

3996-30/301 et al.

60

IRA-Bericht Nr. 15/1941

**Über die chemische Zusammensetzung
von Veltal und die Verträge bei der
Veltalisierung.**

II. Teil

Autor: Harry Burmeister

Datum: 30.9.1941

Inhalt

Unsere frühere Beobachtung, nach der man Voltale durch Lösen in Methyl-äthyl-Keton und Abkühlen auf 0°C in einen Gel- und Harzanteil zerlegen kann, wurde durch eine Fraktionier-Fällungsmethode in einem Temperaturbereich von $+30^{\circ}$ bis -60°C ausgebaut. Dabei ergab sich:

- 1.) Durch die fraktionierende Fällung kann man sowohl die Harzanteile noch in einzelne Komponenten trennen, als auch die Gelanteile noch weiterhin erneut in Harz und Gel zerlegen.
- 2.) Dadurch ist es möglich, den Einfluss des Ausgangsmaterials und die Arbeitsweise während der Voltalisierung spezifisch zu charakterisieren und den Voltalisierungsvorgang deutlicher zu kennzeichnen.
- 3.) Als besonders geeignet erwies sich hierzu zunächst die Verseifungszahl der ketonunlöslichen Harzanteile.

A. Einleitung

In einem früheren Bericht (ZEA-Bericht Nr.10) haben wir gezeigt, dass es möglich ist, Voltol durch selektive Lösungsmittel in einzelne Komponenten zu zerlegen, um dadurch einen Einblick in seine chemische Zusammensetzung und in die Voltolisierung zu bekommen. Von vielen Lösungsmitteln war Methyläthyl-Keton am geeignetsten, um Voltol in gut reproduzierbarer Weise in einen Öl- und Harzanteil zu zerlegen. Dabei hat es sich ergeben, dass Endvoltol aus Öl und Harz und gummiartigen Verbindungen besteht, die in einem kolloid dispersem System vorliegen. Wir konnten ferner zeigen, dass sowohl die Mineralölkompente, als auch das Rüböl bei der Bildung der harzartigen Substanzen mitwirken und dass letztere bezüglich der "Ergiebigkeit" die Hauptrolle spielen.

Wir hatten schon in unserem früheren Bericht darauf hingewiesen, dass unsere frühere Arbeitsmethode, bei der wir das Voltol in der 10 fachen Menge Methyl-Äthyl-Keton lösten, das Gemisch bei 0° über Nacht abkühlten und das als Bodenschicht sich abscheidende sähflüssige Öl oder Harz abtrennten, keine quantitative Erfassung aller wirklich vorhandenen Harse gestattet, sondern nur als eine für unsere Arbeitsweise sutreffende Wertsahl zu bewerten ist. In Fortführung unserer weiteren Untersuchungsarbeiten zeigte es sich erforderlich, unsere frühere Methode weiter auszubauen, insbesondere wenn es sich darum handelt, Harse aus Voltolisierungsprodukten verschiedener Arbeitsweise und Herkunft zu isolieren. Zu diesem Zwecke haben wir unsere frühere "Keton 0°-Methode" zu einer "Keton-Fraktioniermethode" umgebaut.

Im nachfolgenden zeigen wir, dass man nach dieser Methode nicht nur die Harsfraction selbst, sondern auch die früher ketonunlöslichen Öle noch weitgehend in einzelne Komponenten zerlegen kann.

B. Ausgangsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die neue Keton-Fraktioniermethode verwendeten wir unter der Bezeichnung:

- 1) Endvoltol, ein im Betrieb hergestelltes normales Endvoltol (Kompositions-Nr. 29659, hergestellt nach dem "Zusatzverfahren", zunächst $\frac{1}{3}$ Rüböl auf 8/100 voltolisiert, dann stufenweise Mineralöl zugesetzt und das Gemisch auf eine Viskosität von 25/100 weiter voltolisiert).
- 2) Halbvoltol, reines Rüböl, auf eine Viskosität von 9 E°/100 voltolisiert (Versuchscharge Wfr. 101487)
- 3) Einsatzendvoltol, (Versuchscharge Wfr., ein Gemisch von $\frac{1}{3}$ Rüböl plus $\frac{2}{3}$ Mineralöl, gemeinsam auf eine Viskosität von 25/100 voltolisiert).

C. Arbeitsweise

250 g Ausgangsmaterial werden in der 10 fachen Menge Methyl-Äthyl-Keton bei ca. 40° gelöst. Man lässt dann über Nacht auf Zimmertemperatur abkühlen und trennt von dem sich bildenden Bodensatz ab. Die überstehende Flüssigkeit wird über Nacht auf -10° abgekühlt und der Bodensatz erneut abgetrennt. Man wiederholt diese Trennungsmethode noch bei -20, -30 bis -60°. In der bei -60° schliesslich verbleibenden Lösung wird nach Abdampfen des Lösungsmittels das "Ketonunlösliche" bestimmt.

Versuchsteil

D. Fraktionierte Trennung von:

1. Endvoltol

Unterwirft man Endvoltol einer fraktionierten Trennung, so erhält man die in nachfolgender Zahlentafel 1 zusammengestellten Mengen an ketonunlöslichen Harzen.

Zahlentafel 1

Fraktionierte Fällung ketonunlöslicher Harzanteile. (angewandt 250 g Ausgangsmaterial, gelöst in der 10 fachen Menge Methyl-Äthyl-Keton.)

Kühltemperatur c°	Ketonunlösliches (berechnet auf Aus- gangsmaterial)
+20	7,8
+10	3,4
± 0	0,8
-10	8,6
-20	7,2
-30	11,3
-40	10,5
-50	10,5
-60	8,6
Lösliches	31,3

In der Zahlentafel 2 (Anlage 1) sind die bei den einzelnen Temperaturen ausfallenden ketonunlöslichen Anteile zusammengestellt und durch verschiedene Kennzahlen charakterisiert. Wie die Zusammenstellung zeigt, erhält man ketonunlösliche Produkte der verschiedensten Konsistenz, die wir zwischen gummiartig, vaselineartig, fließend und flüssig unterschieden haben. Die Produkte sind, wie eine weitere Spalte der Tabelle zeigt, verschieden gefärbt, von rötlich-braun bis herunter nach gelb. Sofern es möglich war, haben wir auch deren Molekulargewicht bestimmt. Da die Molekulargewichts-Bestimmung solcher hochmolekularen Produkte ausserordentlich schwierig ist, und die Bestimmungsmethodik noch eingehenden Studiums bedarf, bitten wir die Werte nicht als absolut, sondern lediglich als Tendenzwerte anzusehen.

Es ist nun ausserordentlich schwierig, die ketonunlöslichen Anteile zwischen harzartig und nicht harzartig zu unterscheiden. Legt man für "Harz" als Definition die Eigenschaft Fäden zu ziehen zugrunde, beobachtet man bei 0° eine gewisse

Grenze. Bei Temperatur unter 0° werden die Abscheidungen vaselineartig und später schliesslich gut fliessend. Selbstverständlich kann jedoch diese Definition keinerlei Anspruch auf einen scharf umgrenzten Begriff "Hars" machen, hierüber kann nur eine chemische Konstitutionsermittlung entscheiden, womit wir beschäftigt sind.

Eine schärfere Charakterisierung gibt die Verseifungszahl, die bis zu einer Abkühlungstemperatur von -30° noch recht hoch ist und einen starken Rübölartigen Charakter des Bodensatzes anzeigt. Bei noch tieferen Temperaturen geht die Verseifungszahl stark zurück, so dass die Abscheidungen einen mehr mineralölartigen Charakter aufweisen. Zahlenmässig ausgedrückt, weisen demnach von den bis -60° abscheidbaren ca. 69 % ketonunlöslichen Anteilen rund 40 % Rübölcharakter auf.

Die Jodzahlen zeigen einen stetigen Abfall mit steigender Kühltemperatur, was ebenfalls auf einen allmählichen Übergang vom Rüböl zum Mineralöl-Charakter hinweist.

Das nach Abkühlen auf -60° verbleibende ketonlösliche Öl hatte eine Viskosität von $14,1 E^{\circ}/50$, $2,14 E^{\circ}/100$ und einen Viskositätsindex von 22.

b) Halbvoltol

Dieselben Untersuchungen haben wir mit Halbvoltol durchgeführt. Die ausgefällten Mengen an ketonunlöslichen Ölen enthält die nachfolgende

Zahlentafel 3

Fraktionierte Fällung ketonunlöslicher Anteile. (angewandt 250 g Ausgangsmaterial, gelöst in der 10 fachen Menge Methyl-Äthyl-Keton)

Kühltemperatur	(Ketonunlösliches berechnet für 100 g Ausgangsmaterial %)
± 0	Spuren
-10	17
-20	14
-30	17,8
-40	12,8
-50	17,3
-60	10,0
Lösliches	11,3

Auch hier zeigte es sich, dass die Gesamt-Harzmenge nach Methode A. grösser ist. Es wirken also auch hier die ketonunlöslichen Harzanteile aufeinander ausfällend.

In der Zahlentafel 4 (Anlage 2) sind die bei den einzelnen Temperaturen ausfallenden ketonunlöslichen Anteile durch Kennzahlen charakterisiert. Bei Halbvoltol werden keine gummiartigen sondern mehr vaselinartig weiche, ketonunlöslichen Produkte ausgefällt, die mit steigender Kühltemperatur in einen fließbaren Zustand übergehen. Im Gegensatz zu Endvoltol bleibt jedoch auf der ganzen Linie - durch die Verseifungszahl ausgedrückt - der Rüböl-Charakter erhalten. Zum Unterschied von Endvoltol erhält man bei Halbvoltol bei Abkühlung auf -0° nur Spuren ketonunlöslicher Anteile, eine Ausfällung solcher Stoffe beginnt erst im Temperaturbereich unter 0° .

c) Einsatzendvoltol

Bei Einsatzendvoltol haben wir uns darauf beschränkt, die fraktionierte Fällung nur bis -30° durchzuführen. Wie die Zahlentafel 5 der Anlage 3 zeigt, ist beim Einsatzendvoltol die Gesamt-Harzmenge grösser, auch zeigen dieselben sähe und gummiartige Struktur wie beim Endvoltol.

Ein grundsätzlicher Unterschied besteht jedoch in der Verseifungszahl, die wesentlich niedriger liegt (ca.79) als beim Endvoltol (ca.135). Aus dem Vergleich der Verseifungszahlen zwischen Endvoltol, Halbvoltol und Einsatzendvoltol kann man sich folgendes Bild auf die Vorgänge bei der Voltolisierung machen:

Wird wie beim Endvoltol zunächst der Rübölanteil auf eine Viskosität von 8/100 vorvoltolisiert und dann erst das Mineralöl (2/3) sukzessive zugesetzt, behalten die ketonunlöslichen Harze, in der Verseifungszahl ausgedrückt, ihren Rübölcharakter, d.h. das Mineralöl wird nicht mehr in das bereits vorvoltolisierte Rüböl stark einpolymerisiert. Anders ist es dagegen beim Einsatzendvoltol, bei dem Rüböl und Mineralöl

von vornherein gemeinschaftlich der Voltolisierung unterworfen wird. Hier reagieren die beiden Komponenten während der Einwirkung der Glimentladungen stark gegenseitig miteinander und scheinbar hauptsächlich an der verseifbaren Gruppe des Rüböls. Die ketonunlöslichen Harze zeigen infolgedessen einen weit schwächeren Rübölcharakter.

Unterwirft man, wie beim Halbvoltol, Rüböl einer Voltolisierung, dann bleibt der Rübölcharakter, gesehen an der Verseifungszahl, weitgehend erhalten, d.h. die Voltolisierungspolymerisation spielt sich unter Erhaltung der verseifbaren Gruppen ab.

Zusammenfassend ergeben obige Ausführungen, dass man durch die Keton-Fraktioniermethode noch einen weiteren Einblick in die sich bei der Voltolisierung abspielenden Vorgänge erhält, der sich noch erweitern lassen wird, wenn es gelingt, die ketonunlöslichen Anteile noch treffender zu charakterisieren.

SARLERTAPEL

Kernsahlen der ketonunlöslichen Harz-Fractionen aus Zusatz-Endvolutol auf Basis Reibrock 29 652 (Betriebscharge W.r.)

Fraktion von	Gew. % Ausbeute berechnet auf Einwege Endvolutol	nd/20	V.Z.	J.Z. (Harz)	Kubol-gehalt in % berechn. auf net aus V.Z.	Fließspkt.	Molgew.	Farbe	Konsistenz
Endvolutol 29 652		1,4970	57,2	37,0	33,5	-	685	-	-
+30° bis +20°	7,8	1,4913	135,0 ^{†)}	-	79	-	-	rötlich gelb-braun rötlich,	gummiartig, sehr zähne fließend, fadenziehend,
+20° " +10°	3,4	1,4893	130,0	-	77	-	-	gelb	vaselinartig
+10° " +0°	0,8	1,4943	152,9	55,0	90	-	-	gelb	vaselinartig
+0° " -10°	8,6	1,4952	130,0	47,3	77	38,5	2109	gelb	vaselinartig
-10° " -20°	7,2	1,4882	133,4	42,5	78	29,7	1786	gelb	vaselinartig
-20° " -30°	11,3	1,4853	109,0	44,6	64	-	1224	gelblich	zähflüssig fließend
-30° " -40°	10,5	1,4850	79,4	34,3	46	-	855	gelblich, rötlich	fließend
-40° " -50°	10,5	1,4860	31,2	22,3	18	-	552	hellgelb, rötlich	flüssig
-50° " -60°	8,6	1,4860	31,6	21,6	18	-	516	gelb	flüssig
Ketonlösliches Öl	31,3	1,5171	13,2	33,0	7,6	-	419	rötlich, gelb	flüssig

†) Bei der Verseifung sind Spuren von Harz ungelöst geblieben.

E/50 14,1
E/100 2,14
V.Z. 22

Z A H L E N T A F E L 4

Kennzahlen der ketonunlöslichen Horn-Fractionen aus Halbvolltol 9,1 E/100
(Versuchsschmelze N F I . 101 487)

Fraktion von	Gew. % Ausbeute be- rechnet auf Halbvolltol- Einwaage	nd/20	N.Z.	Molgew.	V.Z.	J.Z.	Farbe	Konsistenz
Halbvolltol 9,1 E/100	-	1,4790	2,40	1628	163,8	74,8	-	-
-10° bis -10°	17,0	1,4843	1,60	-	165,3	70,3	honiggelb	vaselinartig, weich
-10° " -20°	14,0	1,4820	1,57	-	164,6	-	honiggelb	dickflüssig
-20° " -30°	17,75	1,4794	2,08	2293	164,6	-	hellgelb	flüssig
-30° " -40°	12,75	1,4781	2,02	1900	166,7	-	hellgelb	flüssig
-40° " -50°	17,25	1,4768	2,01	1433	167,1	-	hellgelb	flüssig
-50° " -60°	10,00	1,4755	3,22	1416	167,8	76,3	zitronengelb	flüssig
Ketonlösliches Gel	11,25	1,4840	13,80	724	134,5	80,2	hellbraun-rot	flüssig

Z A H L E N T A F E L L E

Kennzahlen der ketonunlöslichen Harz-Fraktionen von Eilnats-Endvolut (Versuchscharge Wfr. 101371 u. 101368)

M u s t e r	Gew. % Ausbeute be- rechnet auf Einwage:	Konsistenz:	Viskosität: mPa·s 50 °C	V. I.	nd/20:	N. Z.:	V. Z.:	Sublgehalt % berechnet aus V. Z.:
Wfr. 101 371 Endvolut 25,6 E/100	-	dick, säh- flüssig	25,6	-	1,5050	0,60	49,9	29,3
Harz ± 0°C	41,4	weich, etwas fadensiehend	-	-	1,5060	1,34	74,1	43,5
Ketonlösliches Oel unter 0°C	58,6	dickflüssig	38,1	100	1,5042	1,00	37,1	21,8
Harz -20°C	12,3	wachsartig, weich, wenig fadensiehend	-	-	1,5074	1,05	79,3	46,5
Harz -30°C	4,6	fast fließend	-	-	1,4977	2,50	53,7	31,0
Ketonlösliches Oel unter -30°C	40,2	flüssig	21,3	85	1,5066	1,28	15,9	9,3
Wfr. 101 368 Endvolut 18 E/100	-	dickflüssig	18,0	-	1,5046	0,62	52,8	31,0
Harz ± 0°C	35,8	weich, etwas faden- siehend	-	-	1,5071	1,17	81,7	48,0
Ketonlösliches Oel unter 0°C	64,2	flüssig	36,0	98	1,5037	0,78	35,0	20,6
Harz -20°C	20,4	vaselineartig, nicht fadensiehend	-	-	1,5039	1,07	82,6	48,0
Harz -30°C	4,8	fast fließend.	-	-	1,4982	3,31	59,9	35,2
Ketonlösliches Oel unter -30°C	41,2	flüssig	20,6	85	1,5064	0,97	16,3	9,5