

Weitere Anwendungen, insbesondere dickerer Folien aus Niederdruckpolyäthylen, sind beispielsweise die Isolation von Sammelschienen für die stoßweise Entladung von Hochspannungskondensatoren oder die Isolation der Hochspannungsplatten von Elektrofiltern zur Staubabscheidung. Nicht zu vergessen ist die Verwendung von Polyäthylen-Folien als Träger für Isolierbänder, wobei man je nach Folientyp unterschiedliche Elastizität und Plastizität der Bänder erhält.

Ein Gebiet, in das in den letzten Jahren Kunststoff-Folien, insbesondere Folien aus Polyterephthalsäureester, in stärkerem Maße eingedrungen sind, ist die Herstellung von Wickelkondensatoren, vor allem kleinerer Kapazität bis etwa 0,5 Mikrofarad. Biaxial gereckte Polyolefin-Folien, die sich in ausgezeichneter elektrischer Qualität in Stärken unter 0,02 mm herstellen lassen, bieten eine weitere Möglichkeit, Kunststoff-Folien an Stelle von Papier als Dielektrikum zu verwenden. Die sehr geringe Temperatur- und Frequenzabhängigkeit sowie der geringe Verlustfaktor biaxial gereckter Folien aus Niederdruckpolyäthylen macht die Verwendung dieser Folie neben Polystyrol auch für den Hochfrequenz-

sektor möglich. Allerdings wirkt sich die niedrige relative Dielektrizitätskonstante der Polyolefin-Folien im Vergleich etwa zur Polyterephthalsäureester-Folie ungünstig bezüglich der Größe der Kondensatoren aus. Auch Versuche, Polyolefin-Folien in Leistungskondensatoren (Phasenschieber) zu verwenden, dürften erfolgreich sein.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, daß dickere Polypropylen-Folien oder Polypropylen-Platten an die Stelle von Hartpapier treten können, sofern die thermoplastischen Eigenschaften keine Rolle spielen. Dicke Polypropylen-Folie ist steifer als gleich starke Folie aus Niederdruckpolyäthylen oder Hochdruckpolyäthylen und kommt in dieser Beziehung dem Hartpapier ziemlich nahe. Ein besonderer Vorteil ist, daß die Folie keine korrosionsfördernden Substanzen abgibt. Die Leitfähigkeit des wässrigen Auszuges ist sehr gering und das Material kriechstrom fest (Stufe T 5).

Dr. Krämer und seinen Mitarbeitern von der Firma Kalle AG. danke ich für elektrische Messungen.

Eingegangen am 27. März 1962 [A 216]

Eigenschaften von Folien aus Poly-[2.2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat]

VON DR.-ING. H. HOFMEIER [*]

FARBENFABRIKEN BAYER AG., WERK DORMAGEN

Die Polycarbonate sind verhältnismäßig junge, aber theoretisch und praktisch interessante Kunststoffe. Die Zugfestigkeit amorpher Folien aus Poly-[2.2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat] kann durch Strecken erhöht werden. Die Kristallisation hat allein keinen wesentlichen Einfluß auf die Zugfestigkeit. Erst in Verbindung mit einer Streckung bringt sie einen erheblichen Anstieg. Durch die Kristallisation wird der Erweichungspunkt zu höheren Temperaturen verschoben und die Lösungsmittelbeständigkeit erhöht.

I. Rohstoff und Herstellung der Folien

In Tabelle 1 sind die wichtigsten elektrischen Eigenschaften des Poly-[2.2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonates] zusammengestellt.

Die Durchschlagfestigkeit liegt mit mehr als 100 kV/mm bei 0,05 mm Dicke günstig. Der Isolationswiderstand ist ebenfalls hoch und wird durch Feuchtigkeit nur wenig verringert.

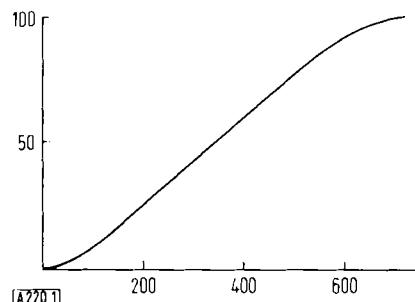


Abb. 1. Verteilung der Molekülgrößen in einem Poly-[2.2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat] mit $\eta_{\text{rel}} = 1,755$.
Ordinate: Summe der Anteile [Gew.-%] mit einem Polymerisationsgrad zwischen O und P („Prozent-Integral“)
Abszisse: Polymerisationsgrad P

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 11. April 1962 in Bad Nauheim.

Tabelle 1. Elektrische Eigenschaften von Poly-[2.2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat]

Eigenschaft	Meßwert	Prüfvorschrift	Prüfkörper
Durchschlagfestigkeit [kV/mm]	> 100	DIN 53481	Folie, 0,05 mm dick
Spez. Durchgangswiderstand [$\Omega \cdot \text{cm}$] trocken	$4 \cdot 10^{17}$	DIN 53482	Rundscheibe 80 mm Ø, 2 mm dick
nach 4 Tagen bei 80 % rel. Feuchte	$9 \cdot 10^{15}$		
Oberflächenwiderstand [Ω] trocken	$8 \cdot 10^{14}$	DIN 53482	Rundscheibe 80 mm Ø, 2 mm dick
nach 24 h Lagerung in Wasser	$6 \cdot 10^{14}$		
Widerstand zwischen Stöpseln [Ω] trocken bei 100 V	$8 \cdot 10^{14}$	DIN 53482	Rundscheibe 118 mm Ø, 4 mm dick
trocken bei 1000 V	$4 \cdot 10^{14}$		
Dielektrizitätskonstante ϵ_1 bei 1 kHz	$\approx 3,0$	DIN 53483	Rundscheibe 80 mm Ø, 4 mm dick
bei 1 MHz	$\approx 3,0$		
Dielektrischer Verlustfaktor ($\tan \delta$) bei 50 Hz	$10 \cdot 10^{-4}$	DIN 53483	Rundscheibe 80 mm Ø, 2 mm dick
bei 1000 Hz	$20 \cdot 10^{-4}$		

da die Wasseraufnahme nur 0,36 % beträgt. Der Einfluß der Temperatur auf den Verlustwinkel ist zwischen 0 und 140 °C sehr gering.

Ein sehr günstiges Verfahren für die Herstellung von Elektroisolierfolien ist das Gießen aus Lösung. So können Produkte mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 70000 verarbeitet werden. Abb. 1 zeigt eine integrale Verteilungskurve der Molekülgrößen, wie sie an einem solchen Produkt gemessen wurde.

II. Mechanische Eigenschaften

Abb. 2 zeigt die Spannung-Dehnungs-Kurven einer 0,02 mm dicken Folie. Die Kurven für die Längs- und die Querrichtung stimmen nicht völlig überein, wenn der Unterschied auch praktisch ziemlich belanglos ist. Die Folie ist nach dem Gießen durch verschiedene Maschinen gelaufen und dabei unbeabsichtigt in der Längsrichtung etwas gestreckt worden.

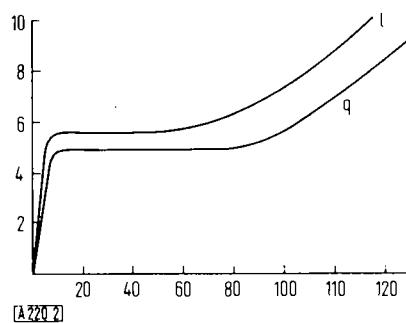


Abb. 2. Spannung-Dehnungs-Diagramm einer 0,02 mm dicken Folie aus Poly-[2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat].

l = in der Längsrichtung
q = in der Querrichtung
Ordinate: Spannung [kg/mm²]
Abszisse: Dehnung [%]

Geprüft wurden Folienbänder (Breite = 15 mm). Diese Bänder haben Schnittkanten, deren Qualität die Spannung-Dehnungs-Diagramme beeinflußt. Mangelhafte Schnittkanten können zwar nichts am Verlauf der Kurven ändern, sie haben aber einen erheblichen Einfluß auf die Lage des Endpunktes, d. h. des Zerreißpunktes. Sie bilden also einen unliebsamen Störfaktor, der z. B. bei der Faserprüfung nicht auftritt. Für die Beurteilung der Materialeigenschaften wäre theoretisch

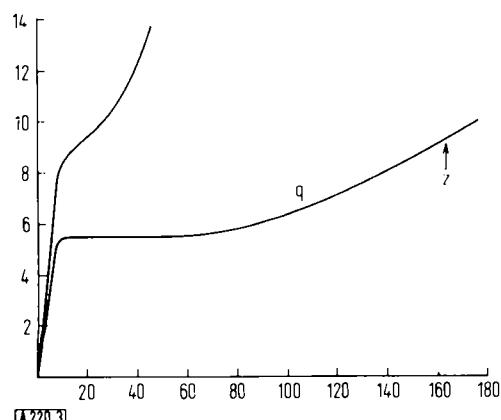


Abb. 3. Spannung-Dehnungs-Diagramm der in Abb. 2 geprüften Folie nach Verstrecken in Längsrichtung. Streckverhältnis 1:3,5.
Erläuterungen siehe Legende zu Abb. 2

der höchste Meßwert der richtige. Bei den hier gezeigten Kurven, die jeweils die Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen darstellen, sind auch für die Endpunkte die Mittelwerte gebildet worden. Die zur Prüfung verwendeten Bänder wurden mit Rasierklingen sorgfältig geschnitten.

Abb. 2 läßt die Frage auftauchen, wieweit die mechanischen Eigenschaften der Polycarbonat-Folien durch Strecken verändert werden können. Die Antwort gibt Abb. 3. Die in Längsrichtung, d. h. in Streckrichtung, aufgenommene Kurve hat ihren allgemeinen Charakter

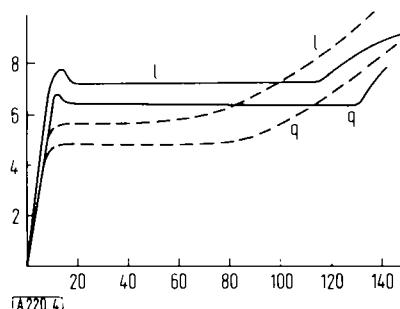


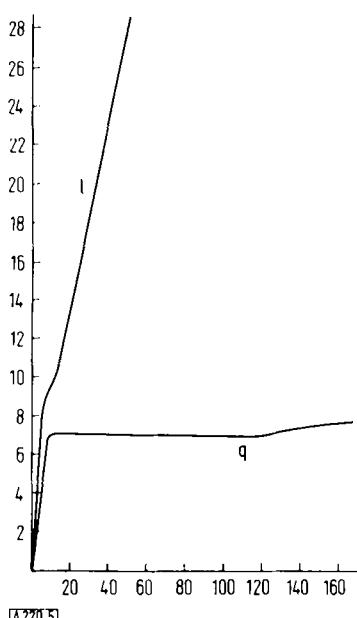
Abb. 4. Spannung-Dehnungs-Diagramm einer teilweise kristallisierten Folie aus Poly-[2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat]. Dicke: 0,07 mm.
Gestrichelte Kurven gelten für amorphes Material (Abb. 2)
l = in der Längsrichtung
q = in der Querrichtung
Ordinate: Spannung [kg/mm²]
Abszisse: Dehnung [%]

nicht verändert. Der gerade Anfangsteil der Kurve ist jedoch länger und steiler geworden, d. h. der Elastizitätsmodul ist gestiegen. Nach dem Knick verläuft die Kurve ähnlich wie die der nicht gestreckten Folie, jedoch steiler. Es wird eine Zerreißfestigkeit von etwa 14 kg/mm² bei einer Dehnung von 45 % erreicht. Das sind ungefähr die Grenzwerte, die bei einer derartigen Folie durch Strecken erreicht werden können. Das Spannung-Dehnungs-Diagramm in Querrichtung hat sich durch den Streckprozeß praktisch nicht geändert. Zum Vergleich ist der Zerreißpunkt in Querrichtung der nicht gestreckten Folie mit Z bezeichnet.

Das hochmolekulare Polycarbonat bleibt beim Gießen amorph. Auch als Folie kristallisiert es unter den in der Elektrotechnik auftretenden Bedingungen nicht. Durch Änderung der Gießbedingungen läßt sich aber eine teilweise kristallisierte Folie herstellen. Abb. 4 zeigt das Spannung-Dehnungs-Diagramm einer solchen Folie. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier erheblich. Kristallisationsgrad und Größe der Kristallite sind nämlich u. a. abhängig von der Trocknungsgeschwindigkeit. Diese ist ihrerseits von der Foliendicke abhängig. Der Fließpunkt der kristallisierten Folie liegt etwas höher. Wesentliche Unterschiede zeigen sich im rechten Teil der Kurven. Bei der kristallisierten Folie tritt hier ein Knick auf, der bei der amorphen Folie fehlt.

Für das Strecken der kristallisierten Folie ist Voraussetzung, daß der richtige Kristallisationsgrad erreicht ist. In ungenügend kristallisierten Folien schmelzen die Kristallite beim Strecken, und man erhält eine nicht kristallisierte gestreckte Folie. Ist die Kristallisation hingegen zu weit vorgeschritten, so ist die Folie spröde und läßt sich nicht mehr strecken. Das Spannung-Deh-

nungs-Diagramm einer gestreckten, kristallisierten Folie zeigt Abb. 5. In der Längsrichtung ist die Festigkeit erheblich gestiegen.



[A220.5]

Abb. 5. Spannung-Dehnungs-Diagramm einer gestreckten, kristallisierten Folie aus Poly-[2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat]. Dicke: 0,02 mm.
 1 = in der Längsrichtung
 q = in der Querrichtung
 Ordinate: Spannung [kg/mm²]
 Abszisse: Dehnung [%]

III. Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur

Die bisherigen Kurven geben einen Überblick über das mechanische Verhalten bei Raumtemperatur. Als Maß für die Änderung der mechanischen Eigenschaften mit steigender Temperatur wurde der Schubmodul untersucht. Die geringe Dicke der Folien bedingte in der Apparatur nach *Schmieder* und *Wolf* erhebliche experimentelle Schwierigkeiten (Einspannung der Folien, Dämpfung durch die umgebende Luft, Verformungen der Folien bei höheren Temperaturen). Trotz dieser

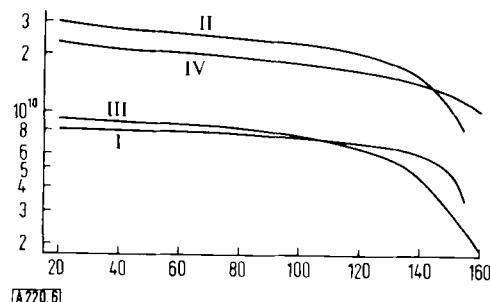


Abb. 6. Schubmodul von Folien aus Poly-[2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propan-carbonat] in Abhängigkeit von der Temperatur.
 I = Gießfolie
 II = Gießfolie, gestreckt
 III = Gießfolie, kristallisiert
 IV = Gießfolie, kristallisiert und gestreckt.
 Ordinate: Schubmodul [dyn/cm²]
 Abszisse: Temperatur [°C]

Schwierigkeiten konnten die in Abb. 6 wiedergegebenen Kurven für den Schubmodul in Längsrichtung aufgenommen werden.

Das Ergebnis ist interessant. Der Schubmodul wird in erster Linie durch die Streckung beeinflußt. Die Kristallisation wirkt sich praktisch erst in der Nähe des Erweichungspunktes, d. h. bei etwa 140 °C aus. Man sieht daß die Kurven für kristallisierte Folien oberhalb 140 °C flacher verlaufen als die Kurven für nicht kristallisierte Folien. Die Unsicherheit der Messungen ist aber gerade

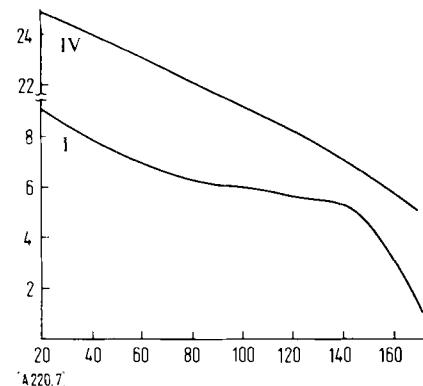


Abb. 7. Reißfestigkeit der in Abb. 6 beschriebenen Folien I und IV in Abhängigkeit von der Temperatur.
 Ordinate: Reißfestigkeit [kg/mm²]
 Abszisse: Temperatur [°C]

in diesem Temperaturgebiet besonders groß. Zur Bestätigung wurden daher an den Folien I und IV auch die Reißfestigkeiten als Funktion der Temperatur gemessen (Abb. 7). Oberhalb 140 °C knickt die Kurve I deutlich ab, während die Kurve der kristallisierten und gestreckten Folie (IV) stetig weiterläuft. Einen weiteren Einblick in das unterschiedliche mechanische Verhalten von kristallisierten und nicht kristallisierten Polycarbonat-Folien über 140 °C gibt Abb. 8.

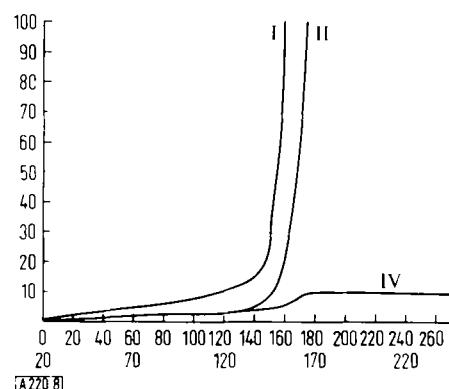


Abb. 8. Wärmestandfestigkeit der in Abb. 6 beschriebenen Folien I, II und IV.
 Ordinate: Dehnung [%]
 Abszisse: oben: Zeit [min]; unten: Temperatur [°C]

Die Versuchsanordnung war dabei folgende: Ein freihängendes Folienband (15 mm Breite) wurde durch Gewichte so belastet, daß die Zugspannung 1 kg/mm² betrug. Die ganze Vorrichtung befand sich in einem Wärmeschrank, dessen Temperatur um 50 °C/Std. gesteigert wurde. Auf dem Folienband befanden sich im Abstand von 10 mm zwei Strichmarken, deren Entfernung voneinander gemessen wurde. Die Kurven in Abb. 8 zeigen die prozentuale Vergrößerung des Abstandes

in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Knick in Kurve IV bei 150 °C zeigt den amorphen Anteil, der in der Folie noch vorhanden ist. Die Zugspannung von 1 kg/mm² bei höherer Temperatur ist nicht mehr in der Lage, die Folie weiter zu dehnen.

IV. Dielektrischer Verlustwinkel in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Feinstruktur der Folien beeinflußt nicht nur die mechanischen, sondern auch die elektrischen Eigenschaften. Abb. 9 zeigt die Änderungen im dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 1 kHz.

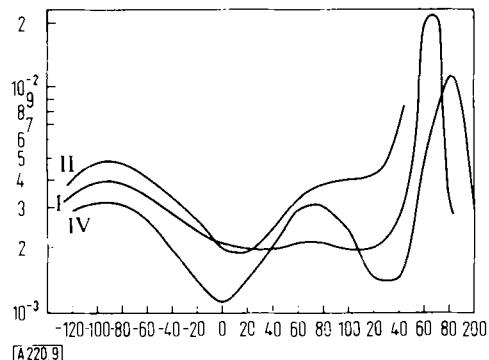


Abb. 9. Dielektrischer Verlustfaktor der in Abb. 6 beschriebenen Folien I, II und IV in Abhängigkeit von der Temperatur.
Ordinate: Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 1 kHz
Abszisse: Temperatur [°C]

Bei der unveränderten amorphen Gießfolie (I) fällt die geringe Abhängigkeit des $\tan \delta$ im praktisch wichtigen Bereich von -40 bis +140 °C auf. Erst oberhalb 140 °C, dem Erweichungspunkt, tritt das Hauptmaximum auf. Durch Streckung der Folie werden die Amplituden größer (Kurve II). Das Hauptmaximum verschiebt sich nach niedrigeren Temperaturen und überschneidet sich mit dem kleinen Maximum bei 70 °C. Über 145 °C hinaus konnte in diesem Fall nicht gemessen werden, weil die Folie stark zu schrumpfen begann. Für die kristallisierte und gestreckte Folie (Kurve IV) sind die $\tan \delta$ -Werte im allgemeinen geringer. Das Maximum bei 70 °C ist vom Hauptmaximum wieder sauber getrennt. Das Hauptmaximum liegt um 15 bis 20 °C bei höheren Temperaturen und ist niedriger als bei der nichtkristallisierten Folie (I).

V. Verhalten gegen Lösungsmittel

Durch die Kristallisation wird auch das Verhalten gegen Lösungs- und Quellmittel beeinflußt. Die Löslichkeit oder die Lösungsgeschwindigkeit wird erheblich herabgesetzt. Abb. 10 zeigt als Beispiel das unterschiedliche Verhalten der Folien gegen Cyclohexanol.

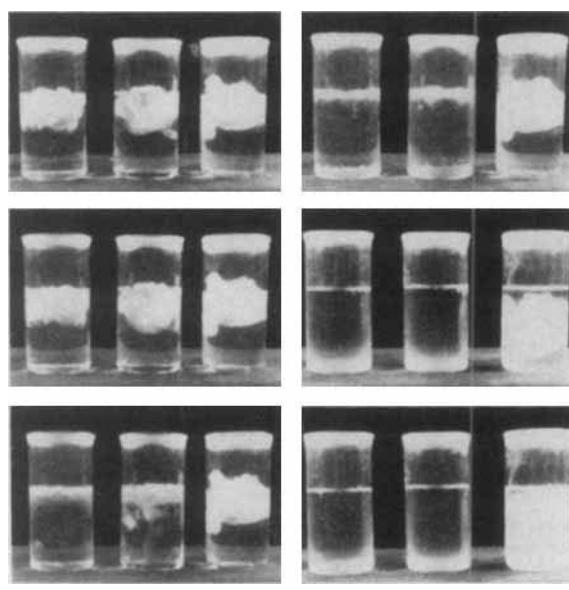


Abb. 10. Einwirkung von Cyclohexanol bei Raumtemperatur auf die in Abb. 6 beschriebenen Folien I, II und IV (jeweils von links nach rechts).
Linke Spalte Rechte Spalte
nach 5 sec nach 5 min
nach 1 min nach 1 Std.
nach 2 min nach 24 Std.

In 3 Bechergläsern wurden gleiche Volumina Cyclohexanol und dazu gleiche Mengen der unveränderten, der gestreckten sowie der kristallisierten und gestreckten Folie gegeben. Alle Folien waren 0,02 mm dick und zusammengeballt. Die nicht-kristallisierten Folien sind schon nach einer Stunde gelöst, während die kristallisierte Folie nach 24 Stunden zwar stark gequollen, aber noch vorhanden ist.

Eingegangen am 6. März 1962 [A 220]

ZUSCHRIFTEN

Spaltung von CC-Doppelbindungen mit Natriumhydrazid

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. H. Henkler, Dr. Ch. Kosel, cand. Ing. E. Rauch, Jutta Schulz und Reingard Weber

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Natriumhydrazid spaltet in siedendem Äther unter Reinstickstoff die nachstehend aufgeführten Alkene an der olefinischen Doppelbindung, wobei jeweils ein N-freies und ein N-haltiges Spaltstück entsteht. Freies Hydrazin im Reaktionsgemisch erleichtert im allgemeinen die Spaltung, unterdrückt sie jedoch beim Stilben durch Förderung der konkurrierenden Reduktion zu Dibenzyl. Das N-freie Spaltstück wurde in allen Fällen isoliert; die Ausbeuten betragen in der Regel über 80 %.

Versuchsergebnisse: Styrol [1] → Toluol (3h, 81 %); β -Methyl-styrol → Toluol (8h, 86 %); β -Äthyl-styrol → Toluol (6h, 83 %); trans-Stilben → Toluol [2] (1h, 32 %); α -Methyl-styrol → Phenyläthan (6h, 84 %); α -Phenyl-styrol → Diphenylmethan (6h, 97 %); β,β -Dimethyl-styrol → Toluol (6h, 74 %).

Bei den Versuchen mit Stilben und β,β -Dimethyl-styrol konnte außer dem N-freien Spaltstück auch das N-haltige Spaltstück isoliert und als Hydrazon (28 bzw. 53 %) des Benzaldehyds bzw. Acetons identifiziert werden. Bei den übrigen Spaltungen lieferte die saure Hydrolyse des hier nicht isolierten N-haltigen Spaltstücks [3] Formaldehyd bzw. Acetaldehyd (aus β -Methyl-styrol; 78 %) bzw. Propionaldehyd (aus β -Äthyl-styrol; 94 %). Die Spaltungen erfolgen daher sehr wahrscheinlich allgemein nach dem folgenden Schema; daß Formaldehyd nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden konnte, ist wohl auf Sekundärreaktionen des Formaldehydhydrazons zurückzuführen [4].