

Über die Zusammensetzung gehärteter Polyesterharze

Von Dr. W. FUNKE und Prof. Dr. K. HAMANN

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

Ungesättigte Polyester aus Fumarsäure, Adipinsäure und Butandiol-1,4, mit verschiedenen Mengen Monostyrol gemischt, wurden unter gleichen Bedingungen mit 0,1 Gew. % Benzoylperoxyd und Dimethylanilin gehärtet. Die dreidimensional vernetzten Polyesterharze lassen sich durch Hydrolyse ihrer Esterbindungen mit benzyl-alkoholischer Kalilauge vollständig abbauen. Es entstehen lösliche polymere Hydrolyseprodukte aus polymerisierten Styrol und Fumarsäure-Einheiten. Die molare Zusammensetzung aus Styrol und Fumarsäure wurde durch Elementaranalyse (Sauerstoff-Gehalt) bestimmt. Nach Bild 1 besteht zwischen

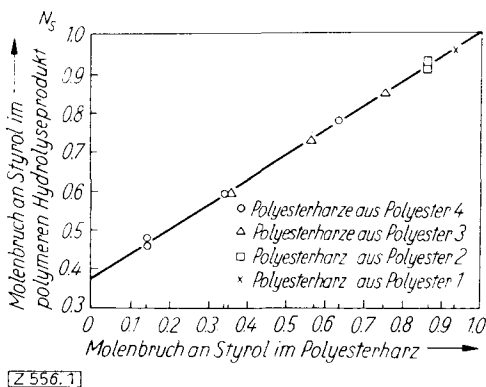


Bild 1. Beziehung zwischen der Zusammensetzung der gehärteten Polyesterharze und der polymeren Hydrolyseprodukte an Styrol und Fumarsäure

der molaren Zusammensetzung der Polyesterharze und der molaren Zusammensetzung der daraus erhaltenen polymeren Hydrolyseprodukte ein linearer Zusammenhang. Damit kann aus der Zusammensetzung der Polyesterharze die Zusammensetzung der polymeren Hydrolyseprodukte berechnet werden.

Über die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Polyesterharze und der polymeren Hydrolyseprodukten hinaus, zeigt Bild 2 die Beziehung zwischen der molaren Zusammensetzung der Polyesterharze aus Styrol und Fumarsäure-Einheiten und der Molausbeute an polymerisierten Styrol- und Fumarsäure-Einheiten.

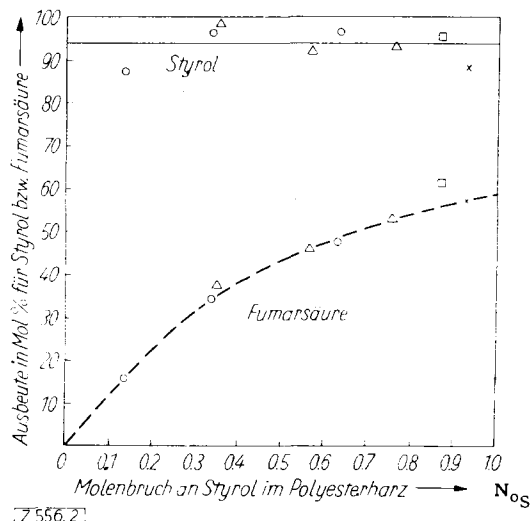


Bild 2. Ausbeute an polymerisiertem Styrol und Fumarsäure in Mol %

Es ergibt sich: 1. Die Ausbeute an polymerisiertem Monostyrol ist unabhängig von der Zusammensetzung des Fumarsäure-Adipinsäure-Butandiol-Polyesters und liegt konstant bei ca. 94 Mol %. 2. Die Ausbeute an polymerisierten Fumarsäure-Einheiten nimmt mit steigendem Styrol-Gehalt im Polyesterharz zu. 3. Bei praktisch styrol-freiem ungesättigtem Polyesterharz ist keine Ausbeute an polymerisierter Fumarsäure zu erwarten. Die in Polyesterketten eingebauten Fumarsäure-Einheiten polymerisieren also unter den Härtingsbedingungen nicht mit sich selber. 4. Der Grenzfall, der durch den Schnittpunkt der Kurve für die

Fumarsäure-Ausbeute mit der Ordinate $N_{OS} = 1$ dargestellt wird, zeigt, daß die Ausbeute an einpolymerisierten Fumarsäure-Einheiten auch bei sehr großem Überschuß an Styrol gegenüber Fumarsäure-Einheiten ~ 60 Mol % nicht übersteigt. — Das Mischungsverhältnis technisch verwendeter Polyesterharze liegt etwa zwischen 0,3–0,8 Molenbruch an Styrol im Polyesterharz. Nach Bild 2 ist dann eine Ausbeute an einpolymerisierter Fumarsäure zwischen 35–55 Mol % zu erwarten.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungen unserer Polyesterharze und die sich daraus ergebenden Molverhältnisse in den entspr. polymeren Hydrolyseprodukten.

Polyester	Ungesätt. Polyesterharz	Polymeres Hydrolyseprod.	
		Molverhältn. Styrol: Fumarsäure:	
Ungesätt. Polyester Nr.	Mal-säure-anhydrid Gew.-%	Styrol Gew.-%	Fumarsäure Mol % d. Gesamtmenge an Monomereinheiten
1	8	50	7
2	16	50	13
3	31	50	25
4	65	50	37
3	31	30	43
3	31	24	65
4	65	15	66
4	65	10	87
		Gehärt. Polyester-Harz	Polymer. Hydr.-prod.
		13,75 : 1	22,5 : 1
		6,44 : 1	11,5 : 1
		3,08 : 1	5,8 : 1
		1,73 : 1	3,6 : 1
		1,32 : 1	2,8 : 1
		0,54 : 1	1,45 : 1
		0,51 : 1	1,42 : 1
		0,15 : 1	0,85 : 1

Tabelle 1

Die Frage nach der Zusammensetzung der beim Abbau isolierten polymeren Hydrolyseprodukte umfaßt die Frage, ob bei der Härtung der untersuchten Polyesterharze auch reines Polystyrol entsteht. Aus unseren Untersuchungen (fraktionierte Fällung mit Bestimmung des O-Gehaltes und der Säurezahl der einzelnen Fraktionen, Löslichkeits- und Extraktionsversuchen, Craig-Verteilung) kann man schließen, daß im Bereich der gewählten Polyesterharzzusammensetzungen bei der Härtung keine wesentlichen Mengen freien Polystyrols entstehen. Also sind die von uns isolierten polymeren Hydrolyseprodukte Copolymerisate.

Eingegangen am 5. Dezember 1957 [Z 556]

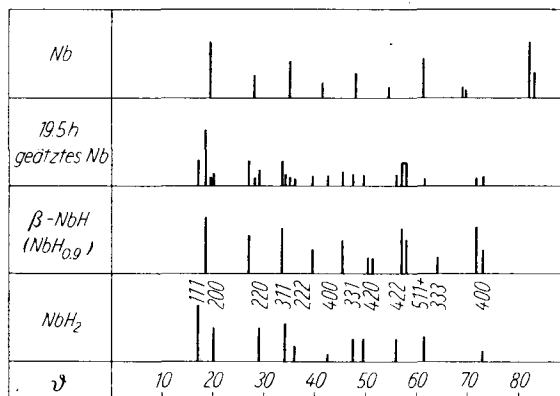
Niob-dihydrid

Von Prof. Dr. G. BRAUER

und Dipl.-Chem. HORST MÜLLER

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Brs.

Wir behandelten Niobmetallpulver in Platin-Gefäßen mit 10proz. Flußsäure und stellten röntgenographisch fest, daß dabei neben Niobmetall zwei weitere Phasen entstehen. Die erste dieser neuen Phasen hat eine pseudokubische Gitterkonstante $a = 3,44$ kX und erweist sich damit und aus der Intensitätsabfolge der Debye-Scherrer-Linien als β -Niobhydrid ($NbH_{0,86}$). Die andere neue Phase besitzt ein Röntgenlinienmuster, das sich kubisch mit einer Konstanten $a = 4,54$ kX indizieren läßt. Nimmt man beim Behandeln mit 10proz. Flußsäure nicht Niobmetall, sondern β -Niobhydrid ($NbH_{0,86}$) als Ausgangsmaterial, so erhält man die zweite neue Phase röntgenographisch rein. Durch Erhitzen im Vakuum bei etwa 300 °C erhielten wir daraus β -Niobhydrid zurück, durch Erhitzen auf 1000 °C Niobmetall. Das dabei abgegebene Gas



[Z 551]

Bild 1

Schematische Darstellung von Röntgendiagrammen der Niobhydride, die durch Einwirkung von Flußsäure auf Nb oder β -NbH entstehen