

Versuche zur Öltrocknung an Modellverbindungen

Die gemeinsame Autoxydation von Styrol und substituierten Styrolen.

L. Dulong, 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,

$$\mathbf{r}_I = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{11} \\ \mathbf{K}_{12} \end{pmatrix}.$$

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-oxoxydationsgleichung 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-oxydation 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:

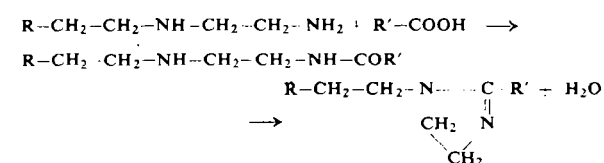


Diese Methode ermöglicht es auch, die Reaktivitäten der ungesättigten Fettsäureester und der entspr. Peroxyradikale zu erfassen.

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. behandelte als solche Nebenreaktionen die Bildung von Imidazolin-Strukturen:



Ausgehend von handelsüblichen dimerisierten Fettsäuren und Sojabohnenfettsäuren in Verbindung mit Diäthylentriamin 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 Reaktionstemperatur (220°C) war während der ganzen Reaktion eine wachsende Imidazolin-Bildung zu beobachten.

Da handelsübliche Aminopolyamide (z. B. „Versamid“) vorwiegend als Härtungskomponenten für Epoxharze Verwendung finden, wurde der Einfluß des Imidazolin-Gehaltes verschiedener Aminopolyamide auf die Härtungsreaktion mit „Epikote 828“-Epoxharz untersucht. Es wurde gefunden, daß mit steigendem Imidazolin-Gehalt die Viscosität einer 1:1-Mischung aus Aminopolyamid und „Epikote 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 Imidazolgingehaltes der Polyamide auf die Härtingsreaktion mit Epoxharzen 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 Polyestern 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 Wasserauslagerung 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 nieder-