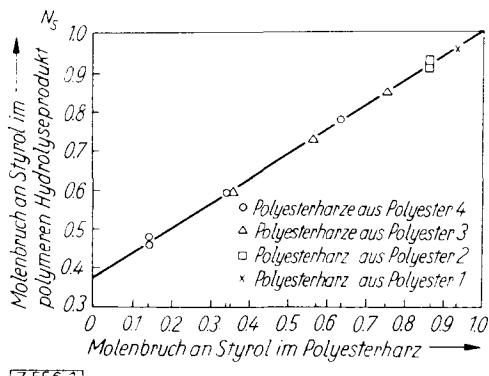


## Über die Zusammensetzung gehärteter Polyesterharze

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 gebürtet. 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

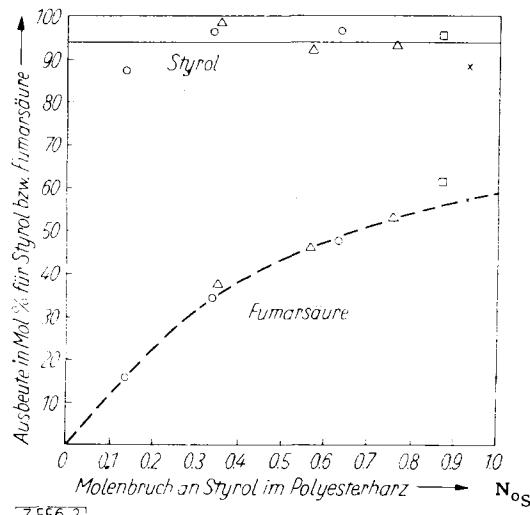


[Z 556.1]

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 hinans, 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.



[Z 556.2]

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 Härtungsbedingungen nicht mit sich selber. 4. Der Grenzfall, der durch den Schnittpunkt der Kurve für die

Fumarsäure-Ausbeute mit der Ordinate  $N_{0S} = 1$  dargestellt wird, zeigt, daß die Ausbeute an einpolymerisierten Fumarsäure-Einheiten auch bei sehr großem Überschuß an Styrol gegenüber Fumarsäure-Einheiten  $\sim 60$  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 Nr.	Ungesätt. Poly- ester Nr.	Mal- säure- anhy- drat Gew.- %	Ungesätt. Polyesterharz		Polymeres Hydrolyseprod.	
			Styrol Gew.- %	Fumarsre. Mol % d. Gesamt- menge an Mono- mtereinh.	Molverhältn. Styrol: Fumar- säure:	Polymer. Hydr.-prod.
1	8	50	50	7	13,75 : 1	22,5 : 1
2	16	50	13	6,44 : 1	11,5 : 1	
3	31	50	25	3,08 : 1	5,8 : 1	
4	65	50	37	1,73 : 1	3,6 : 1	
3	31	30	43	1,32 : 1	2,8 : 1	
3	31	24	65	0,54 : 1	1,45 : 1	
4	65	15	66	0,51 : 1	1,42 : 1	
4	65	10	87	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, Löslichkeit- 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.

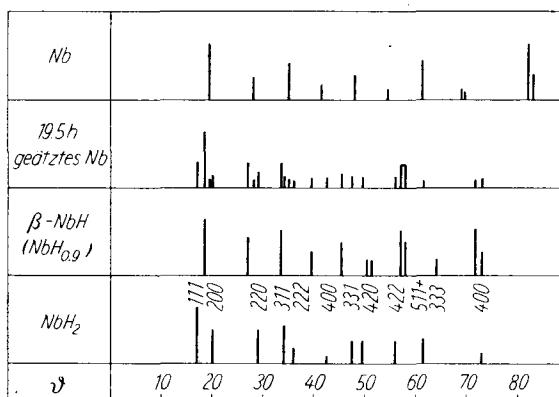
Eingegangen am 5. Dezember 1957 [Z 556]

## Niob-dihydrid

Von Prof. Dr. G. BRAUER  
und Dipl.-Chem. HORST MÜLLER

Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums  
der Universität Freiburg/Brsg.

Wir behandelten Niobmetallpulver in Platin-Gefäßen mit 10 proz. 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  $\beta$ -Niobhydrid  $(NbH_{0,9})$ . Die andere neue Phase besitzt ein Röntgenliniennuster, das sich kubisch mit einer Konstanten  $a = 4,54$  kX indizieren läßt. Nimmt man beim Behandeln mit 10 proz. Flußsäure nicht Niobmetall, sondern  $\beta$ -Niobhydrid  $(NbH_{0,88})$  als Ausgangsmaterial, so erhält man die zweite neue Phase röntgenographisch rein. Durch Erhitzen im Vakuum bei etwa 300 °C erhielten wir daraus  $\beta$ -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  $\beta$ -NbH entstehen