Tu rd. 25 °C) und einer Reihe von Gasen erforscht worden<sup>10).</sup> Unterhalb Tu ist der Lösungsvorgang wesentlich exothermer als oberhalb, weil bei relativ tiefen Temperaturen durch eingefrorene Freiheitsgrade Löcher im Polymeren vorgebildet sind (ΔH wird in diesem Fall im wesentlichen von den Dispersionskräften zwischen Gasmolekeln und Polymerem verursacht), während das oberhalb Tu nicht der Fall ist, so daß zusätzliche Energie zur Erzeugung von Löchern aufgewendet werden muß.

Die Diffusionsaktivierungsgesetze E (speziell oberhalb Tu) ist proportional dem Durchmesser der diffundierenden Molekeln. Unter gewissen vereinfachenden Annahmen und unter Kenntnis der Kohäsionsenergie des Polymeren läßt sich daraus die Diffusionsweglänge, bzw. die Lochlänge berechnen: 27 Å, unabhängig von der Natur des diffundierenden Gases. Diese Größe kann man auch als durchschnittliche Länge der rotierenden Kettensegmente oberhalb Tu ansehen.

Permeation und Diffusion der oben in Gruppe 2 genannten Gase und Flüssigkeiten können im allgemeinen nur oberhalb Tu durch das *Ficksche Diffusionsgesetz* mit einer konzentrationsabhängigen Diffusionskonstanten wiedergegeben werden<sup>11).</sup> Die charakteristische Meßmethodik ist hier die zeitliche Verfolgung der Sorption. Unterhalb von Tu wird die Diffusionskonstante auch zeitabhängig (allerdings ist in solchen Systemen Tu auch vom Ausmaße der aufgenommenen Flüssigkeit und des dadurch bedingten Weichmachereffekts abhängig). Die Ursache dieses irregulären Verhaltens ist offenbar einerseits in einem Orientierungsprozeß in der Diffusionsrichtung zu suchen und andererseits im Auftreten von Spannungen zwischen verschiedenen stark gequollenen Schichten<sup>12).</sup>

Die praktische Bedeutung der Permeationsvorgänge liegt hauptsächlich in der Entwicklung von Polymerfilmen, die sich infolge geringer Wasserdurchlässigkeit besonders zu Verpackungszwecken eignen, aber auch in der Möglichkeit, verschiedene Gase und Flüssigkeiten infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit im Polymeren voneinander durch selektive Permeation zu trennen<sup>13).</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 66, 726 [1954].

<sup>2)</sup> R. Brill, Z. physik. Chem. Abt. B 53, 66 [1943]. C. W. Bunn u. T. Alcock, Trans Faraday Soc. 47, 317 [1945]; J. Fankuchen u. H. Mark, J. appl. Physics 15, 364 [1944].

<sup>3)</sup> Kolloid-Z. 114, 59 [1949] und später.

<sup>4)</sup> F. H. Müller u. K. Jäckel, Kolloid-Z. 129, 145 [1952].

<sup>5)</sup> Tuckett u. A. B. Thomson, Vortrag auf dem Intern. Chemiekongreß in Stockholm 1953.

<sup>6)</sup> P. Brauer u. F. H. Müller, Kolloid-Z. 135, 65 [1954].

<sup>7)</sup> K. Jäckel, Kolloid-Z. 137, 130 [1954] (Diss. Marburg 1954).

<sup>8)</sup> R. M. Barrer: Diffusion in and through Solids, Cambridge 1951.

<sup>9)</sup> G. J. Amerongen, J. Polymer Sci. 5, 307 [1950].

<sup>10)</sup> S. Prager u. F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3416 [1954].

<sup>11)</sup> S. Prager u. F. A. Long, ebenda 75, 2232 [1953].

<sup>12)</sup> G. S. Parks, J. Polymer Sci. 17, 97 [1953]. J. Crank, ebenda 11, 151 [1953].

<sup>13)</sup> D. W. Brubaker, Ind. Engng. Chem. 44, 1465 [1952].

H. MARK, Brooklyn, N.Y.: Neue Methoden zur Untersuchung von Hochpolymeren.

Für osmotische Messungen mit sehr reaktionsfähigen Lösungsmitteln oberhalb 100 °C wurden von Immergut Membranen aus Trifluor-monochlor-polyäthylen sowie aus vernetztem Polyvinylalkohol hergestellt und z. B. zur Bestimmung des Molgewichts von Cellulose in Kupferoxyd-ammoniak und in konzentrierter Phosphorsäure verwendet. Owens hat das Heppsche Osmometer weiterentwickelt, so daß man Polymere mit sehr niedrigem Molgewicht (um 1000) untersuchen kann. Die Messung verläuft so rasch, daß die Diffusion des Gelösten nicht stört. Das Instrument liefert bei richtiger Arbeitsweise meist korrekte Molgewichte, kann aber aus noch nicht völlig geklärten Gründen die richtige Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes nicht wiedergeben. Die Lichtstreuungs-Methode wurde von Frank und Ullman auch auf farbige Lösungen angewendet, indem sie den Einfluß der Absorption theoretisch berechneten und die hierbei resultierenden Gleichungen an mehreren farbigen Lösungen experimentell bestätigten. Debye hat eine neue Methode angegeben, um das Molgewicht (Gewichtsmittel) und die Molgewichtsverteilung von unpolaren Makromolekülen in nicht leitenden Lösungsmitteln zu bestimmen. Bringt man z. B. eine sehr verdünnte Lösung von Polystyrol in Benzol in ein sehr inhomogenes elektrisches Feld von etwa 10000 Volt cm, so werden die einzelnen gelösten Makromoleküle polarisiert und bewegen sich nach Orten höherer Feldstärke. Diese elektrische Sedimentation führt zu einem Konzentrationsgefälle, das eine Rückdiffusion des Gelösten zur Folge hat. Schließlich stellt sich unter dem Einfluß der beiden einander entgegenwirkenden Prozesse ein elektrisches Sedimentationsgleichgewicht ein, dessen Konzentrationsprofil nach Debye am besten durch die Zahl der Schwebungsknoten von Ultrakurzwellen gemessen wird.

ALFRED MÜLLER, Ludwigshafen/Rh.: Chemie der ungesättigten Polyesterharze bei ihrer Herstellung und Verarbeitung<sup>14)</sup>.

Die ungesättigten Polyester werden durch übliche Veresterung einer ungesättigten Dicarbonsäure mit einem gesättigten zweiwertigen Alkohol bzw. einer gesättigten Dicarbonsäure mit einem ungesättigten zweiwertigen Alkohol erhalten. Die handelsüblichen ungesättigten Polyesterharze tragen die Doppelbindung meist in der Säurekomponente, wobei meist Maleinsäure bzw. deren Anhydrid verwendet werden. Unter den zweiwertigen Alkoholen werden für die technischen Polyester vor allem Glykol, Di- und Triglykol sowie Propylenglykol bevorzugt. Der Aufbau des ungesättigten Polyesters kann in weiten Grenzen variiert werden, z. B. durch Einbau gesättigter Dicarbonsäuren (Phthalsäure) oder auch durch Mitverwendung von mehr als bifunktionellen Säuren oder Alkoholen. Wesentlich ist in jedem Fall, daß der ölige bis weichharzartige ungesättigte Polyester, dessen Molekulargewicht meist nicht höher als etwa 3000 liegt, noch eine ausreichende Löslichkeit in der monomeren Substanz besitzt.

Als Monomere sind sehr viele Substanzen brauchbar. Die technischen Harze enthalten jedoch, wohl aus wirtschaftlichen Gründen, praktisch ausschließlich Monostyrol.

Man härtet die ungesättigten Polyesterharze durch Zusatz von Peroxyden. Je nach Katalysator tritt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur oder erst bei höheren Temperaturen ein. Bei kalthärtenden Polyesterharz-Mischungen wird die Reaktion meist durch geringe Mengen spezieller Metallverbindungen (Kobaltnaphthenat) eingeleitet. Die Härtungsreaktion selbst ist von sehr komplexer Natur, da einmal jede der Komponenten für sich zur Polymerisation befähigt ist und daneben die Mischpoly-

<sup>14)</sup> Vgl. a. diese Ztschr. 65, 571 [1953].

merisation der beiden Komponenten eintritt. Die letztere Reaktion ist wegen ihrer hohen Geschwindigkeit bei weitem vorherrschend. Sie verläuft unter dreidimensionaler Vernetzung, wobei sich zwischen den Doppelbindungen benachbarter Polyesterketten mehr oder weniger lange Ketten aus dem Monomeren ausbilden.

Die Abstände bzw. Zwischenräume zwischen den Vernetzungsstellen, die fast beliebig variiert werden können, sind von maßgebendem Einfluß auf die Eigenschaften des gehärteten Harzes. Dazu kommt eine gewisse Beeinflussung durch die Art und Menge des Katalysators. Die technisch am besten verwendbaren Katalysatoren sind Benzoylperoxyd für die Heißhärtung und Cyclohexylhydroperoxyd in Verbindung mit Kobaltnaphthenat als Aktivator für die Kalthärtung.

E. BOCK, Leverkusen: Glasfaserhaltige Schichtstoffe mit ungesättigten Polyesterharzen.

Vortr. berichtete über die Zerreißfestigkeiten verschiedener Fadenmaterialien und das Zusammenwirken von Festigkeit und Bruchdehnung in Faden-Harz-Kombinationen. Bei allen Festigkeitsdiagrammen war ein ausgeprägtes Optimum charakteristisch. Die maximale Festigkeit ist einem bestimmten „optimalen Glasgehalt“ zugeordnet. Dieser ist abhängig von der Gewebebindung, der Art des Vlieses, der Stärke der Glasfasern und -garne sowie dem Quadratmetergewicht. Das Absinken der Festigkeit nach Überschreiten des „optimalen Glasgehaltes“ sowie die verschiedene Höhe des Maximums wird durch die Sprödigkeit der Glasfasern erklärt. Die Berechnung der Zuglastaufnahme einer Reihe Glasfaserharze ergab, daß die Zugfestigkeit der Elementarfäden voll ausgenutzt wird. Damit kann die Festigkeit von Glasfaserharzen vorausberechnet werden.

E. KUHR, Troisdorf: Über die Verarbeitungsverfahren ungesättigter Polyesterharze.

Das leichte Fließen der ungesättigten Polyesterharze sowie ihre Kalt- und Warmhärtbarkeit ohne Aufgabe flüchtiger Stoffe ermöglichen ihre Verarbeitung nach den verschiedensten Verfahren.

Es besteht die Tendenz, von den primitiveren Verfahren, wie Handauflage-, Vakuumdecken-, Saug- und Drucksack-Verfahren zu den exakteren überzugehen, d. h. vor allem zum Pressen in heizbaren Metallformen. Hierdurch werden neben einer wesentlich höheren Produktionsleistung bessere Qualität, gleichmäßige Wandstärke und Festigkeit, sowie glattere Oberfläche erreicht. Diesem Bestreben kommt die Maschinenindustrie durch die Entwicklung leichter, großräumiger Pressen und andererseits von Vorformeinrichtungen für die Herstellung von Glasfaser-Vorformlingen entgegen.

Während noch vor einem Jahr die größten Teile der Polyester-Karosserie des Chevrolet-Sportwagens Corvette nach dem Vakuumdecken- und Drucksack-Verfahren hergestellt, daneben einige kleinere Teile in Kunstarz-Formen und nur wenige in Metallformen gepreßt wurden, werden heute alle 84 Einzelteile der Karosserie in heizbaren Metallformen gepreßt<sup>15)</sup>. Damit ist eine Produktionsmöglichkeit von 20000 Karosserien im Jahr gegeben.

Rohre werden auf Spezialmaschinen gewickelt oder bei kleinerem Durchmesser auf Profilziehmaschinen kontinuierlich hergestellt.

Vom Handauflage-Verfahren wird in USA noch in größerem Umfang zum Überziehen und Ausbessern alter Boote mit einer Polyester-Glasgewebeschicht Gebrauch gemacht, vom Drucksack-Verfahren zur Herstellung von Radarhauben und vom Vakuum-saug- oder Marco-Verfahren zur Herstellung größerer Boote.

[VB 636]

<sup>15)</sup> Modern Plastics, Dez. 1953, S. 83–91 u. 201; Aug. 1954, S. 115–118, 120, 123 u. 124

## Deutsche Kautschuk-Gesellschaft

München, 21.–28. Oktober 1954

P. KRÄNZLEIN, Hüls: Naturkautschuk und Synthesekautschuk im Weltmarkt.

Anschließend an eine Darstellung der geschichtlichen Entwicklung des Natur- und Synthesekautschuks wurde ein Überblick über die heute zur Verfügung stehenden Kautschuktypen und ihre Eigenschaften gegeben. An Spezial-Kautschuktypen stehen heute zur Verfügung: Perbunan, Neopren, Butyl-Kautschuk, Vulcollan, Silicon-Kautschuk, Hypalon und Fluor-Kautschuk. Von den Butadien-Styrol-Polymerisaten besitzen besonders der Tieftemperatur-Kautschuk, der Oil Extended Rubber, der Nitrazol-Kautschuk, der Alfin-Kautschuk und die Hydropole technisches Interesse.

Auf die Konkurrenz zwischen Natur- und Synthesekautschuk wurde in qualitativer, preislicher und wirtschaftlicher Hinsicht

näher eingegangen. Da in der nächsten Zeit mit einem starken Steigen des Kautschukverbrauchs gerechnet wird, werden die Anbaugebiete für Naturkautschuk bald ausgelastet sein; es wird ein beachtliches Defizit an Kautschuk entstehen, das durch Synthesekautschuk ersetzt werden muß.

P. ORTH, Hüls: Tieftemperatur-Kautschuk (Cold Rubber).

Die Vorteile der Tieftemperatur-Polymerisation von Buna wurden bereits während des Krieges in Deutschland erkannt, jedoch erst nach dem Krieg in den USA technisch verwertet. Z. Zt. werden in den USA ca. 50 % aller Butadien-Styrol-Mischpolymerisate bei tiefer Temperatur hergestellt (ca. 300 000 jato). Besonderes Interesse beansprucht die Entwicklung des sog. Tieftemperatur-Oil Extended Rubber.