

(Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin)

Über Mischkondensate der Acrylsäure und ihrer Homologen mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz

Helmuth Scheibler, Rudolf Zwörner und Hans-Joachim Koslowski

(Eingegangen am 24. April 1944)

Kondensationen von Harnstoff mit Formaldehyd unter Mitbeteiligung harzbildender Zusätze (modifizierte Harnstoffharze) sind in der Patentliteratur vielfach beschrieben worden. Bei diesen Zusätzen handelt es sich meist um Stoffe, die selbst zur Harzbildung geeignet sind, oder um bereits fertig ausgebildete Harze, die sich mit Harnstoffharzen zu festen Lösungen kombinieren lassen. Es ist nicht leicht zu entscheiden, wie weit die modifizierenden Zusatzstoffe sich chemisch einbauen oder lediglich als feste Lösungsbestandteile fungieren.¹⁾

Organische Säuren scheinen befähigt zu sein, mit Harnstoff-Formaldehyd-Harz (im folgenden „H.-F.-Harz“ bezeichnet) zu reagieren. Hierfür spricht das Verhalten des ausgehärteten H.-F.-Harzes gegenüber Eisessig. Beim längeren Kochen des fein gepulverten Harzes löst sich dieses vollständig, während gleichzeitig ein Teil des Formaldehyds abgespalten wird. Aus der unter vermindertem Druck eingedampften Lösung wird durch Alkohol ein amorphes, weißes Pulver gefällt, das in kaltem Wasser klar löslich ist. Bei der hydrolytischen Spaltung mit starker Phosphorsäure liefert dieses Produkt außer Formaldehyd, Kohlendioxyd und Ammoniumphosphat noch eine bestimmte Menge Essigsäure.²⁾

Ebenso wie in Essigsäure ist das ausgehärtete, fein gepulverte H.-F.-Harz in Acrylsäure beim Erwärmen löslich. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Acrylsäure erhält man beim Erkalten ein glasartig erstarrendes, durchsichtiges, farbloses Harz, das durch Wärmeeinwirkung härtbar ist und dann erhebliche Beständigkeit gegenüber Wasser besitzt. Einfacher läßt sich das gleiche Mischharz durch Einwirkung von $\frac{1}{2}$ bis 1 Mol Acrylsäure auf das aus Harnstoff hergestellte H.-F.-Harz im Anfangsstadium der Kondensation erhalten, wie man es als gelatinierendes, wasserlösliches Produkt erhält, wenn man 1 Mol Harnstoff mit 2 Mol

¹⁾ Vergl. J. Scheiber, Chemie und Technologie der künstlichen Harze, 1943 (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart), S. 372.

²⁾ H. Scheibler, F. Trostler u. E. Scholz, Ztschr. f. angew. Chemie **41**, 1305 (1928).

Formaldehyd oder einem geringen Überschuß in wässriger Lösung in Gegenwart von Basen unter Erwärmen kondensiert und dann den Überschuß an Wasser und Formaldehyd abdestilliert.³⁾ Mischt man das so erhaltene, lösliche H.-F.-Harz bei 70—80° mit Acrylsäure, so erfolgt zunächst klare Lösung, so daß man die Masse auf eine glatte Unterlage aus Glas oder Metall ausgießen kann, auf der sie nach 24stündigem Aufbewahren zu einem gelatineartigen Film erstarrt, der von der Unterlage leicht abgelöst werden kann. Nach 24stündigen Trocknen bei 40—50° und mehrtägigen Härten bei 60—80° werden völlig farblose, durchsichtige Harzplatten von erheblicher Härte und Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von Wasser erhalten. Diese Eigenschaften lassen eine Verwendung der aus H.-F.-Harz und Acrylsäure gefertigten Harzplatten als „organisches Glas“ möglich erscheinen. — Eine Erweiterung erfährt das Verfahren durch Mitverwendung von Thioharnstoff sowie durch Ersatz der Acrylsäure durch deren Homologe. Ferner ist es vorteilhaft, der Gußmasse dünnflüssigmachende Stoffe zuzufügen, um ein vorzeitiges Erstarren zu verhindern. In Frage kommen neutral reagierende, bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung. Wie im folgenden näher ausgeführt wird, beteiligen sich auch diese Stoffe am Aufbau des Harzmoleküls.⁴⁾

Von den aus Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester (Plexiglas) hergestellten, als „organisches Glas“ verwandten Produkten unterscheiden sich die neuen Kunststoffe durch ihre größere Härte. Ferner sind sie nicht thermoplastisch wie Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester, sie werden vielmehr durch Erwärmung gehärtet. Daher vertragen sie auch höhere Temperaturen als die erwähnten Produkte. Wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt, haben die neuen Produkte die gleiche oder eine noch größere Härte als gehärtete H.-F.-Harze (Aminoplaste). Die Mehrzahl der anderen Kunststoffe ist dagegen sehr viel weniger hart.

Kugeldruckhärten nach Brinell (V. D. E. 0302) nach 60 Sekunden Belastung in kg/cm² ⁵⁾

Acetylcellulose, Platte	500
Celluloid	600
Benzylcellulosemasse	680
Nitrocellulosemasse	800

³⁾ F. Pollak D. R. P. 418055.

⁴⁾ H. Scheibler, Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Acrylsäure, Harnstoff bzw. Thioharnstoff und Formaldehyd. D. R. P. 738693, vom 20. Okt. 1938, Patentschr. ausg. 27. 8. 1943.

⁵⁾ Angaben nach „Kunststoff-Taschenbuch“ von F. Pabst, 2. Aufl., Berlin 1937, und nach Mines, Angew. Chemie 51, 680 (1938).

Polystyrol	1100
Vinylpolymerisate	1100—1400
Galalith	1300
Phenoplaste	1300—1500
Aminoplast	1700
Neue Kunststoffe	1500—1800

Unter bestimmten Bedingungen läßt sich ebenfalls reines H.-F.-Harz als glasklare, harte Masse („Pollopas“) erhalten, die als Material für die Herstellung optischer Gegenstände vorgeschlagen wurde.⁶⁾ Die anfänglich an dieses Material geknüpften Hoffnungen haben sich jedoch nicht erfüllt.⁷⁾ Zwar gleicht das so hergestellte, klare Material dem Silikatglas in der völligen Durchsichtigkeit und Farblosigkeit, doch ist es sehr viel weicher und wird daher leicht geritzt. Wegen der mangelhaften Wasserbeständigkeit trübt sich die Oberfläche der längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzten Gegenstände aus reinem H.-F.-Harz. Ferner ist der Kondensationsprozeß mit der Herstellung noch nicht beendet. Dies führt späterhin zu Spannungen, Rissen und Gestaltänderungen. Daher können Gegenstände aus diesen Harzen schwerlich als unzerbrechlich bezeichnet werden, obwohl sie der Stoßeinwirkung gegenüber recht unempfindlich sind.

Glücklicherweise wird eine der unerwünschten Eigenschaften der H.-F.-Harze, nämlich die Neigung zur Bildung von Rissen, durch die Zugabe genügender Mengen von Zellulose (bis zu 40%) vermindert. Es ist nicht geklärt, ob es sich hierbei um einen rein physikalischen Vorgang handelt, oder ob auch eine chemische Affinität zwischen Zellulose und H.-F.-Harz eine Rolle spielt, jedenfalls sind die so erhaltenen Preßstücke dauerhaft und besitzen eine genügende Härte und Festigkeit, so daß aus diesem Material gefertigte Gebrauchsgegenstände in großer Menge hergestellt werden und allgemeine Verbreitung gefunden haben.

Bei dem durch Einwirkung von Acrylsäure auf H.-F.-Harz erhaltenen Mischharz handelt es sich um ein Produkt, das für die Preßtechnik nicht geeignet ist. Wie erwähnt kann es als Gießharz zur Herstellung von „organischem Glas“ Verwendung finden. Solche aus dem Mischharz hergestellte, gehärtete Harzplatten bleiben beim längeren Aufbewahren, auch wechselnden Witterungseinflüssen ausgesetzt, klar und durchsichtig im Gegensatz zu den aus reinem H.-F.-Harz durch Gießen gefertigten Harzplatten, die sehr spröde sind und infolge innerer Spannungen bald Sprünge und Risse bekommen und später völlig in kleine Bruchstücke zerfallen. Die Neigung des H.-F.-Harzes zur Ribbildung wird nämlich durch die Acrylsäure-Komponente weitgehend herabgesetzt. Der Zusatz von Acrylsäure bewirkt also dasselbe wie die Beimengung von Zellulose bei der Herstellung von Preßstücken aus H.-F.-Harz. Im übrigen werden die Eigenschaften des Mischharzes weit mehr durch die H.-F.-Harz-

⁶⁾ F. Pollak u. K. Ripper, Chem. Ztg. 48, 569, 582 (1924).

⁷⁾ Vergl. J. Scheiber, a. a. O. S. 405 ff. — C. Ellis, The Chemistry of Synthetic Resins, 2. Aufl., New York 1935, I, 56 ff.

Komponente bestimmt, die ihm eine erhebliche Härte erteilt, während die aus Acrylsäure erhaltenen Polymerisate ganz weiche Massen bilden.

Ein Mischharz von den beschriebenen Eigenschaften wird nicht gebildet, wenn die Acrylsäure durch eine gesättigte Säure, Essigsäure oder Propionsäure ersetzt wird. Stellt man nebeneinander Harzplatten her, die Acrylsäure bzw. Essigsäure oder Propionsäure im gleichen molaren Verhältnis enthalten, so fällt zunächst auf, daß die unter denselben Bedingungen gehärteten Harzplatten im ersten Falle eine bedeutend größere Schichtdicke aufweisen. Der größte Teil der gesättigten Säuren wird während der Härtung wieder abgespalten und verdunstet, während die Acrylsäure offenbar im Laufe der fortschreitenden Kondensation des H.-F.-Harzes mit diesem eine feste Bindung eingeht. Werden die Harzplatten alsdann in Wasser von 15—20° gebracht, so reagiert dieses bei den unter Verwendung von Essigsäure oder Propionsäure gefertigten Harzplatten bald sauer, wobei die Harzplatten Verbiegungen und Ribbildungen zeigen. Die aus dem Mischharz mit Acrylsäure bestehenden Harzplatten werden dagegen nicht angegriffen. Aus dem Verhalten der unter Verwendung von Essigsäure oder Propionsäure hergestellten Harzplatten kann man den Schluß ziehen, daß die gesättigten Säuren nicht befähigt sind, Mischharze mit besonderen, vom Verhalten der Komponenten abweichenden Eigenschaften mit H.-F.-Harz zu bilden. Bei der Bindung der gesättigten Säuren an H.-F.-Harz, die bereits durch Einwirkung von Wasser von 15—20° gelöst wird, kann es sich nur um eine lockere Anlagerung der Komponenten handeln.

Wie bereits erwähnt, läßt sich ebenso wie mit Acrylsäure auch ein Mischkondensat von H.-F.-Harz mit Methacrylsäure herstellen, dessen Eigenschaften mit dem beschriebenen Mischharz weitgehend übereinstimmen. Dieses Mischharz ist gleichfalls zur Herstellung von Harzplatten, die als „organisches Glas“ dienen können, geeignet. Die Acrylsäure läßt sich ferner durch die Ester und Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie durch die Ester der Crotonsäure und Fumarsäure, also durch neutrale Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung, ersetzen. Alle diese Verbindungen bilden Mischkondensate mit H.-F.-Harz, wenn sie diesem im Anfangsstadium der Kondensation zugesetzt werden. Voraussetzung für die Bildung des Mischkondensats sind saure Reaktion und Homogenität der Gußmasse. Beide Bedingungen lassen sich durch Zusatz von freier Acrylsäure erreichen. Die Beimischung der neutralen Flüssigkeiten mit olefinischer Doppelbindung hat den Vorteil, daß die Gußmasse nicht so schnell erhärtet, wie das mit Acrylsäure allein der Fall ist. Der Zusatz der ungesättigten Ester oder Nitrile wird so bemessen, daß er für die Leichtflüssigkeit der Gußmasse während der Gußzeit ausreicht.

Saure Reaktion der Gußmasse läßt sich aber auch durch Zusatz einer flüchtigen, gesättigten Säure z. B. Essigsäure erreichen. Die ungesättigten Ester und Nitrile bilden dann allein das Mischkondensat, während die Essigsäure während der Härtung abgespalten wird und verdunstet. Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Härtung der Harzplatten, die unter Verwendung der erwähnten Zusätze hergestellt wurden. Sie erfolgt entweder durch mehrtägiges Erwärmen auf 60—70° oder bei noch niedrigerer Temperatur durch direktes Sonnenlicht oder U.-V.-Bestrahlung.

In einer großen Anzahl von Versuchen wurden 1—3 mm dicke Harzplatten hergestellt und ihr Verhalten im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als „organisches Glas“ geprüft. Diese Harzplatten unterschieden sich 1. durch das Mengenverhältnis der beiden Komponenten: H.-F.-Harz und Acrylsäure, 2. durch das angewandte basische Kondensationsmittel, das aus Harnstoff und wäßriger Formaldehydlösung das Anfangsprodukt der Kondensation bildet, 3. durch Zusätze, die die Kondensation beschleunigen oder verzögern, 4. durch Zusätze, die die Wasserempfindlichkeit der Harzplatten verringern sollen, und schließlich 5. durch die bei der Härtung innegehaltene Temperatur und Zeit. Hierzu ist noch zu bemerken:

Zu 1. Das Mengenverhältnis von H.-F.-Harz und Acrylsäure betrug $\frac{1}{2}$ —1 Mol auf 1 Mol H.-F.-Harz, hergestellt aus 1 Mol Harnstoff und 2 Mol Formaldehyd (angewandt 2,5 Mol).

Zu 2. Da käufliche Formaldehydlösung durch Anwesenheit von Ameisensäure immer sauer reagiert, so mußte zunächst dieser Säureüberschuß bei Verwendung von Natronlauge als Kondensationsmittel neutralisiert und dann noch ein geringer Überschuß an Lauge zugesetzt werden. Da nun Formaldehyd in Gegenwart von Lauge eine ständige Disproportionierung in Methanol und Formiat erfährt, so ist es schwierig, den p_H -Wert, wie er für die Kondensation vorteilhaft ist, dauernd aufrecht zu erhalten. Um nicht von Anfang an einen zu großen Überschuß an Lauge verwenden zu müssen, der sich ungünstig auswirkt, neutralisierte man zunächst die Formaldehydlösung und fügte dann, während der durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen bewirkten Kondensation, allmählich so viel n -Natronlauge hinzu, daß die Lösung dauernd alkalisch reagierte. — Eine sehr gleichmäßige Kondensation mit dauernd gleichem p_H -Wert läßt sich dadurch erreichen, daß man das Gemisch von Harnstoff und Formaldehyd-Lösung mit überschüssigem, gefällttem Calciumcarbonat kocht. Hierbei bildet sich unter Kohlendioxydentwicklung Calciumformiat, das der Lösung schwach alkalische Reaktion ($p_H = 8,1$) erteilt, wie sie für den Kondensationsverlauf günstig ist.

Zu 3. — Zusätze, die die Kondensation beschleunigen, sind starke Säuren oder Peroxyde. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen von Schwefelsäure und von Benzoylperoxyd angestellt. — Als verzögernde Zusätze kommen alle flüssigen oder niedrig schmelzenden Stoffe in Betracht, die sich in der warmen Gußmasse lösen z. B. Alkohole wie Butylalkohol, Amylalkohol und Äthylenchlorhydrin. Die Alkohole sind in dem gehärteten Harz wahrscheinlich nicht chemisch gebunden sondern gelöst vorhanden. Die Härte wird durch diese, als Weichmacher wirkenden Stoffe herabgesetzt. — Günstig wirken sich dagegen solche hydroxylfreien Lösungsmittel aus, die selbst befähigt sind Mischkondensate mit H.-F.-Harz zu bilden (s. o.).

Zu 4. — Die zuletzt erwähnten Zusätze verringern die Wasserempfindlich der ausgehärteten Harzplatten.

Zu 5. — Da es sich bei der Härtung der Harzplatten um einen Kondensationsvorgang handelt, bei dem in erster Linie Wasser, dann aber auch noch Formaldehyd und in manchen Fällen ein Teil der niedrig siedenden Zusatzstoffe abgespalten wird, so muß dafür Sorge getragen werden, daß nicht Blasenbildung eintritt, was bei vorzeitiger Temperaturerhöhung der Fall sein kann. Die freiwillige Abspaltung von Wasser aus dem Gel (Synaerese) wird wohl durch die Anwesenheit von Elektrolyten z. B. Natrium- oder Calciumformiat bewirkt.⁸⁾ Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Gußmasse bei Raumtemperatur erstarren zu lassen, was bei Abwesenheit von Beschleunigern und Verzögern meist nach 24 Stunden der Fall war, und die von der glatten Unterlage abgelösten Filme dann 24 Stunden bei 40—50° zu trocknen und schließlich bis zu 200 Stunden bei 60—70° zu härten.

Die Prüfung der fertigen Harzplatten bestand in der Bestimmung der Härte und der Untersuchung der Wasserbeständigkeit. Die Härte wurde durch Kugeldruck nach Brinell (Din 7701) ermittelt; es wurden Werte von 1517—1810 kg/qcm nach 10 Sekunden Belastung bzw. 1470—1790 kg/qcm nach 60 Sekunden Belastung für Harzplatten, die 200 Stunden lang gehärtet worden waren, festgestellt. — Bei der Untersuchung der Wasserbeständigkeit, die durch Einlegen der Harzplatten in Wasser bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurde, zeigte es sich, daß in Fällen, wo die Härtung noch nicht vollständig war, Gewichtszunahme oder gar Gewichtsabnahme auftrat. Bei manchen Proben erwies sich die Ober- und Unterseite als wesentlich beständiger als die Mittelschicht der Harzplatte. Dann drang das Wasser in den Mittelteil

⁸⁾ Vergl. F. Pollak u. R. Ripper, Chem. Ztg. 48, 569, 582 (1924) s. auch J. Scheiber, a. a. O. S. 355.

ein und weitete das Gefüge derart auf, daß dadurch auch die Oberfläche rissig wurde. Es mußten viele Proben, die sich bei der Härteprüfung als geeignet für den Verwendungszweck als „organisches Glas“ erwiesen hatten, wegen ihrer mangelhaften Wasserbeständigkeit zurückgewiesen werden. Viele der erwähnten Zusätze, die die Gußmasse leichtflüssiger machten, erwiesen sich als ungünstig, namentlich Alkohole. Nur wenn diese in so geringer Menge verwandt worden waren, daß sie mit der im Überschuß vorhandenen Acrylsäure unter Esterbildung reagieren konnten, waren sie zur Herstellung verhältnismäßig wasserbeständiger Harzplatten geeignet. So betrug bei einer unter Zusatz von Butylalkohol gefertigten Harzplatte die Wasseraufnahme bei 20° nach 24 Stunden 0,16%. Zum Vergleich zeigt ein nicht modifiziertes H.-F.-Harz bei 20° nach 24 Stunden eine Wasseraufnahme von 1,5%.⁹⁾ Plexiglas M 222 hat nach 24 Stunden bei 20° eine Gewichtszunahme von 0,17%. — Eine andere gut ausgehärtete Probe, zu deren Herstellung außer Acrylsäure noch Acrylsäureäthylester und Acrylsäurenitril verwandt worden waren, zeigte, nachdem sie 30 Tage lang der Witterung frei ausgesetzt war, darunter 22 Tage sehr regnerisch, keinerlei Veränderungen.

Weit weniger widerstandsfähig als die gehärteten Harzplatten gegenüber die Einwirkung von Wasser erwiesen sich die aus ihnen hergestellten Harzpulver. Bereits bei 20° nimmt beim Schütteln mit Wasser dieses saure Reaktion an; beim Kochen mit Wasser zerfällt der ganze Harzkomplex und geht schließlich klar in Lösung. Diese enthält Acrylsäure und Formaldehyd, während Kohlendioxyd abgespalten wird. Nach Zugabe von Phosphorsäure konnte die Acrylsäure aus der Lösung abdestilliert werden. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Mischharz deutlich sowohl von ausgehärtetem, reinem H.-F.-Harz als auch von einem Mischharz, zu dessen Herstellung Essigsäure an Stelle von Acrylsäure verwandt worden war. Beim reinen H.-F.-Harz reicht die geringe Säurekonzentration, wie sie bei dem angeführten Versuch mit dem Acrylsäure-Mischharz zur Anwendung kam, nicht aus, um den Harzkomplex in Lösung zu bringen; nur konzentrierte organische Säuren wie Eisessig¹⁰⁾ vermögen das Harz unter Abbau zu lösen. Beim Essigsäure-Mischharz gibt das ausgehärtete Harzpulver beim Schütteln bereits bei 20° den größten Teil der Essigsäure an Wasser ab; beim Kochen mit Wasser erfolgt dagegen keine klare Lösung, es bleibt vielmehr flockiges H.-F.-Harz ungelöst zurück.

⁹⁾ R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, I. Bd.

¹⁰⁾ Über die beim Kochen mit Eisessig gebildeten Abbauprodukte vergl. H. Scheibler, F. Trostler u. E. Scholz, Angew. Chemie 41, 1305 (1928).

Bereits oben ist darauf hingewiesen worden, daß Harzplatten, die unter Verwendung von Acrylsäure hergestellt worden waren, ganz andere Eigenschaften haben als solche, die Essigsäure oder Propionsäure enthalten. Die gesättigten Säuren erwiesen sich im Gegensatz zur Acrylsäure und ihren Homologen als nicht geeignet, Mischharze mit besonderen, vom Verhalten der Komponenten abweichenden Eigenschaften mit H.-F.-Harz zu bilden. Durch das Verhalten des Mischharz-Pulvers beim Kochen mit Wasser erscheint es als ausgeschlossen, daß dieses eine feste Lösung der beiden Komponenten: Polyacrylsäure und Poly-dimethylenharnstoff darstellt, denn bei der hydrolytischen Spaltung wurde neben den Zersetzungsprodukten des H.-F.-Harzes nur monomeres Acrylsäure, nie aber Polyacrylsäure erhalten. Wenn auch Stoffe wie z. B. Maleinsäureanhydrid in Mischpolymerisate eintreten können, so handelt es sich in dem vorliegenden Falle nicht um ein Mischpolymerisat aus Acrylsäure und Dimethylenharnstoff sondern um ein Mischpolykondensat (Heteromischkondensat) gebildet aus $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $\text{CO}(\text{N}-\text{CH}_2)_2-$ Resten (s. u.). Hierfür spricht, daß das gleiche Mischharz ebenfalls aus Acrylsäureester und H.-F.-Harz im Anfangsstadium der Kondensation hergestellt werden kann, wenn der für den Kondensationsvorgang erforderliche p_H -Wert durch Zugabe von Eisessig eingestellt wird. Harzplatten, die aus solchen Gußmassen gefertigt worden waren, erwiesen sich nach der Härtung als widerstandsfähiger gegenüber der Einwirkung von Wasser als die unter Verwendung von Acrylsäure hergestellten. — Wie erwähnt, ist es vorteilhaft, bei Verwendung von Acrylsäure auch noch deren Ester oder Acrylsäurenitril zuzusetzen, um ein Leichtflüssigmachen der Gußmasse zu bewirken.

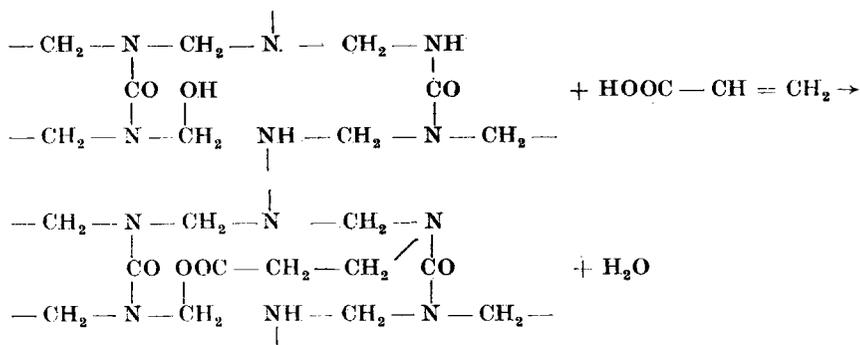
* * *

Das geschilderte Verhalten der Acrylsäure und ihrer Homologen gegenüber H.-F.-Harz findet eine Erklärung in der Annahme, daß die ungesättigten Säuren in besonderer Weise mit dem H. F.-Harz reagieren, die durch ihre Doppelbindung bedingt ist. Beim H.-F.-Harz im Anfangsstadium der Kondensation sind es die Oxymethylen- und die Imidgruppen, die als Angriffspunkte für die Umsetzung in Frage kommen. Beim ausgehärteten H.-F.-Harz wird unter der Einwirkung von Acrylsäure die Bindung zwischen CH_2 -Gruppen und N-Atomen aufgespalten, und es entsteht dann das gleiche Mischharz. — Im fertigen H.-F.-Harz von der analytischen Zusammensetzung des Dimethylenharnstoffs nimmt man nach C. Ellis¹¹⁾ ein wabenartig gebautes Polykondensationsprodukt an:

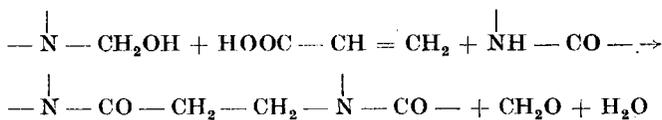
¹¹⁾ a. a. O. Bd. I, S. 585.

N-Atome, die aus verschiedenen Harnstoff-Molekülen stammen. eingebaut.

Die Bildung des Mischharzes beim Kochen von ausgehärtetem H-F.-Harz-Pulver mit überschüssiger Acrylsäure kann man sich durch die Annahme erklären, daß die Acrylsäure zunächst an den Lockerstellen, wo noch Oxymethylen- und Imidgruppen vorhanden sind, eingreift. Der Eintritt des — CO — CH₂ — CH₂-Restes in das Gefüge des H.-F.-Harzes braucht nicht zwischen benachbarten Oxymethylen- und Imidgruppen zu erfolgen, sondern dürfte sich hauptsächlich in der Weise abspielen, daß die Zwischenräume in dem wabenartig gebauten Molekülverband möglichst vollständig ausgefüllt werden:



Da beobachtet wurde, daß beim Lösen des H.-F.-Harzes in Acrylsäure und bei dem Härtungsvorgang stets Formaldehyd abgespalten wird, so kann nebenher auch folgender Reaktionsverlauf bei der Bildung des Mischkondensats eintreten:



Bei der hydrolytischen Spaltung des Mischharzes ist mit der Entstehung von β -Aminopropionsäure zu rechnen, die beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren leicht unter Bildung von Acrylsäure und Ammoniumsalz zerfällt. Da das ausgehärtete Mischharz in pulverförmigem Zustande beim Kochen mit Wasser mit saurer Reaktion in Lösung geht, so dürfte die Acrylsäure nicht nur im Harzmolekül fest gebunden sondern zum Teil auch angelagert vorliegen, also in gleicher Weise wie das bei der Essigsäure ausschließlich der Fall ist. Diese im Mischharz noch vorhandene, nur locker gebundene Acrylsäure verursacht wahrscheinlich hauptsächlich die nicht ausreichende Widerstandsfähigkeit des Mischharzes gegenüber der Einwirkung von Wasser.

Es galt also, die freien Carboxylgruppen im Mischharz auszuschalten. Zu diesem Zwecke wurden Alkohole und zwar besonders solche, deren Siedepunkte nicht wesentlich niedriger liegen als der Siedepunkt der Acrylsäure, z. B. Butylalkohol der Gußmasse zugesetzt, um während der Härtung eine möglichst vollständige Veresterung der überschüssigen Acrylsäure zu erreichen. Durch diesen Zusatz wird weiterhin die Gußmasse dünnflüssiger gemacht und ihr zu schnelles Erstarren verhindert. Die Zugabe von Alkoholen zur Acrylsäure bewirkt also dasselbe wie der Ersatz eines Teils der Acrylsäure durch ihre Ester (s. o.). Während des Härtungsvorganges verdunstet der Überschuß der zum Flüssigmachen benutzten Zusätze zusammen mit dem beim fortschreitenden Kondensationsprozeß des H.-F.-Harzes frei werdenden Wasser an der Oberfläche der Harzplatten.^{13) 14)}

Beschreibung der Versuche.

1. Versuche von Rudolf Zwörner.¹⁵⁾

Herstellung von Gußmassen.

Zur Kondensation von Harnstoff (1 Mol) mit überschüssigem Formaldehyd (2,4 Mol) wurde Formaldehyd-Lösung (Formalin, Schering) mit *n*-Natronlauge neutralisiert und dann noch überschüssige Lauge zugegeben.

6,0 g Harnstoff und 18 ccm 40-volumprozentige Formaldehyd-Lösung, die durch *n*-Natronlauge neutralisiert worden war (etwa 0,4 ccm erforderlich), wurden nach Zugabe von weiteren 1,0—1,5 ccm *n*-Natronlauge in einem Rundkolben unter Rückfluß 1½ Stunden in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck (15—20 mm) bei 40—50° bis zur Sirupkonsistenz, wobei außer Wasser der überschüssige Formaldehyd entfernt wurde, erwärmte man das so erhaltene, gelatinöse H.-F.-Harz zunächst auf 40° und vermischte dann mit 3,6—7,2 g Acrylsäure (0,5 Mol bis 1 Mol), die frisch destilliert oder mit Hydrochinon stabilisiert worden war, und weiteren Zusätzen. Dann wurde unter Erhöhung der Temperatur auf 60—70° so lange mit der Turbine gerührt, bis aus der anfänglichen Suspension eine klare Lösung geworden war.

¹³⁾ Die Acrylsäuremenge läßt sich noch wesentlich verringern, wenn es sich nicht um die Herstellung von 1—3 mm dicken Harzplatten sondern um die beim Lackanstrich üblichen dünnen Schichten handelt. Man kommt dann mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ Mol Acrylsäure auf 1 Mol Harnstoff aus. In diesem Falle werden außer der zur Veresterung der Acrylsäure erforderlichen Alkoholmenge noch Lösungsmittel und zwar in erster Linie gleichfalls Alkohole verwandt, die beim Trocknen des Lackanstrichs verdunsten. (Weitere Angaben werden später bekannt gegeben.)

¹⁴⁾ Über Mischkondensate aus H. F.-Harz und substituierten Acrylsäuren (Methacrylsäure und α -Chloracrylsäure), die gemeinsam mit Toni Berg (Diplomarbeit, Techn. Hochschule Berlin 1943) durchgeführt wurde, wird in einer folgenden Abhandlung berichtet.

¹⁵⁾ Vergl. Dissertation von Rudolf Zwörner, „Über Mischpolymerisate aus H.-F.-Harz und Acrylsäure“, Techn. Hochschule Berlin 1941. — Aus späteren Erfahrungen sich ergebende kleine Änderungen sind hier berücksichtigt worden.

Sofort nach Erreichen dieses Zustandes wurde in eine Gußform ausgegossen, die auf die Temperatur der Gußmasse angewärmt worden war. Als Gußformen dienten photographische Kopierrahmen mit eingelegten Glasplatten, deren Fugen mit Gips und Wasserglas gedichtet worden waren. Die so vorbereiteten Gußformen wurden im Trockenkasten bei 60—70° auf einer Sandunterlage mit der Wasserwage wagerecht ausgerichtet. Nach dem Guß wurde langsam auf 15—20° abgekühlt. Die Trocknungszeit, d. h. die Zeit, die verging, bis die gegossenen Platten von der Unterlage abgelöst werden konnten, war verschieden lang je nach der Zusammensetzung der Gußmasse. Die meisten Zusätze z. B. Alkohole und Ester wirkten verzögernd, während Mineralsäuren oder starke organische Säuren z. B. Chloressigsäure oder Peroxyde beschleunigend wirkten. Ohne verzögernde Zusätze war die Gußmasse meist nach 24 Stunden bei Raumtemperatur erstarrt, wenn noch nicht, so genügte kurzes Anwärmen auf 60° War die Masse so fest geworden, daß sie sich ohne einzureißen von der Glasunterlage ablösen ließ, so wurde sie mit einem scharfen Messer aus dem Rahmen herausgeschnitten und abgezogen. Die so erhaltenen, biegsamen Filme wurden an den Rändern in Metallrahmen eingespannt und bei 60° im Trockenschrank gehärtet. Die Dauer der Härtung betrug mehrere Tage (bis zu 200 Stunden). Die erhaltenen, völlig farblosen, durchsichtigen Harzplatten hatten bei den angewandten Mengen und den Abmessungen der Gußformen eine Schichtdicke von 1—3 mm.

Es wurde eine große Anzahl (etwa 100) Gußversuche ausgeführt. Die gewünschte Beschaffenheit der Harzplatten, klare Durchsichtigkeit und Härte, war in den meisten Fällen vorhanden, dagegen war ausreichende Wasserbeständigkeit vielfach nicht erzielt worden. Es traten dann Trübungen und Risse bei der Behandlung der Harzplatten mit Wasser auf.

Das H.-F.-Harz wurde wie beschrieben aus 6,0 g Harnstoff hergestellt, hierzu kamen bestimmte Mengen an Acrylsäure und weiteren Zusätzen. Die folgenden Versuche seien hier angeführt:

1. 5,4 g Acrylsäure
2. 5,1 g Acrylsäure, 0,3 g Zimtsäure, 0,4 g Epichlorhydrin
3. 5,1 g Acrylsäure, 0,4 g Salicylsäure, 0,4 g Epichlorhydrin
4. 5,1 g Acrylsäure, 0,3 g Phthalsäure, 0,4 g Epichlorhydrin
5. 5,1 g Acrylsäure, 0,1 g Toluolsulfosäure, 0,4 g Epichlorhydrin
6. 5,0 g Acrylsäure, 0,1 g Benzoylchlorid
7. 5,0 g Acrylsäure, 0,1 g konz. Schwefelsäure
(erstarrt sofort, nicht gießbar)
8. 5,0 g Acrylsäure, konz. Schwefelsäure (Spuren)
9. 5,0 g Acrylsäure, Phosphorpentoxyd (Spuren)
10. 5,0 g Acrylsäure, 0,1 g Phthalylchlorid
11. 5,2 g Acrylsäure, 0,2 g Acrylsäurementhylester
12. 5,0 g Acrylsäure, 0,4 g Acrylsäuremethylester
13. 4,6 g Acrylsäure, 0,8 g Acrylsäuremethylester
14. 4,3 g Acrylsäure, 1,1 g Acrylsäuremethylester
15. 4,1 g Acrylsäure, 1,3 g Acrylsäuremethylester
16. 3,9 g Acrylsäure, 1,5 g Acrylsäuremethylester
17. 4,3 g Acrylsäure, 1,1 g Crotonsäureäthylester
18. 4,3 g Acrylsäure, 1,1 g Styrol
19. 4,3 g Acrylsäure, 1,1 g Acrylsäurenitril

20. 4,3 g Acrylsäure, 1,1 g Methacrylsäuremethylester

21. 4,3 g Acrylsäure, 2,8 g Acrylsäureäthylester und 1,5 g Acrylsäurenitril.

Die ausgehärteten Harzplatten wurden auf Beständigkeit gegenüber Wasser durch 24stündige Einwirkung bei 20° geprüft. Gegenüber der alleinigen Verwendung von Acrylsäure als Zusatz (Versuch 1) verringerten die sauer reagierenden Stoffe (Versuche 2—10) die Wasserbeständigkeit. Bei Zugabe von Epichlorhydrin und von anderen Chlorhydrinen bekamen die in Wasser eingetauchten Teile der Harzplatten durchweg unzählige kleine Sprünge und Risse, trübten sich und wurden weich. In anderen Fällen traten nur Verbiegungen ein.

Günstig erwiesen sich die Versuche, bei denen neben Acrylsäure noch Ester oder Nitrile der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure zur Anwendung kamen (Versuche 11—20). Beim 24stündigen Eintauchen in Wasser bei 20° blieben diese Proben äußerlich unverändert.

Zu Versuch 21 ist folgendes zu bemerken: Bei der Zugabe des Esters und Nitrils trat bei 80° Trübung ein. Um diese zu beseitigen wurde bei 80° gerührt. Hierbei wurde die Masse klar; sie blieb beim Abkühlen bis auf 25° dünnflüssig und konnte bei dieser Temperatur gegossen werden. Nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der Harzfilm klar abgezogen. Nach der Härtung (24 Stdn bei 60°, dann 200 Stdn bei 70°) war die Harzplatte widerstandsfähig gegenüber Wasser bei 20° (Einwirkungsdauer 7 Tage). Eine andere Probe wurde 30 Tage der Witterung frei ausgesetzt, wobei die Probe um 45° geneigt aufgestellt wurde. Von den 30 Tagen waren 22 sehr regnerisch. Nachher wies die Harzplatte keinerlei Veränderungen auf; es traten weder Risse auf, noch konnten Verbiegungen oder Gestaltänderungen festgestellt werden.

Die einzelnen Harzplatten wiesen Unterschiede in der Härte auf. Epichlorhydrin und andere Chlorhydrine haben ein gutes Lösungsvermögen für H.-F.-Harz und verlangsamen das Erstarren der Gußmassen; sie verringern aber die Härte erheblich. Der Zusatz von Acrylsäuremethylester wirkt sich nicht nur in Bezug auf die Wasserbeständigkeit sondern auch auf die Härte günstig aus (Versuche 11—16). Im Vergleich mit Versuch 1 (Verwendung von Acrylsäure ohne weitere Zusätze) hatten diese Proben bei gleicher Härtungsdauer eine größere Härte. Sie blieben im Aussehen unverändert und hielten nach dem Aushärten bei 70° (200 Stdn) Temperaturen bis zu 130° aus ohne sich zu verfärben.

Die Bestimmung der Härte durch Kugeldruck nach Brinell (Din 7701) gab die folgenden Werte:¹⁶⁾

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 11	1562	1517	91 Stdn bei 80°
Versuch 12	1208	1150	91 Stdn bei 80°
Versuch 14	1562	1500	91 Stdn bei 80°

Diese Proben wurden dann 24 Stdn in Wasser von 20° eingestellt und dann sofort nochmals die Härte bestimmt.

¹⁶⁾ Wir sprechen Herrn Prof. Dr. Ing. P. Riebensahm unseren Dank aus für die Erlaubnis die Härtebestimmungen in dem von ihm geleiteten Institut für mechanische Technologie und Werkstoffprüfung der Technischen Hochschule Berlin ausführen zu dürfen.

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 11	935	890	91 Stdn bei 80°
Versuch 12*)	321	286	91 Stdn bei 80°
Versuch 14	1100	1055	91 Stdn bei 80°

Die mit Wasser behandelten Proben wurden dann 3 Tage bei 20° aufbewahrt und dann wieder die Härte bestimmt.

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 11	1040	1013	91 Stdn bei 80°
Versuch 12*)	620	560	91 Stdn bei 80°
Versuch 14	1315	1260	91 Stdn bei 80°
Versuch 11	1750	1720	200 Stdn bei 80°
Versuch 12	1517	1470	200 Stdn bei 80°
Versuch 14	1810	1790	200 Stdn bei 80°

Die 200 Stdn bei 80° gehärteten Proben wurden dann 24 Stdn lang in Wasser von 20° eingestellt und sofort nochmals die Härte bestimmt.

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 11	1680	1640	200 Stdn bei 80°
Versuch 12	1580	1548	200 Stdn bei 80°
Versuch 14	1630	1593	200 Stdn bei 80°

Nach 2 Tgn bei 20°.

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 11	1750	1723	200 Stdn bei 80°
Versuch 12	1358	1308	200 Stdn bei 80°
Versuch 14	1750	1723	200 Stdn bei 80°

Ferner wurde noch die Härte bestimmt bei den folgenden Versuchen.

	Härte in kg/qcm		Härtung
	nach 10 Sek.	nach 60 Sek.	
Versuch 17	1410	1369	200 Stdn bei 80°
Versuch 18	1593	1550	200 Stdn bei 80°
Versuch 19	1310	1280	200 Stdn bei 80°
Versuch 20	1480	1450	200 Stdn bei 80°

*) Hier wurde die Belastung von 25 kg/qcm nicht ausgehalten; es wurde daher mit 10 kg/qcm gearbeitet.

2. Versuche von Hans-Joachim Koslowski.¹⁷⁾

Es wurden etwa 60 Harzplatten hergestellt und hierbei der Einfluß der Zusätze zur Acrylsäure weiter studiert. Zur Verwendung kam wieder das aus 6 g Harnstoff, 18 cem Formalin und 1,5 cem *n*-Natronlauge bereitete H.-F.-Harz (Anfangsstadium der Kondensation). Von Acrylsäure und weiteren Zusätzen wurden bestimmte Mengen verwandt. Die folgenden Versuche seien hier angeführt.

1. 4,5 g Acrylsäure, 1,3 g Acrylsäureäthylester, 3,0 g Acrylsäurenitril und 0,13 g Benzoylperoxyd.

2. 4,5 g Acrylsäure, 1,8 g Acrylsäureäthylester, 3,0 g Acrylsäurenitril und Benzoylperoxyd (Spur).

3. 4,0 g Acrylsäure, 2,8 g Acrylsäureäthylester, 1,0 g Maleinsäuremonoäthylester und Benzoylperoxyd (Spur).

4. 4,0 g Acrylsäure, 2,8 g Acrylsäureäthylester, 1,0 g Maleinsäuremonomethylester und Benzoylperoxyd (Spur).

5. 4,0 g Acrylsäure, 2,0 g Acrylsäureäthylester, 1,0 g Acrylsäuremethylester und Benzoylperoxyd (Spur).

6. 4,0 g Acrylsäure, 3,0 g Acrylsäuremethylester und Benzoylperoxyd (Spur). Die folgenden Versuche wurden mit einem etwas größeren Ansatz ausgeführt: 10 g Harnstoff, 30 cem Formalin und 2—3 cem *n*-Natronlauge.

7. 8,0 g Acrylsäure 5,0 g Acrylsäureäthylester und Benzoylperoxyd (Spur).

8. 8,0 g Acrylsäure, 5,0 g Acrylsäuremethylester, 1,0 g Acrylsäurenitril und Benzoylperoxyd (Spur).

9. 8,0 g Acrylsäure, 5,0 g Methacrylsäureäthylester und Benzoylperoxyd (Spur).

10. 10,0 g Methacrylsäure, 5,0 g Methacrylsäuremethylester und Benzoylperoxyd (Spur).

11. 10,0 g Methacrylsäure, 3,0 g Methacrylsäuremethylester, 3,0 g Methacrylsäureäthylester und Benzoylperoxyd (Spur).

12. 10,0 g Methacrylsäure, 3,0 g Methacrylsäuremethylester, 2,0 g Acrylsäuremethylester und Benzoylperoxyd (Spur).

13. 4,0 g Acrylsäure, 3,5 g Acrylsäuremethylester, 5,0 g Amylalkohol, 5,0 g Äthylalkohol und 0,2 g konz. Schwefelsäure.

14. 4,0 g Acrylsäure, 4,0 g Acrylsäuremethylester, 4,8 g Amylalkohol und 0,2 g konz. Schwefelsäure.

15. 5,0 g Acrylsäure, 10,0 g Amylalkohol.

16. 4,0 g Acrylsäure, 3,5 g Acrylsäuremethylester, 10,0 g Amylalkohol, 5,0 g Äthylalkohol und 0,4 g konz. Schwefelsäure.

17. 5,0 g Acrylsäure, 10,0 g Butylalkohol und 0,4 g konz. Schwefelsäure.

18. 4,0 g Acrylsäure, 3,5 g Acrylsäuremethylester, 1,6 g Maleinsäureanhydrid, 2,0 g Butylalkohol und 0,2 g konz. Schwefelsäure.

19. 4,0 g Acrylsäure, 5,0 g Acrylsäuremethylester und 3,5 g Butylalkohol.

20. 5,0 g Acrylsäure, 5,0 g Acrylsäuremethylester und 5,0 g Butylalkohol.

21. 11,0 g Acrylsäure, 5,0 g Maleinsäuredibutylester und 5,0 g Butylalkohol.

22. 9,0 g Acrylsäure, 2,0 g Maleinsäuredibutylester und 5,0 g Butylalkohol.

23. 4,0 g Acrylsäure, 3,5 g Acrylsäuremethylester, 1,0 g Maleinsäuredibutylester, 3,5 g Butylalkohol und 0,1 g konz. Schwefelsäure.

¹⁷⁾ Diplomarbeit, Techn. Hochschule Berlin, 1942.

Die für die Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd erforderliche alkalische Reaktion läßt sich vorteilhaft statt durch einen geringen Überschuß an Natronlauge dadurch erreichen, daß man die Kondensation unter Zugabe von Calciumcarbonat durchführt. Dieses reagiert mit der in der Formaldehyd-Lösung enthaltenen freien Ameisensäure unter Bildung von Calciumformiat, das der wäßriger Lösung durch hydrolytische Spaltung schwach alkalische Reaktion erteilt. Der nach Sörensen durch Indikatoren bestimmte p_H -Wert beträgt 8,1. — Es wurde folgendermaßen verfahren: 10 g Harnstoff, 30 ccm Formalin und 5 g gefälltes Calciumcarbonat wurden eine Stunde lang unter Rückfluß zum gelinden Sieden gebracht. Eine deutliche Kohlendioxydentwicklung war hierbei zu beobachten. Dann wurde die Lösung einige Stunden aufbewahrt, bis sich das überschüssige Calciumcarbonat abgesetzt hatte, und durch ein mit Tierkohle bedecktes Filter abgesaugt. Die völlig klare Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und ergab dann das gelatinöse H.-F.-Harz im Anfangsstadium der Kondensation, wie es für die Bildung der Mischkondensate mit Acrylsäure und den anderen Zusätzen geeignet ist.

Nach mehreren Versuchen erwies sich die folgende Zusammensetzung der Gußmasse als gut geeignet, um brauchbare Harzplatten herzustellen:

24. H.-F.-Harz aus 10 g Harnstoff und 30 ccm Formalin (s. o.), 4,0 g Acrylsäure und 3,3 g Butylalkohol.

Zu den angeführten Versuchen ist noch im einzelnen folgendes zu bemerken:

Zu 1. 0,13 g Benzoylperoxyd wurden in 1,5 g Acrylsäureäthylester unter gelindem Erwärmen gelöst und der Gußmasse zugesetzt. Es trat zunächst noch keine die Polymerisation bzw. Kondensation beschleunigende Wirkung ein; erst beim Erwärmen der Gußmasse erfolgte schnelle Härtung.

Zu 2. Der abgezogene Film zeigte Trübungen, die aber während der Härtung verschwanden.

Zu 3. und 4. Durch die Zugabe von Maleinsäuremonomethylester wurde die Zähigkeit herabgemindert; die Harzplatten waren leicht brüchig und nach der Härtung gelb gefärbt. Diese Eigenschaften zeigten auch andere mit Maleinsäure-Zusätzen hergestellte Harze.

Zu 5. Es dauerte etwa 10 Minuten, bis die Gußmasse nach Zugabe von Acrylsäuremethyl- und äthylester im Verhältnis 1 : 2 klar durchsichtig geworden war.

Zu 6. bis 11. Bei diesen Versuchen wurde neben Acrylsäure und ihren Estern auch Metacrylsäure und ihre Ester verwandt. Das als Beschleuniger in Spuren zugesetzte Benzoylperoxyd wurde in Chloroform gelöst zugegeben. — Die Acrylsäure bei Versuch 6. war frisch destilliert worden, während sie bei den sonstigen Versuchen durch Zusatz von Hydrochinon stabilisiert worden war. Ein Unterschied in der Schnelligkeit des Erhärtens der Harzplatten war nicht festzustellen. — In Analogie zu Metall-Legierungen wurde versucht, durch eine Vielzahl von Komponenten die Eigenschaften des Harzes zu verbessern. — Alle Versuche verliefen glatt und lieferten brauchbare Harzplatten.

Zu 12. Durch Zugabe von Äthylalkohol oder eines Gemisches von Äthylalkohol und einem höher siedenden Alkohol (Butylalkohol oder Amylalkohol) wurde versucht, das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser durch Verdunstung zu entfernen und den im restlichen Anteil verbliebenen Alkohol zur Veresterung der Acrylsäure zu benutzen. Auf diese Weise sollten freie Carboxylgruppen in dem gehärteten Harz nach Möglichkeit ausgeschaltet werden, da diese die Wasserempfind-

lichkeit des Harzes erhöhen. Die Komponenten: Harnstoff, Formalin, *n*-Natronlauge, Äthylalkohol und Amylalkohol (bzw. Butylalkohol) wurden 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, darauf durch Destillation unter vermindertem Druck Wasser, Äthylalkohol und ein Teil des höher siedenden Alkohols entfernt und die verbleibende Suspension von H.-F.-Harz in Amylalkohol (Butylalkohol) mit Acrylsäure und den Esterzusätzen sowie den angegebenen Mengen von konz. Schwefelsäure versetzt. Der Guß erfolgte erst nachdem das Gemisch klar geworden war.

Zu 15. Die Gußmasse wurde beim Ausgießen trübe, die Trübung verschwand aber während der Härtung. Hierbei nimmt das ursprünglich hydrophile Harz ein hydrophobes Verhalten an; das frei werdende Wasser wird zur Oberfläche gedrängt, wo es verdunsten kann. Bei dem Versuch war während der Trocknung bei 60° eine deutliche Flüssigkeitsschicht auf der Oberfläche der Harzplatte wahrzunehmen.

Zu 17. Es wurde z. B. 4 g Butylalkohol abdestilliert und der Rest: 6,0 g Butylalkohol mit 5,0 g Acrylsäure und 0,4 g konz. Schwefelsäure verestert. Die Gußmasse ließ sich leicht härten.

Zu 20. Es fand langsames Erhärten statt (60 Stunden bei Raumtemperatur) weil kein Kondensationsmittel (Schwefelsäure) zugesetzt worden war: Nach anschließendem kurzem Erwärmen (2 bis 3 Stunden auf 60°) ließ sich das Harz von der Unterlage ablösen. Das Harz war sehr zäh und fest.

Wasserbeständigkeitsprüfung der Harzplatten.

Bei der Prüfung der gehärteten Harzplatten auf Wasserbeständigkeit, die durch Eintauchen in Wasser von 20° vorgenommen wurde, stellte sich heraus, daß die Härtung in manchen Fällen unvollständig war. Dann erwiesen sich die Oberflächen der Harzplatten als widerstandsfähiger als die Mittelschicht, so daß das Wasser in diese eindringen konnte. Infolgedessen weitete sich das Gefüge des Harzes derart auf, daß auch die Oberfläche rissig wurde. Um die Widerstandsfähigkeit der Außenseiten der Gußharzstücke zu prüfen, wurden sie an den Rändern mit einer Piceinschicht versehen und dann in Wasser eingestellt. Nach bestimmten Zeitabständen wurden die im Exsiccator getrockneten Harzplatten gewogen und von neuem der Wassereinwirkung ausgesetzt.

Gepprüft wurden einige bei den oben beschriebenen Gußversuchen hergestellte Harzplatten, die nach 400stündigem Verweilen in Wasser von 20° folgende Verluste erlitten:

13. — 0,95%.

23. — (mit Zusatz von Maleinsäuredibutylester) 10%.

Bei 13. war an der Oberfläche dünne Haarrißbildung festzustellen. Bei 23. war die Gußplatte aufgespalten und zeigte muscheligen Bruch.

8. Verlor beim Eintauchen in Wasser von 20° nach 3 Tagen 0,39%, nach 4 Tagen 0,42% und nach 10 Tagen 5,20%. Dann trat Rißbildung und Zerfall der Harzplatte ein, so daß eine genaue Wägung nicht mehr möglich war.

Bei anderen Harzplatten wurde nach dem Eintauchen in Wasser eine Gewichtszunahme festgestellt. Diese betrug z. B. bei 3. nach 2 Tagen 1,48% und nach 5 Tagen 4,2%.

Die beim Eintauchen in Wasser festgestellte Gewichtsabnahme der Harzplatten erklärt sich dadurch, daß ein Teil der Acrylsäure sich während der Härtung nicht mit dem H.-F.-Harz kondensiert und auch nicht mit einem zugesetzten Alko-

hol verestert hatte. Die Acrylsäure ging dann während des Eintauchens in die wäßrige Lösung über, wie das auch durch deren saure Reaktion festgestellt wurde. — Einige Harzplatten erlitten bereits in den ersten Tagen eine starke Gewichtsabnahme, andere leisteten der Wasseraufnahme gegenüber zunächst einen großen Widerstand, so daß die Gewichtsverluste nur unbedeutend waren. Trotzdem wurden die Harzplatten dann, nachdem die Wassereinwirkung einmal eingesetzt hatte, um so schneller zersört.

Gewichtszunahme beim Eintauchen in Wasser wurde bisweilen bei Harzplatten festgestellt, ädie sich als verhältnismäßig widerstandsfähig gegenüber der Wassereinwirkung erwiesen. Das aufgenommene Wasser läßt sich durch nochmaliges Trocknen leicht entfernen. Dies gilt für den Versuch 24., bei dem die Harzplatte neben H.-F.-Harz und Acrylsäure nur einen Zusatz von Butylalkohol ohne ein Kondensationsmittel erhalten hatte. Hier betrug die Wasseraufnahme nach 24 Stunden 0,16% und nach 3 Tagen 0,48%, um dann konstant zu bleiben.

Zum Vergleich sei erwähnt, daß die Wasseraufnahme für ein nicht modifiziertes Carbamidharz in 24 Stunden bei 20° 1,5% und bei Plexiglas 0,17% beträgt.

Bei der Ausführung der Untersuchungen erfreuten wir uns der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Reichsamts für Wirtschaftsausbau, denen wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Die Reaktionsfähigkeit nativer Cellulosen in Abhängigkeit von den Carboxylgruppen

A. Marschall u. H. Stauch

(Eingegangen am 8. Mai 1944)

Spinnstofffabrik Zehlendorf im Deutschen Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H., Berlin-Zehlendorf

Man ist sich heute bei der Kennzeichnung von nativen Cellulosen in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit darüber klar, daß die bisher üblichen analytischen Daten allein keinen genügenden Anhaltspunkt geben. Es müssen also physikalische, physikalisch-chemische sowie rein chemische Zustände¹⁾ noch in Betracht gezogen werden, die weitgehenden Einfluß auf die Reaktionsweise der Cellulose haben.

Es ist schon lange bekannt, daß im Cellulose-Molekül, wenn oft auch vor wenige, doch stets Carboxylgruppen vorkommen [siehe die Arbeiten nun E. Schmidt und Mitarbeiter,²⁾ H. Staudinger und E. Huse-

¹⁾ Die sogenannte biologische Struktur sei hier miteinbezogen.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2037 (1934); **68**, 542 (1935); **70**, 2345 (1937); Cellulose-Chemie **13**, 129 (1932).