

Versuche zur Öltrocknung an Modellverbindungen

Die gemeinsame Autoxydation von Styrol und substituierten Styrolen.

L. Dolog, J. Szita und Werner Kern, Mainz

Bei der oxydativen Trocknung von Ölen erhält man makromolekulare Verbindungen, teils durch Autoxydationsvorgänge und ihre Folgereaktionen, teils durch andere Reaktionen. Dabei bilden Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen mit molekularem Sauerstoff polymere bzw. oligomere Peroxyde. Polymere Peroxyde entstehen auch bei der Reaktion von Styrol mit Sauerstoff. Der Mechanismus der Autoxydationsreaktionen ist dem der radikalischen Polymerisation sehr ähnlich und kann als Copolymerisation eines Monomeren mit Sauerstoff dargestellt werden. Da aber Peroxyradikale nicht mit molekularem Sauerstoff reagieren, vereinfacht sich die Copolymerisationsgleichung zu:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 \frac{M_1}{M_2}$$

(M_1 = Konzentration der Substanz, M_2 = Konzentration des Sauerstoffs, $r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$).

Zur Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeit verschiedener Substanzen gegenüber einem bestimmten Peroxyradikal müssen diese Substanzen gemeinsam der Autoxydation unterworfen werden.

Außerdem muß noch der vor dem endständigen Peroxyradikal stehende Molekülteil mit einbezogen werden, was schließlich unter Berücksichtigung der Stationaritätsbedingung zu folgender Co-autoxydationsgleichung führt:

$$\frac{\alpha[M_1]}{\alpha[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_{10}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_{20}[M_2]}$$

Daraus können bei kleinen Umsätzen r_{10} und r_{20} graphisch ermittelt werden.

Es wurde experimentell gefunden, daß die Geschwindigkeit der Autoxydation von Styrol unabhängig von der Reaktionsdauer ist, während bei p-Chlor-, p-Brom-, p-Jod- und p-Methylstyrol eine Autokatalyse auftritt. Außerdem wurden die Parameter der Co-autoxydation von Styrol (M_1) und Styrol-Derivaten (M_2) bei 50 °C graphisch ermittelt. Für den Einfluß der Substituenten auf die Reaktivität der Monomeren gegenüber einem Styrolperoxydradikal konnte folgende Reihenfolge angegeben werden:

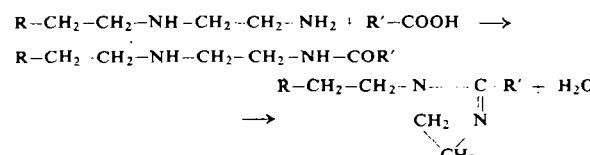


Diese Methode ermöglicht es auch, die Reaktivitäten der ungesättigten Fettsäureester und der entspr. Peroxyradikale zu erfassen.

Beobachtungen zur Struktur und zum Verhalten reaktiver Polyamide

A. R. H. Tawn, St. Mary Cray, Kent (England)

Bei der Herstellung reaktiver Polyamide aus polymeren Fettsäuren und Aminen, die mehr als zwei basische Stickstoffatome enthalten, z. B. Diäthylentriamin, können Nebenreaktionen eintreten, die das Verhalten dieser Polyamide gegenüber Epoxyharzen stark beeinflussen können. Vortr. behandelt als solche Nebenreaktionen die Bildung von Imidazolin-Strukturen:



Ausgehend von handelsüblichen dimerisierten Fettsäuren und Sojabohnenfettsäuren in Verbindung mit Diäthylenetriamin und Triäthylentetramin wurden unter Variation der

Versuchsbedingungen Polyamide hergestellt. Der Imidazolin-Gehalt wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Unter relativ milden Bedingungen (195°C) ist die Amid-Bildung anfänglich die Hauptreaktion, gefolgt von geringer Imidazolin-Bildung nach längerer Reaktionsdauer. Bei höherer Reaktions-temperatur (220°C) war während der ganzen Reaktion eine wachsende Imidazolin-Bildung zu beobachten.

Da handelsübliche Aminopolyamide (z. B. „Versamid“) vorwiegend als Härtungskomponenten für Epoxyharze Verwendung finden, wurde der Einfluß des Imidazolin-Gehaltes verschiedener Aminopolyamide auf die Härtungsreaktion mit „Epkote 828“-Epoxyharz untersucht. Es wurde gefunden, daß mit steigendem Imidazolin-Gehalt die Viscosität einer 1:1-Mischung aus Aminopolyamid und „Epkote 828“ abnimmt, gleichzeitig nimmt die Verträglichkeit zu.

Die Härtungsgeschwindigkeit wurde durch Bestimmung der Gelzeiten und durch Extraktion der gehärteten Proben mit Methyläthylketon nach verschiedenen Zeiten verglichen. Im wesentlichen nimmt die Härtungsgeschwindigkeit mit steigendem Imidazolin-Gehalt des Polyamids ab. Der Effekt scheint aber nicht linear zu sein und seine Bedeutung hängt z. B. auch von der Härtungstemperatur ab.

Allgemein kann gesagt werden, daß der Einfluß des Imidazolringgehaltes der Polyamide auf die Härtungsreaktion mit Epoxiharzen mit steigendem Molekulargewicht der Polyamide sinkt und am deutlichsten ist bei den monomeren Produkten aus Polyaminen und Monocarbonsäuren.

Über die Wechselwirkung zwischen Pigment und Bindemittel

K. Hamann, Stuttgart

Die Wechselwirkung zwischen Pigmenten und Bindemitteln wurde durch Adsorptionsmessungen hochmolekularer Stoffe an Pigmente untersucht. Bei linearen Polyesteren ist die Sättigungskonzentration abhängig vom Bau der Polyester. Starke Einfluß auf die Adsorption linearer Polyester haben ihre Endgruppen. Polyester mit Carboxyl-Endgruppen werden stärker adsorbiert als solche mit Hydroxyl-Endgruppen. Noch weniger werden Polyester mit veresterten Carboxyl-Endgruppen adsorbiert. Der große Einfluß freier Carboxylgruppen auf die Adsorbierbarkeit zeigte sich auch bei Polymerisaten. Im Vergleich zu Polymethacrylsäureester werden Copolymerisate aus Methacrylsäureester und Acrylsäure wesentlich stärker adsorbiert.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen konnten in bestimmten Fällen die Adsorptionshüllen an Pigmenten nachgewiesen werden. Als Modellsystem für Pigment-Dispersionen wurde an monodispersen Polystyrol-Dispersionen die Agglomeration in Abhängigkeit von der Konzentration zugesetzter Methylcellulose untersucht. Bei einer bestimmten Konzentration an Methylcellulose wurde ein Maximum der Agglomeration gefunden. Dasselbe ergab sich bei Pigment-Dispersionen und einigen Bindemitteln. Die elektrische Ladung von Pigmenten in Abhängigkeit vom Bindemittel wurde untersucht und die Bedeutung der elektrischen Ladung für die Dispergierung, Agglomeration und Sedimentation bewiesen.

Quellung von freien Anstrichfilmen und Anstrichen in Wasser

W. Funke, Stuttgart

Unpigmentierte Anstriche auf Untergrund zeigen bei Wassereinlagerung meistens eine merklich höhere und erheblich stärker schwankende Wasseraufnahme als entspr. freie Anstrichfilme. Dies ist auf eine durch osmotische Vorgänge bewirkte Wassereinlagerung zwischen Anstrichfilm und Untergrund zurückzuführen. Daher kann die Quellung von Anstrichen eindeutig und mit guter Reproduzierbarkeit durch gravimetrische Methoden nur an freien Filmen bestimmt werden. Die nach der Trocknung noch im Anstrichfilm zurückbleibenden restlichen Mengen an Lösungsmitteln und anderen niederen

molekularen Substanzen können durch Wasser ausgelöst und dadurch die mechanischen Eigenschaften der Filme wie Härte und Elastizität oft erheblich verändert werden. Die Menge an auslaugbaren Filmstoffen ist daher eine aufschlußreiche Kenngröße für die Beurteilung der Wetterbeständigkeit von Anstrichen.

Adsorptions- und Desorptionserscheinungen an Pigmentoberflächen

T. Doorgeest, Rijswijk (Niederlande)

Es wurden u. a. Wasserdampfadsorptionsisothermen organischer und anorganischer Pigmente bestimmt.

Die Adsorptionsisothermen der Wasserdampfadsorption entsprachen bei Hansagelb und Toluidinrot dem Typ III der Standardadsorptionsisothermen nach Brunauer und zeigten damit keine Affinität für Wasserdampf, während die übrigen untersuchten anorganischen Pigmente dem Typ II nach Brunauer entsprachen, wobei mehrmolekulare Adsorptionschichten aufgebaut werden können.

Bei zwei Rutilepigmenten stimmten die aus dem Wasserdampfadsorptionsisothermen berechneten Werte für die spezifische Oberfläche mit den aus der Stickstoff-Adsorption berechneten Werten überein. Die Adsorptionsisothermen, welche aus den Adsorptionsversuchen mit Stearyl-Derivaten erhalten wurden, entsprachen Langmuir-Isothermen.

Als Folgerungen für die Praxis ergaben sich, daß Pigmente möglichst trocken verwendet werden sollen.

Herstellung von Titandioxydpigmenten einheitlicher Teilchengröße

H. Rechmann, Opladen

Die Korngrößenverteilung der handelsüblichen Titandioxydpigmente liegt je nach dem Pigmenttyp zwischen etwa 0,15 und 1,3 μ . Es war bis jetzt nicht möglich, direkt durch Fäll-

lung Titandioxydpigmente einheitlicher Teilengröße (optisch optimal) darzustellen. Zur Zerlegung handelsüblicher Titandioxyde in wäßriger Pigmentdispersion (mit Dispergierhilfsmittel) diente eine Laboratoriumszentrifuge. Ferner wurde die Schleuderzeit möglichst genau eingehalten. Da bei einem einmaligen Schleudern zwar die Teilchen oberhalb einer gewünschten Korngröße abgeschieden werden können, nicht aber alle Teilchen des erwünschten und diejenigen Teilchen des darunterliegenden Größenbereichs, müssen die Zentrifugierversuche bis zu 5-mal wiederholt werden. Es wurden Fraktionen erhalten, die für optische Untersuchungen befriedigende Ausgangsstoffe sind.

Eigenschaften von Titandioxydpigmenten einheitlicher Teilchengröße

H. Rechmann und F. Vial, Opladen

Elektronenoptisch wurde bewiesen, daß die entspr. dem vorhergehenden Vortrage aus handelsüblichem Titandioxyd hergestellten Fraktionen gleichmäßige Teilchengröße besitzen. Zwei Rutilepigmente und je vier Korngrößen-Fraktionen wurden mit einem Leinölalkyldharz in einem Pigment-Bindemittelverhältnis von 0,8:1 angerieben und die gewonnenen Lackfarben auf Versuchstafeln aufgestrichen und bewittert. Glanz und Kreidung der Anstriche wurden monatlich beobachtet. Bei beiden Pigmenten zeigte die größte Fraktion den stärksten Glanzabfall nach kurzer Bewitterungszeit. Die feinste Fraktion mit Teilchen $< 0,25 \mu$ zeigte einen besonders guten Glanzverlauf.

Die „Streukoeffizienten“, in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser der Teilchen bei einer Pigmentvolumenkonzentration von 8 % gemessen, erreichte bei einem Äquivalentdurchmesser von 0,3 μ den höchsten Wert. In einem Alkydharzsystem erforderte die Fraktion von 0,30–0,35 μ zur Erzielung eines bestimmten Reflexionsgrads bei unendlicher Schichtdicke die geringste Menge, während sowohl von größeren Fraktionen wie auch von feineren Fraktionen eine größere Pigmentmenge erforderlich ist. [VB 606]

Physikalische Chemie der Isotopentrennung

Die Société de Chimie Physique veranstaltete vom 4.–8. Juni 1962 in Paris eine Tagung zu diesem Thema. Einige Vorträge seien hier referiert.

Dampfdruckunterschiede und Thermodiffusion zur Isotopentrennung

K. Clusius et al., Zürich

Die abnorm großen Dampfdruckunterschiede zwischen $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, die sich zu einer sehr wirksamen Isotopentrennung heranziehen lassen, sind durch den Radikalcharakter des NO und die dadurch bedingte Neigung zur Dimerisierung in der flüssigen Phase verursacht. Der große Isotopeneffekt für das Dampfdruckgleichgewicht kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Assoziate des Stickoxyds mit schweren Isotopen im Kondensat merklich fester gebunden sind als die der leichten Verbindungen. Auf diese Weise addiert sich zu dem gewöhnlichen Isotopeneffekt des Dampfdruckes, der bei tiefesiedenden zweiatomigen Gasen in der Größenordnung von 0,5 bis 1 % liegt, im flüssigen Stickoxyd ein weiterer Isotopeneffekt durch die Assoziationsvorgänge, so daß Unterschiede von 2,8 bis 4,5 % in den Dampfdrucken von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ gegen $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ bzw. $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ auftreten. In verdünnten Lösungen in einem indifferenten Lösungsmittel liegt dagegen das NO weitgehend als Monomeres vor. Entsprechend ist der Trennparameter für ^{14}NO und ^{15}NO zwischen Dampf und in flüssigem Me-

than gelöstem Kondensat (3 % NO) nur etwa 0,014 im Vergleich zu 0,031 in unverdünntem Stickoxyd.

Der Dampfdruck zwischen Schmelz- und Siedepunkt von $^{12}\text{CH}_4$ ist im Mittel 0,5 % größer als der von $^{13}\text{CH}_4$. Dieser Umstand gestattet eine großtechnische Anreicherung von ^{13}C als Nebenprodukt durch Tieftemperaturdestillation von Methan, wenn das Gas für Transportzwecke über das Meer ohnehin verflüssigt wird, wie dies z. B. beim Sahara-Methan der Fall ist. Das Dampfdruckverhältnis $^{12}\text{CH}_4$: $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ ist unterhalb 95 °K größer als 1, oberhalb davon kleiner als 1. Zwischen Schmelz- und Siedepunkt unterscheiden sich die Dampfdrücke der Distickstoffoxyde um 0,2 %, die der Schwefeldioxyde um 0,09 bis 0,16 %, die der beiden Argon-Isotope um 0,63 bis 0,66 %.

Das Trennrohr hat sich zur Anreicherung und fast reinen Isolierung einer Anzahl Isotope (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{36}Ar , ^{84}Kr , ^{86}Kr und ^{136}Xe) bewährt. Für ^{38}Ar konnte der Trennfaktor bis auf 10⁷ gesteigert werden, wodurch es in einer Reinheit von 99,98 % gewonnen werden konnte.

Durch Einstellung der günstigsten Trenntemperaturen, die theoretisch erfaßt werden können, läßt sich der Aufwand bei der Thermodiffusionstrennung noch beträchtlich vermindern. Die aus der Theorie über die Trennung polynärer Mischungen, die aus einer Anzahl Isotope eines Elementes bestehen (z. B. die sechs verschiedenen natürlichen Isotope der Sauerstoff-Moleküle, sechs Krypton-Isotope u.a.), berechnete Konzentrationsverteilung der einzelnen Komponenten steht in Übereinstimmung mit den Experimenten.