

GEHEIM

002723

V. Papierleimung

Drs. M.J. Tadema

3996-30/301 dal

136

Mai 1942.

V. PAPIERLEIMUNG.

V - 1 -

(Drs. T. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.EINLEITUNG.

Unsere Aufgabe lautet kurzgefasst wie folgt:
Kann man bestimmte Destillate von Schmierölextrakten als Papierleim verwenden?

Ein solches Verfahren wäre wirtschaftlich sicher zu begrüssen, da man damit ein verhältnismässig kostspieliges Produkt (Kolophonium) durch ein sehr billiges, für das ausserdem praktisch wenig andere Verwendungen bestehen, ersetzen würde. Im Jahre 1938 ist aus diesem Grunde in unserem Laboratorium auf Antrag der Rhenania bereits einige Arbeit in dieser Richtung verrichtet, jedoch ohne endgültigen Erfolg.

Die Aufgabe ist übrigens weniger einfach als sie aussieht. Bedenkt man nl. auf welchen Grundsätzen die Leimung von Papier, wie diese gewöhnlich erfolgt, beruht, so kommt man zum folgenden Bilde :

Das klassische und beste Leimungsmittel ist Kolophonium. Dieses besteht hauptsächlich aus Abietinsäure (einer aromatischen Monokarbonsäure $C_{20}H_{30}O_2$) oder deren Estern. Durch Behandlung mit konzentrierten Alkalien wird die Harzseife bereitet, die eine gallertartige Konsistenz hat. Diese Harzseife besteht aus einer konzentrierten Lösung von Na-Abietat, in der sich die unverseifbaren Bestandteile des Harzes in gelöster oder emulgierter Form befinden. Durch Verteilung in Wasser bereitet man hieraus die Harzmilch, eine Emulsion (oder Suspension) von Harz. Verdünnt man nl. die Harzseife, so hydrolysiert das Salz von Abietinsäure und diese Säure ist unlöslich in Wasser.

Dem Zellstofffaserbrei, aus dem das Papier anzufertigen ist, setzt man nunmehr erst diese Harzmilch zu und fixiert diese darauf mit soviel $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung, bis der Säuregrad des Ganzen 4,5 geworden ist. Dabei können mehrere Reaktionen verlaufen:

An erster Stelle wird Al als Ion an der Faseroberfläche adsorbiert (eventuell durch Ionenaustausch mit Ca, Mg und Alkali-Metallen). Daneben kann sich bei nicht allzu starker saurer Reaktion $Al(OH)_3$ oder basisches Al-sulfat als gallertartige, stark adsorbierende Masse niederschlagen. Ausserdem setzt sich noch gelöstes Resinat als unlösliches Al-Salz ab. Diese letzte Reaktion findet man auch in der Adsorption der harzsauren Emulsionsteilchen am Al auf der Faser zurück.

Man kann also zwei Bindungsarten des Harzes an der Faser unterscheiden:

- 1° durch Adsorption von Al-Resinat an der Faseroberfläche;
- 2° durch Umhüllung der Emulsionsteilchen mit flockigem Al(OH)_3

Wenn man andere Stoffe als Kolophonium benutzt, kann man je nach deren Art den einen oder den anderen Adsorptionsmechanismus annehmen. So werden wahrscheinlich Montanwachs (hauptsächlich Montansäure, aliphatische Monokarbonsäure C_{28}), Kasein (in Alkalien löslich) und Wasserglas durch Adsorption am Al-Ion gebunden werden, während Stärke, Gelatin, u.a. mehr durch gemeinsamer Ausflockung mit Aluminium festgehalten werden. Eine scharfe Trennung ist dabei jedoch nicht möglich.

Mit Rücksicht auf die starke ausflockende Wirkung des Harzes verwendet man zum Niederschlagen, praktisch nur Al. Grundsätzlich erwiesen sich auch zweiwertige Ionen wie Ca⁺⁺ und Mg⁺⁺ als brauchbar, diese müssen jedoch in grösseren Mengen angewandt werden.

Allerdings hat man es bei Schmierölextrakt mit ganz anderen Typen Molekülen zu tun als bei Kolophonium, Montanwachs oder dgl., nl. mit Kohlenwasserstoffen, und man kann die Lösung unserer Aufgabe denn auch in zwei grundverschiedenen Richtungen suchen.

Einerseits kann man versuchen mit den am meisten "klebenden" Kohlenwasserstoffmolekülen eine Leimung zu bewerkstelligen, die einigermaßen der mit Gelatin oder dgl. analog sein würde, also eine Leimung bei der Präzipitieren eines harzsauren Al-Salzes nicht auftritt.

Andererseits könnte man versuchen den Lubex chemisch derart zu ändern, dass man eine Substanz bekommt, die Säuregruppen enthält, und also in dieser Hinsicht dem natürlichen Harz einigermaßen ähnlich ist.

Wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, beabsichtigen wir beide Möglichkeiten auszuprobieren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Nach einem orientierenden Studium der Literatur betreffend Papierleimung versuchten wir zunächst den Vorgängen bei der üblichen Leimung mikroskopisch zu folgen. Wenn man nl. weiss wie die Haftung an der Faser bei einer üblichen "guten" Leimung mit Harz, Gelatin oder dgl. genau vor sich geht, so hat man einigen Anhalt zur Beurteilung der mehr oder

weniger erfolgreichen Versuche zur Leimung mit Lubex.

Die Leimung mit Kolophonium wurde durch Anfertigung von ~~Versuchsbogen~~ Papier auf einer Siebvörrichtung studiert. Es wurde von einem vorhandenen ungebleichten Sulfitzellstoffbrei ausgegangen. Durch Zusatz von Harz-Emulsion und Al-Sulfat bis zu $p_H = 4.5$ wurde die Masse geleimt. Das Papier wurde durch Bestimmung der Bruchzahl, Dehnung, Bruchlänge, Falzzahl nach Schopper, Wasserdampfdurchlässigkeit, Wasserdichtigkeit und Tintenfestigkeit geprüft.

Die Kolophoniumemulsionen wurden durch Lösung des Harzes in konzentriertem NaOH und Ausgiessen dieser Lösung in heisses Wasser bereitet. Die so erhaltenen Emulsionen (eigentlich Suspensionen) hatten, wie sich bei mikroskopischer Prüfung zeigte, eine Teilchengrösse von maximal einigen Mikron. Die Mehrzahl der Teilchen war jedoch viel kleiner. Bei Gebrauch der äquivalenten Menge Alkali ist die Emulsion ganz klar und sind mikroskopisch wenig Teilchen sichtbar. Fügt man weniger Alkali hinzu, so wird das Produkt milchartig; im Mikroskop sind sehr viel kleine Teilchen zu sehen, ohne dass obengenannte Grenze der Grösse überschritten wurde. Dies stimmt mit der Theorie, dass die Emulsion durch Hydrolyse des gelösten Na-Resinats entsteht, überein.

Die Emulsionen waren sehr beständig. Bringt man einen Tropfen auf ein Objektivglas, so setzen die gröberen Teilchen sich allmählich auf das Glas fest.

Damit die Harzteilchen bei der mikroskopischen Prüfung besser sichtbar waren, wurde versucht sie zu färben. Bei Schütteln mit Sudanrot wurden nur die grössten Teilchen rot gefärbt. Setzt man der Harzmilch eine Sudanrotlösung in Alkohol zu, so werden auch sehr kleine Teilchen noch deutlich gefärbt.

Der gleiche Effekt wird erzielt wenn man den Farbstoff vorher in die Harzseife löst.

Wenn man einem Präparat des Sulfitzellstoffes Harzmilch hinzufügt, wird mikroskopisch keine Adsorption an der Faser beobachtet. Setzt man dann jedoch $Al_2(SO_4)_3$ zu, so nimmt man das Entstehen eines flockigen Niederschlages um die Fasern wahr, in dem der Harz sich als leuchtende Pünktchen erkennen lässt. Ansetzung auf der Faser an sich konnte nicht festgestellt werden.

Die mikroskopische Prüfung wurde durch Benutzung der Fluoreszenz bedeutend verbessert. Beleuchtet man ein Präparat mit ultravioletem Licht und filtriert man im Okular das Violett aus, so bekommt man ein deutliches Bild,

entstanden durch das vom Präparat ausgestrahlten Fluoreszenzlicht. Nach vielen Versuchen wurde die nachfolgende Aufstellung als die günstigste befunden: Beleuchtung mit Kohlenbogenlampe, gewöhnlicher Glaskondensator, Filterkuvette mit CuSO₄-Lösung, Filter aus ultraviolett durchlässigem Glas (aus Analysenlampe) gewöhnlicher Mikroskopkondensator (bei einer Stärke über 1.0 mit Wassertropfen zwischen Kondensator und Objektivglas). Auf das Okular stellt man ein Euphosfilter um die Reste violettes Lichtes hintanzuhalten.

Die Zellstofffaser fluoresziert nur sehr schwach grünlich. Einige Pünktchen und Stückchen leuchten grellgrün auf, wahrscheinlich infolge Harzreste aus dem Holz. Färben mit fluoreszierenden Farbstoffen macht die Faser besser sichtbar. Dazu war von den vorhandenen Stoffen Geranin G am zweckmässigsten. Hierdurch erhält die Faser eine orangerote Fluoreszenz in ausgesprochenem Kontrast zu den grünfluoreszierenden Harzen. In mit Geranin gefärbten Präparaten von mittels Kolophonium geleimten Papier kann man die Harzpünktchen auf der Faser sehr deutlich erkennen. Das Fluoreszenzlicht ist so stark, dass man noch mit den stärksten Vergrößerungen gute Bilder erhält. Das übliche Immersionsöl fluoresziert jedoch ziemlich stark, wodurch ein Bild entsteht. Besser ist es reines Glycerin oder Wasser zu benutzen. Bei starken Vergrößerungen ist auch das Präparat in eine Flüssigkeit aufzunehmen: Wasser löscht die Fluoreszenz der Faser ein wenig, so dass man hier besser Glycerin anwenden kann.

Mit auffällender Beleuchtung gleich auf dem Papier wurden keine guten Resultate erzielt, wahrscheinlich weil bei der Durchsichtigkeit der Faser die Fluoreszenz der tieferen Schichten stört. Anwendung eines Episiegels (Zeiss) mit einem streifend einfallenden Bündel ergab wohl etwas Verbesserung, aber doch ein lichtschwaches Bild.

Zu erwarten ist, dass diese Beobachtungsmethode es ermöglichen wird zu erfahren wie der Harz in das Papier aufgenommen worden ist. Die Literaturangaben stimmen nicht darin überein, ob der Harz nur die kapillaren Räume zwischen den Fasern abschliesst, oder aber die Oberfläche der Fasern selbst bedeckt.

Zur Orientierung wurden einige Versuche mit Kolophonium vorgenommen. Obwohl bis mehr als 3% Harz im Papier gefunden wurde, war dieses doch noch nicht tintenfest. Hinterher stellte sich heraus, dass der verwendete Zellstoff sehr lange in Wasser gestanden hatte und dadurch wahrscheinlich verfault war. Man gewann den Eindruck, dass die Harzteilchen sich ziemlich lose zwischen den Fasern befanden und zwar besonders an der Oberfläche des Papiers.

/verwaschenes

Es wurden die folgenden Ergebnisse gefunden:

	A. nicht geleimt	B. 5% Kolopho- nium (mit Soda berei- tet)	C. Idem frisch bereitet	D. Idem mit NaOH bereitet	E. Idem (75% NaOH)
Gewicht (g/m ²)	100	62	102	104	104
Bruchlänge (km)	3.5	3.4	3.7	3.4	3.5
Dehnung (%)	-	-	-	3.5	3.3
Falzzahl	82	15	74	124	101
Harzgehalt (Gew.%)	0.4	2.6	3.1	3.2	2.0
Wasserdampf (g/m ² ,h) ^x	22	-	28	30	29
Wasser (Milch- glas) ^{xx}	<1	20	80	25	9
Wasser (Schäl- chen) ^{xxx}	<1	<3	30	10	4
Ausfluss der Tinte	stark	stark	ein wenig	mehr als C	stark

^x Hierbei wird ein Nöpfchen mit Wasser mittels 6 Stückchen Papier abgeschlossen. Das Ganze wird in einen Exsikkator gesetzt und durch Wiegen (z.B. nach 24 Stunden) wird bestimmt wieviel Wasser aus dem Nöpfchen verdampft ist.

^{xx} Bei dieser Bestimmung wird ein kleiner gläserner Zylinder auf das Papier geklebt. Das Ganze wird auf eine matte Glasplatte gesetzt und der Zylinder mit Wasser gefüllt. Es wird festgestellt nach welchem Zeitraum das Mattglas feucht geworden ist.

^{xxx} Ein Stückchen des zu untersuchenden Papiers wird zu einem kleinen platten Gefäß gefaltet, das man auf einer Kaliumrhodanide Lösung stehen lässt. Mit einem Pinsel werden einige Tröpfe FeCl₃ auf das Papier gebracht. Es wird festgestellt nach wieviel Sekunden rote Punkte gebildet werden.

Einführung von Säuregruppen in Lubex.

Wir werden prüfen, ob durch Einführung einer SO_3H -Gruppe, die viel einfacher zu bewerkstelligen ist als die von COOH -Gruppen, brauchbare Ergebnisse erzielt werden können. Da Sulfosäuren stark saure Eigenschaften (Dissoziationskonstante etwa 0.2) besitzen, ist es nicht ausgeschlossen, dass mit Al^{+++} keine gute Ausflockung zu erzielen sein wird. Vielleicht kann in diesem Falle eine Zwischenform gefunden werden in von Phosphorsäure und Arsensäure abgeleiteten Verbindungen, die Dissoziationskonstanten von 10^{-2} - 10^{-3} haben werden. Sehr schwach saure Stoffe würde man in abgeleiteten Verbindungen von Borsäure oder Kieselsäure besitzen, aber diese Verbindungen sind schwer erhältlich.

Die Sulfonierung von Lubex wird - in Anbetracht des stark aromatischen Charakters - unter sehr gelinden Bedingungen erfolgen müssen um die Bildung mehrfach sulfonierter Produkte wenn möglich zu vermeiden.

Bei einem orientierenden Versuch mit 2 n. H_2SO_4 wurde eine sehr geringe Menge weissen festen Stoffes gebildet.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Für die mikroskopische Papierleimungsuntersuchung hat sich die nachfolgende Aufstellung am günstigsten erwiesen: Beleuchtung mit Kohlenbogenlampe, gewöhnlicher Glaskondensator, Filtrierkuvette mit CuSO_4 -Lösung, Filter aus ultraviolett-durchlässigem Glas (aus Analysenlampe) gewöhnlicher Mikroskopkondensator (bei einer Stärke über 1.0 mit Wassertropfen zwischen Kondensator und Objektivglas). Auf das Okular stellt man ein Euphosfilter um die Reste violetten Lichtes hintanzuhalten. Die Faser werden besser sichtbar gemacht mit fluoreszierenden Farbstoffen: von den vorhandenen Stoffen war Geranin G am zweckmässigsten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Sulfonierung von Lubex wird mit Schwefelsäure anderer Konzentrationen fortgesetzt werden.

Weiter werden wir Lubex entölen zur Konzentrierung der "klebrigsten" Bestandteile.

Schliesslich werden wir - nach Beendigung der orientierenden Versuche mit reinem Kolophonium - die Leimwirkung von aromatischen Karbonsäuren (Benzoessäure und Homologen) und von aromatischen Sulfosäuren prüfen.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H.J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.Leimversuche.

Die Leimversuche mit Kolophonium wurden unter Benutzung einer neuen Portion ungebleichten Sulphitzellstoffes (Mahlungsgrad Schopper 37) fortgesetzt. Auch hiermit wurde zuerst kein gutes Ergebnis erzielt. Es stellte sich heraus, dass das bisher für die Verdünnung des Papierbreis benutzte Leitungswasser zu hart ist, so dass entweder bei der Verdünnung der p_H sich bedeutend ändert, oder durch Zusatz einer Menge Al, die genügt um den p_H wieder auf 4,5 zu bringen, sehr viel $Al(OH)_3$ präzipitiert wird. Bei Anwendung von destilliertem Wasser traten keine Leimungsschwierigkeiten mehr auf.

Die für eine gute Leimung des benutzten Zellstoffes wenigstens erforderliche Harzmenge wurde darauf bestimmt, indem wir eine Serie Papiere mit verschiedenem Harzgehalt anfertigten und die Wasserdurchlässigkeit massen. Es wurden die nachfolgenden Ergebnisse erhalten :

Gewicht (g/m^2)	100	107	107	95	103
Harz, Zusatz (%)	7½	5	3	2	0
Harz, bestimmt (%)	4,7	2,6	2,0	1,4	1,0
Wasserdurchlässigkeit (Sek.)	80	160	80	50	<1
Tintenbeständigkeit	sehr gut	sehr gut	sehr gut	gut	nihil

~~Die Grenze für völlige Leimung ist auf ungefähr 60 Sek. Wasserdurchlässigkeit zu stellen, so dass für diesen Zellstoff etwa 2½% Harz hinzuzufügen sind. Das bereits im ungeleimten Papier vorhandene 1% Harz hat offenbar keine leimenden Eigenschaften.~~

Zum Vergleich sei erwähnt, dass ein im Jahre 1938 hergestelltes mit 3,7 % Firnegrat-Kolophonium-Mischung geleimtes Papier nach 30 Sek. Wasser durchliess. Vermutlich enthielt dieser Leim 25% Kolophonium, so dass das Papier davon etwa 1% enthält. Man gewinnt hierdurch den Eindruck, dass nur das Harz aus dieser Mischung die Leimung bewerkstelligt hat.

Einige Bogen ungeleimten Papiers wurden nachträglich durch Imprägnierung mit einer 5%-igen Gelatinlösung geleimt. Die Wasserdurchlässigkeit betrug danach 65 Sek., was einer guten Tintenbeständigkeit entspricht.

Bei mikroskopischer Untersuchung gutgeleimter Muster stellte sich nun heraus, dass das Harz in der Form von sehr feinen Flocken und Fäden anwesend ist. Diese liegen teilweise auf den Papierfibrillen, teilweise auf der Oberfläche der Fasern, wo sie eine Art Netzwerk bilden. Wir gewannen den Eindruck, dass derartig verteiltes Harz eine schnelle Ausbreitung von Tinte oder Wasser über die Fasern verhindert.

Das mit Firnagral-Kolophonium-Mischung geleimte Papier zeigt ausser grün fluoreszierenden Fasern und Flocken eine grosse Anzahl mehr gelblich leuchtender Stückchen von ungefähr 40 μ Durchmesser. Offenbar hat das Kolophonium aus der Mischung die Papierfasern normal mit einem feinen Netzwerk von Harzfäden bedeckt, während das Oel in Form von viel gröberen Teilchen abgesetzt wurde. Dies entspricht der bereits erwähnten Wasserdurchlässigkeit, die auch darauf hinweist, dass nur ein Teil der vorhandenen Leimstoffe sich aktiv an der Leimung beteiligt. Ein endgültiges Urteil über die Brauchbarkeit der betreffenden Mischungen ist erst nach Beendigung der weiteren Versuche abzugeben.

Im nicht-geleimten Papier sind auch noch verschiedene Stückchen Harz zu sehen, dem gefundenen Gehalt von 1% entsprechend. Dieses Harz findet sich jedoch nicht in feinverteiltem Zustande, sondern in Stückchen und Stäbchen derselben Abmessungen wie die Faser vor. Manche Fasern sind ganz mit Harz gefüllt, andere sind ganz damit überzogen. Es ist klar, dass Harz in dieser Form kein Effekt auf die Leimung haben kann.

Einführung von Säuregruppen in Lubex.

Die Untersuchung nach der Möglichkeit von chemischer Umsetzung des Lubex zu einem brauchbaren Leimstoff wurde fortgesetzt, indem dieses Oel mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde.

Mit 30 und 50% Säure wurden bei Zimmertemperatur nur minimale Mengen öllöslicher Sulfosäuren erhalten, so dass zur Umsetzung doch kräftiger sulfoniert werden muss.

Entölung von Lubex.

Inzwischen haben wir eine Menge Lubex-Destillat durch Extraktion in einer Stufe bei niedriger Temperatur und durch Waschen mit 100% aromatfreiem Benzin 60/80 entölt, Es wurde ein entöltes Extrakt erhalten, das einen Aromatgehalt nach Methode E.16 von 98,7% in einer Ausbeute von 80% aufwies. Das Original-Lubex-Destillat hatte einen Aromatgehalt von 91,7%.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Zur Erzielung einer guten Leimung sollen dem mit weiches Wasser verdünnten Papierbrei wenigstens 2½% Harz (berechnet auf Zellstoff) hinzugesetzt werden. Es stellte sich heraus, dass das bereits im ungeleimten Papier anwesende 1% Harz keinen Einfluss auf die leimenden Eigenschaften ausübt.

Die Sulfonierung von Lubex mit Schwefelsäure einer Konzentration von 50% oder weniger ergab bei Zimmertemperatur keine befriedigenden Mengen öllöslicher Sulfosäuren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Zu prüfen ist, ob durch Leimung mit Mischungen von Lubex und Kolophonium gute Ergebnisse erhalten werden können.

Sulfonierung von Lubex wird mit Schwefelsäurekonzentrationen $> 50\%$ erfolgen.

Nachdem die Emulgierung des normalen Lubex-Destillates mit z.B. Kolophonium versucht worden ist, wird das Verhalten des entölten Produktes bei der Emulgierung damit verglichen werden.

Um die Zusammensetzung der beim Entölen erhaltenen Produkte kennen zu lernen, werden wir davon Elementaranalysen ausführen und das Molekulargewicht bestimmen.

kl.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1) Entölung von Lubex.

Es wurden Elementaranalysen von Lubex und dem daraus von uns bereiteten entölten Lubex ausgeführt. Dabei wurden die folgenden Zahlen gefunden :

	<u>Lubex</u>	<u>Entöltes Lubex</u>
H	9,24	9,06
C	85,51	84,31
S	4,37	4,61
N	0	0,40
O (berechnet)	0,88	1,62

2) Emulgieren von Lubex und Lubextrakten.

Die Emulgierung von Lubex wurde mit Kolophonium als Emulgator durchgeführt. Nach mehreren Fehlversuchen wurde schliesslich als günstiges Verfahren gefunden : 5-10% Harz dem Oel zusetzen und zusammenschmelzen, diese Mischung mit der für 60-100%ige Verseifung benötigten Menge NaOH 10% in einer Kolloidmühle mischen und unter langsamer Zugabe von Wasser bei Zimmertemperatur während einer halben Stunde emulgieren.

Die erhaltenen Emulsionen wiesen einen gesamten Oelgehalt von 20 bis 25% auf. Sie sind sehr stabil, schlagen bei Lagerung nicht nieder und enthalten, wie sich bei mikroskopischer Beobachtung ergab, nur Teilchen kleiner als 1μ . Die meisten Tröpfchen haben einen Durchmesser von etwa $0,1 \mu$, so dass die Emulgierung sehr gut zu nennen ist.

Vom entölten Lubex wurden gleichfalls mit Kolophonium als Emulgator Emulsionen angefertigt. Unter gleichen Bedingungen wie beim Original-Lubex wurden Emulsionen erhalten, die hauptsächlich Teilchen von weniger als 1μ , aber auch mehrere gröbere Tropfen bis 5μ Durchmesser enthalten. Auch blieb in der Kolloidmühle ein Kuchen zurück.

3) Leimversuche.a) Mit aus Kolophonium abgesonderten Bestandteilen.

Da die in vorigen Berichten erwähnten Leimversuche mit Kolophonium zu einem guten Erfolg geführt hatten, wurde die Leimung mit dem Hauptbestandteil von Kolophonium, Abietinsäure, versucht. Davon wurde nach der Vorschrift von Steele +) eine kleine Menge aus Kolophonium bereitet.

+) J. Am. Chem. Soc. 44, 1333 (1922)

Nach wiederholter Umkristallisierung wurde ein Produkt mit Schmelzpunkt 150-155°C und Rotation (α_D) = -62° erhalten.

Durch Lösen in eine äquivalente Menge NaOH und Verdünnen mit Wasser wurde daraus eine Suspension bereitet. Hiermit wurden zwei Partien Papier mit dem nachfolgenden Ergebnis geleimt :

% Abietinsäure zugesetzt	% Harz Analyse	% Harz Blindversuch	Wasserdurch- lässigkeit Sek.	Gewicht g/m ²
3	2,4	0,8	240	113
1,5	1,5	0,8	75	103

Umgerechnet durch Extrapolierung auf eine Wasserdurchlässigkeit von 60 Sek. findet man also für Abietinsäure :

zuzusetzen 1,4%
Harz in Papier 0,6%

Für die im vorigen Bericht erwähnte Kolophoniumleimung betragen diese Werte :

zuzusetzen 2,3%
Harz in Papier 0,6%

Hieraus darf man schliessen, dass Abietinsäure eine wenigstens ebensogute Leimwirkung aufweist wie Kolophonium.

b) Mit Lubex-Emulsionen.

Mit den unter 2) beschriebenen Lubex Emulsionen wurden verschiedene Papiere angefertigt mit dem folgenden Resultat :

	Emulsion 27% Harz:Oel 1:9 verseift 100%		Emulsion 24% Harz:Oel 1:9 verseift 60%		Emulsion 20% Harz:Oel 1:19 verseift 100%	
Zugesetzt						
Leim %	7	11	5	8	7	12
Bestimmt %	4,5	5,6	3,5	5,0	3,7	6,5
Gewicht g/m ²	97	103	102	102	93	117
Wasserdurch- lässigkeit, Sek.	56	120	45	92	22	135
Zuzusetzen für 60 Sek. %		7,5		6,0		8,7
Uebereinstim- mend mit Kolo- phonium %		0,75		0,6		0,4

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass es möglich ist mit diesen Emulsionen Papier zu leimen. Die Farbe des Papiers ist jedoch schmutzig-gelb und das Papier fühlt fettig an, was in Anbetracht des hohen Oelgehalts nicht zu verwundern ist. Bei mikroskopischer Prüfung (Färbung mit Geranin und ultraviolettem Licht) erwies sich der Leimstoff, ebenso wie bei der reinen Harzleimung, als sehr fein verteilt. Die damals bei Firnagral-Kolophoniummischungen beobachteten groben, goldfluoreszierenden Stückchen kamen jetzt nicht vor und waren damals vermutlich auf eine zu grobe Emulgierung zurückzuführen.

Bei mechanischer Prüfung des mit Lubex-Emulsion geleimten Papiers stellte sich heraus, dass Falzzahl, Bruchlänge und Dehnung bei Bruch bei dieser Leimung erheblich zurückgehen :

	<u>ungeleimt</u>	<u>Gehalt 4,5% Leimstoff</u>
Falzzahl	19	12
Bruchlänge km	2,5	1,8
Dehnung bei Bruch %	2,2	1,8

Es ist nicht als ausgeschlossen zu betrachten, dass Emulsionsteilchen mit einem höheren Harzgehalt als das durchschnittliche (die feinsten Tröpfchen z.B.) vorzugsweise an der Faser gebunden werden, so dass also der Kolophoniumgehalt des aus dem Papier extrahierten Leims höher sein würde als der der verwendeten Emulsion. In diesem Fall würde der Kolophoniumverbrauch grösser sein als der in der Tabelle erwähnte.

Um diesbezüglich mehr Sicherheit zu bekommen, bestimmten wir in der üblichen Weise den Leimgehalt des Papiers durch Extraktion mit Alkohol, Eindampfen des Extraktes und Bestimmung der Säurezahl des Rückstandes. Tatsächlich fanden wir dabei einen viel höheren Kolophoniumgehalt als den ursprünglich in der Emulsion vorhandenen. Es wird jetzt geprüft, ob diese höhere Säurezahl vielleicht durch die Erhitzung beim Trocknen des Papiers verursacht wird. Das Oel befindet sich dann ja in äusserst fein verteiltem Zustand auf den Fasern und steht also in guter Verbindung mit der Luft, so dass Oxydation sehr gut möglich wäre.

Weiter suchen wir eine andere Bestimmungsmethode für Kolophonium im Leim. Messungen in einem Polarimeter ergaben, dass die Drehung von polarisiertem Licht grundsätzlich wohl geeignet ist, aber die Genauigkeit in diesem Fall ungenügend. Da die Brechungsindizes von Harz und Oel ziemlich viel von einander abweichen, kann Messung der Refraktion vielleicht zu einem besseren Erfolg führen, vorausgesetzt natürlich, dass die Refraktion des Oeles nicht zu viel durch die Oxydation an der Luft beeinflusst wird.

Für die Emulsionen aus Kolophonium, Oel und NaOH in Wasser wurde nachstehendes Analysenschema ausgearbeitet :

Eine abgemessene oder abgewogene Menge Emulsion eindampfen : der Rückstand gibt den Gesamtgehalt. Dieser Rückstand in eine Alkohol-Benzol-Mischung (40:60) lösen und Alkaliblau zusetzen. Je nach der Reaktion erst mit NaOH oder HCl bis neutral in bezug auf Alkaliblau titrieren, darauf mit HCl ... Glaselektrode oder Antimonelektrode potentiometrisch weitertitrieren. Der erste Umschlagpunkt ist der der schwachen Säure (Abietinsäure) mit dem Alkali, der zweite der von HCl und NaOH. Der Verbrauch zwischen beiden Umschlagpunkten stellt die Menge Kolophonium, die erste Titration ein Uebermass oder Manko an Alkali dar.

Beim Berechnen der Gehalte wird dem Umstand Rechnung getragen, dass das benutzte Kolophonium nur eine Säurezahl 165 hat (theor.186).

SCHLUSSFOLGERUNG :

Es wurde gefunden, dass Lubex tatsächlich sehr gut emulgiert werden kann, nämlich mit Kolophonium als Emulgator. Die erhaltenen Lubex-Emulsionen sind sehr stabil; die Teilchen sind kleiner als 1 μ . Auch entöltes Lubex liess sich in derselben Weise emulgieren, jedoch mit etwas weniger gutem Ergebnis.

Es erwies sich als möglich, mit diesen Lubex-Emulsionen Papier zu leimen, jedoch war :

1. die Ersparnis an Kolophonium nicht sehr gross;
2. der Oelgehalt dieser Papiere so hoch, dass die hässliche Farbe und die schlechte Griffigkeit sie praktisch unbrauchbar machen. Auch waren die mechanischen Eigenschaften erheblich schlechter als beim ungeleimten Papier.

Während die Frage nach der Emulgierung des Lubex damit als gelöst betrachtet werden kann, hat sich also herausgestellt, dass eine gute Emulgierung noch nicht gleichbedeutend mit einer günstigen Leimwirkung zu sein braucht. Wohl ist die Emulgierung als notwendige Vorbedingung anzusehen, damit die Leimwirkung sich am kräftigsten entfalten kann, aber letztere ist ausserdem abhängig von der Haftung der Emulsionsteilchen an der Faser und der Benetzung der Faseroberfläche durch das Oel.

Weiter wiesen Leimungsversuche mit aus Kolophonium abgediegener Abietinsäure aus, dass damit eine der Kolophoniumleimung wenigstens ebenbürtige Leimung ermittelt werden kann.

Für die Bestimmung von Kolophonium in Emulsionen wurde ein Analysenschema ausgearbeitet.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Wir werden einige nicht aus Kolophonium herrührende organische Säuren auf Leimwirkung untersuchen.

Zur Prüfung der üblichen Bestimmungsmethode von Kolophonium in Papier, bei der das Papier mit Alkohol extrahiert und die Säurezahl des eingedampften Extraktes bestimmt wird, wird nach einer anderen Methode zur Bestimmung von Kolophonium in Öl-Kolophoniummischungen gesucht.

Weiter werden wir prüfen, ob Lubex mit geringeren Mengen Kolophonium emulgiert werden kann oder aber ob es andere brauchbare Emulgatoren gibt.

hu

AUGUST 1942.V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H.J. Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1. Entölung von Lubex.

Bei der Entölung des Lubex wurde zunächst auf die Gewinnung eines Lubex-Konzentrates mit sehr hohem Aromatengehalt geachtet und der Ausbeute wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Das Lubex wurde dazu einfachheitshalber in SO_2 gelöst und in einer Stufe mit aromatfreiem Benzin ausgewaschen. Dabei wurden etwa 40 Gew.% Lubex-Konzentrat mit einem Aromatengehalt von $99\frac{1}{2}\%$ erhalten (Lubex 91,7%, Methode E 16).

Bei einer mehrstufigen Extraktion mit zwei Waschlösungen kann die Ausbeute an Lubex-Konzentrat unter Erhaltung des Aromatengehaltes bis zu 85-90 Gew.% gesteigert werden.

Bei Vergleich des entölten Produktes mit dem Originallubex erhielten wir den Eindruck, dass das Konzentrat etwas viskoser war als das Lubex; die Farbe des Konzentrates war wesentlich dunkler. Messung im Pulfrich Photometer ergab für eine 10%ige Lösung in Benzol die nachfolgenden Extinktionskoeffizienten (1 cm Schichtstärke, Filter 4 (grün)) :

Lubex	0,89	SO_2 -Konzentrat	2,4.
-------	------	---------------------------	------

2. Emulgierung von Lubex und Lubexkonzentraten.

Was die Emulgierung anbelangt gewannen wir den Eindruck, dass das Lubex selbst etwas leichter emulgiert als das Konzentrat. Nach Schmelzen mit 10% Kollophonium konnte jedoch immer eine Emulsion von genügender Feinheit bereitet werden.

Die Lubex-Emulsion gab nach zweimonatigem Stehen ein wenig Oelansatz am Boden, der Rest der Emulsion war jedoch noch immer gleich fein verteilt wie vordem. Die Konzentratemulsion steht jetzt einige Wochen und hat bisher nur einige Tropfen Oel ausgeschieden.

3. Leimversuche.

Im Anschluss an die Leimversuche mit Abietinsäure wurden jetzt Benzoësäure und Palmitinsäure geprüft.

Zwar war es möglich beide Säuren nach Lösen (als Na-Salz) mit Hilfe von $Al_2(SO_4)_3$ in das Papier zu präzipitieren, die Leimwirkung war jedoch in beiden Fällen nihil.

Mit der obengenannten Lubexkonzentratemulsion wurden sehr günstige Resultate erhalten, die in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt sind.

SO ₂ -Konzentratemulsion	Zusatz (Leim %)	Analyse (Leim %)	wasserdurchlässigkeit (Sek.)	Gewicht (g/m ²)
8,5% insgesamt, in der :				
10 % Kolophonium	4,2	2,0	100	100
100% verseift	2,6	1,0	55	125

Leimerulsion von	Benötigt für 60 Sek. Zusatz	Durchlässigkeit in Papier
Kolophonium	2,3 %	0,6 %
Lubex, Emulsion 27	7,5	3,8
" " 24	6,0	3,2
" " 20	8,7	3,8
SO ₂ Konzentratemulsion	2,8	1,1

Hieraus geht deutlich hervor :

- 1° dass Lubex wesentlich schlechter leimt als Kolophonium ;
- 2° dass das Konzentrat viel besser leimt als Lubex und fast gleich gut wie Kolophonium.

Zum Vergleich der benutzten Produkte wurden Bogen ungeleimten Papiers in Lösungen der verschiedenen Oele in Benzol getränkt und nach Verdampfen des Lösungsmittels der Gehalt und die wasserdurchlässigkeit bestimmt.

Es wurde gefunden :

Benötigtes Lubex für 60 Sek. Durchlässigkeit	20% Gehalt
SO ₂ -Konzentrat	6½% "

Es ist noch näher zu prüfen inwieweit man in diesem Versuch ein einfaches Mass für die Leimwirkung sehen darf.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die folgende Feststellung :

Wird ein mit Lubexemulsion gut geleimtes Papier, das z.B. 5% Lubex enthält, mikroskopisch beobachtet (Fluoreszenz-Mikroskop), so sieht man verhältnismässig wenig von diesem Oel. Nur sehr feine Tüpfelchen und Fäden sind zerstreut über den Fasern sichtbar. Beobachtet man jedoch ein Papier, das in eine Lubexlösung getränkt ist und das trotz eines ungefähr gleichen Gehaltes (7%) als sehr schlecht geleimt zu betrachten ist, so sieht man grosse Oberflächen der Fasern ganz mit einem Oelfilm bedeckt; also keine Leimung trotz der augenscheinlich stärkeren Bedeckung der Faser mit "Leim". Bedeckung der Zellstoffasern mit einer wasserabstossenden Substanz ist also noch nicht genügend um die Aufnahme von Wasser zu verhindern.

Die im Julibericht genannten Schwierigkeiten bei der Analyse des aus dem Papier extrahierten Leimes wurden durch Prüfung von auf verschiedene Weise behandeltem Papier näher betrachtet.

Es wurden Bogen verglichen, die

- a) einfach getrocknet wurden durch 5 Minuten Erhitzung auf einer Dampfplatte ;
- b) bei Zimmertemperatur getrocknet wurden ;
- c) in einem Trockenschrank auf 110°C eine Stunde lang nachgetrocknet wurden.

Hierbei stellte sich heraus, dass die Behandlung nach b) immer einen etwas höheren Gesamtgehalt (Oel in Papier) ergab, zusammen mit einer höheren Säurezahl. Behandlung c) ergab einen niedrigeren Gesamtgehalt, aber eine viel höhere Säurezahl.

Daraus wurde geschlossen, dass bei der normalen Trocknung auf einer Dampfplatte hauptsächlich etwas Kolophonium verdampft, zusammen mit den leichtesten Fraktionen aus dem Oel (beide sind mit Dampf flüchtig).

Bei längerer Erhitzung an der Luft verdampft dann noch mehr, aber durch Oxydation des restlichen Oeles wird die Säurezahl erhöht.

Trocknung bei Zimmertemperatur ergibt also die Möglichkeit, nach Extraktion dieser Papiere eine reine Analyse von den Teilen der Emulsion zu machen, die bei der Präzipitation auf die Faser gelangen. Dagegen ist die Analyse nach der normalen Trocknung auszuführen falls man den Gehalt in bezug auf die Leimung prüfen will, denn vor dem Gebrauch wird alles Papier mit Dampf getrocknet.

Weiter ist aus diesen Versuchen ersichtlich, dass bei zu langer Trocknung bei zu hoher Temperatur die Leimung durch Verdampfung und Oxydation beeinträchtigt wird.

Im vorigen Monatsbericht wurde noch die Möglichkeit erwogen, Kolophonium-Lubex-Mischungen auf Grund ihrer Brechungsindizes zu analysieren.

Bei mehreren synthetischen Mischungen hemmte die zu dunkle Farbe eine genaue Bestimmung des Brechungsindex, so dass die Säurezahlbestimmung noch als die beste Analysemethode zu betrachten ist.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Mit SO_2 entöltes Lubex konnte nach Schmelzen mit 10% Kolophonium zu einer stabilen Emulsion emulgiert werden.

Leimversuche mit diesem Konzentrat ergaben sehr günstige Resultate; es wurde gefunden, dass das Konzentrat viel besser leimt als Lubex an sich und fast gleich gut wie Kolophonium.

Versuche mit Benzoësäure und Palmitinsäure ergaben, dass diese Säuren, gelöst als Natriumsalz und niedergeschlagen mit Aluminiumsulfat, überhaupt keine Leimwirkung zeigen.

Nähere Prüfung von mit Lubexemulsion geleimtem Papier ergab, dass Trocknung bei Zimmertemperatur die Möglichkeit darbietet durch Extraktion eine reine Analyse von auf die Faser präzipitierten Emulsionsteilen auszuführen.

Entsprechende Versuche ergaben, dass zu lange Trocknung bei hoher Temperatur die Leimung - durch Verdampfung und Oxydation von Leimbestandteilen - beeinträchtigt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Da das bisher bei unseren Leimversuchen erhaltene Papier kein schönes Aussehen hat, werden wir durch Entfärbung des Lubex bzw. des daraus erhaltenen Konzentrates versuchen ein helleres Papier anzufertigen.

Weiter werden wir prüfen, ob Aluminiumsulfat, das zur Präzipitierung der Lubexemulsion verwendet wird, durch ein Eisensalz ersetzt werden kann.

Mittels Fraktionierung von Firnagral werden wir prüfen welche Fraktionen die höchste Wirksamkeit als Leimungsmittel besitzen.

SEPTEMBER 1942.

V-19.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1) Entfärbung von Lubex.

Während bei den bis heute bereiteten Leimemulsionen immer von Lubex (TMC 59) oder von einem daraus erhaltenen Produkt ausgegangen wurde, haben wir jetzt auch Versuche mit Firnagral (TMC 863) ausgeführt. Das erstgenannte Produkt ist ein Destillat des vollständigen SO_2 -Extraktes, aus dem die leichtesten Fraktionen und der Rückstand abgeschieden worden sind. In Firnagral sind diese Bestandteile noch anwesend; für unsere Versuche halten wir besonders die Anwesenheit des Rückstandes für wichtig. Dies hat allerdings zur Folge, dass die Farbe von Firnagral bedeutend dunkler ist als die des Destillates: im Pulfrich Photometer ergab Firnagral einen Extinktionskoeffizienten von 2,70, während für Lubex 0,89 gefunden wurde.

Da die dunkle Farbe des verwendeten Ausgangsproduktes sich immer in einer gelben bis braunen Farbe des damit geleimten Papiers ausprägt, haben wir eine Abnahme der Farbintensität, unter Beibehaltung der leimenden Eigenschaften, angestrebt. Dazu wurde erst das Öl (in diesem Falle das Lubex-Destillat) direkt mit Terrana behandelt. Dies hatte nur eine dunklere Farbe zur Folge. Auch Behandlung mit wasserfreiem ZnCl_2 , mit nachträglicher Filtration über Terrana, hatte eine ~~entgegen-~~ Wirkung; Behandlung mit Terrana ~~in Benzol~~ gesetzte in Benzolösung ergab wohl eine Verbesserung, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

<u>Behandlung</u>	<u>Extinktionskoeffizient</u>
keine	<u>0,89</u>
Terrana 100°	1,04
" 150°	0,91
" 200°	1,30
ZnCl_2 -Terrana	2,2
Terrana-Benzol	<u>0,47</u>

Eine erhebliche Verbesserung der Farbe konnte durch eine kurze Hydrierung des Destillates erzielt werden. Das stark grün-fluoreszierende Produkt, das merklich weniger viskos ist als das Ausgangsprodukt, ergab einen Extinktionskoeffizienten von 0,20, also viel weniger als das Destillat an sich.

2) Emulgierung.

Das Firnagral und das hydrierte Destillat wurden beide auf die übliche Weise durch Schmelzen mit 10% Kolophonium mit nachträglicher kräftiger Mischung mit einer äquivalenten

Menge Lauge emulgiert. Dabei ergaben sich keine Schwierigkeiten.

3) Leimversuche.

Da die bei den verschiedenen Versuchen angefertigten Papiere nicht immer gleich dick ausfallen, haben wir eine Serie Papiere mit ansteigendem Gewicht angefertigt, alle mit SO₂-Konzentrat des Lubex-Destillates geleimt. Aus der Abhängigkeit der dabei gefundenen Wasserdurchlässigkeit von der Dicke wurde ein Korrekturfaktor berechnet, mit dem die bei anderen Versuchen gefundene Leimfestigkeit auf ein Gewicht von 100 g/m² umgerechnet werden kann. Dieser Faktor beträgt:

<u>Gewicht</u>	150	140	130	120	110	100	90 g/m ²
<u>Faktor</u>	0,49	0,55	0,62	0,72	0,83	1,00	1,18

Hiermit werden die früher gefundenen Leimfestigkeiten umgerechnet.

Zur Erzielung einer Wasserdurchlässigkeit von 60 Sek. bei 100 g/m² ist benötigt (nicht-korrigierte Zahlen eingeklammert):

<u>Zusatz</u>		<u>Papieranalyse</u>	
Kolophonium		2,4 (2,3)	0,9 (0,6)
Abietinsäure		1,4 (1,4)	0,6 (0,6)
Lubex-Destillat,	Emulsion 5	7,1 (7,5)	3,7 (3,8)
"	"	6 6,1 (6,0)	3,3 (3,2)
"	"	7 8,3 (8,7)	4,2 (3,8)
SO ₂ -Konzentrat,	"	8 3,8 (2,9)	2,2 (1,5)
"	"	9 2,4 (1,8)	1,3 (0,9)
"	"	13 3,2 (2,8)	1,4 (1,1)

Da die mit den Konzentraten geleimten Papiere etwas schwerer ausgefallen waren als die anderen, sind die Zahlen nach der Korrektur im Verhältnis etwas ungünstiger; dies beeinträchtigt jedoch die bereits festgestellte gute Wirkung nicht.

Auch mit der Firnagralemulsion wurden mehrere Papiere angefertigt, wobei gefunden wurde, dass für eine genügende Leimung ein Zusatz von 4.6% oder ein Gehalt von 2.7% erforderlich ist.

Das Firnagral leimt also besser als das Destillat, aber schlechter als ein SO₂-Konzentrat. Zu erwarten ist, dass besonders die höchsten Fraktionen, welche die mehrkernigen Aromate enthalten, eine gute Leimwirkung aufweisen werden.

Mit der Emulsion des hydrierten Destillates konnte keine gute Leimung erhalten werden. Für eine genügende Leimung wäre ungefähr benötigt: 9% Zusatz oder 5% Gehalt. Das ist also noch mehr als mit der schlechtesten Emulsion von Lubex-Destillat.

Da die verwendeten Grundstoffe an sich dem Papier bereits eine braune Farbe verleihen, wurde die Möglichkeit erwogen die Emulsionen mit Fe statt mit Al zu fällen. Ausgehend von einer Emulsion von SO₂-Konzentrat (Nr.13) wurde

die Leimung durch Präzipitieren mit FeCl_3 bis $\text{pH} = 4,5$ durchgeführt. Das erhaltene Papier war nur wenig dunkler als das entsprechende mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ angefertigte; die Farbe war mehr rotbraun. Für eine völlige Leimung würde 5% Zusatz oder 2% Analyse benötigt sein. Um eine gleiche Leimfestigkeit zu erzielen ist also mehr Emulsion nötig, während davon im Verhältnis noch weniger an die Faser gebunden wird. Solange die Grundstofflage nicht dazu zwingt, bietet die Präzipitation mit Eisen also bestimmt keine Vorzüge vor der mit Al.

Im vorigen Bericht erwähnten wir, dass die Wasserdurchlässigkeit eines in Oellösung getränkten Papiers vielleicht ein Mass für die Leimwirkung der Oel-Emulsion sein könnte. Jetzt wurde jedoch gefunden, dass bei in Kollophoniumlösungen getränkten Papieren überhaupt kein Zusammenhang zwischen Leimgehalt und Leimfestigkeit vorliegt. So drang bei Papier mit weniger als 2% Harz innerhalb einiger Sekunden Wasser hindurch, aber bei mehr als 3% Harz dauerte dies länger als 3 Minuten. Diese Messmethode wurde also für nicht zuverlässig gehalten und blieb weiter ausser Acht. Die mit SO_2 -Aromaten geleimten Papiere wiesen nicht nur eine gelbe Farbe auf sondern wurden bei Belichtung noch dunkler; mit dem Pulfrich-Photometer wurde die Farbe des Papiers bei den verschiedenen Farben von rot bis violett gemessen. Entsprechend der gelben Farbe fanden wir die stärkste Absorption beim violett und die geringste beim Rot.

Ein mit 3% SO_2 -Konzentrat von Lubex-Destillat geleimtes Papier wurde dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei wurde es merklich dunkler: die Absorption für blaues Licht war nach einer Woche von 40% bis 52% angestiegen. Ein im Dunklen aufbewahrtes Muster war in derselben Zeit nur einige Prozente dunkler geworden. Man soll abwarten ob diese unangenehme Eigenschaft bei Farbverbesserung durch **irgend eine Methode** auch geringer wird.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Durch eine kurze Hydrierung von Lubex-Destillat haben wir eine erhebliche Verbesserung der Farbe erzielen können.

Mit Firnagral-Emulsion wird eine bessere Leimung erhalten als mit Lubex-Destillat aber eine schlechtere als mit Lubex- SO_2 -Konzentrat. Mit einer Emulsion von hydriertem Lubexdestillat konnte keine gute Leimung erhalten werden.

Präzipitieren mit einem Eisensalz statt mit einem Aluminiumsalz ergibt keine Vorteile.

Die Wasserdurchlässigkeit eines in Oellösung getränkten Papiers kann nicht als Mass für die Leimwirkung der Oel-Emulsion gelten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden das Firnagral und das hydrierte Destillat einer Konzentration mit SO_2 unterwerfen.

Weiter werden wir eine grössere Menge Firnagral fraktionieren und die verschiedenen Fraktionen auf Emulgierbarkeit und Leimwirkung untersuchen um festzustellen welche Bestandteile die höchste Wirkung haben. Schliesslich werden wir Leimversuche auf der Papiermaschine durchführen.

OKTOBER-NOVEMBER 1942.
=====

V. Papierleimung
(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.

1. Emulgierungsversuche.

A. Allgemein.

Die Untersuchung nach den günstigsten Emulgierungsbedingungen wurde angefangen mit der Messung der mittleren Teilchengrößen der verschiedenen Emulsionen. Es hatte sich bereits früher herausgestellt, dass die für Leimung brauchbaren Emulsionen hauptsächlich aus Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 1μ ($0,001$ mm) bestehen sollen.

Derartige kleine Teilchen kann man nicht mehr direkt mit dem Mikroskop messen, da sie kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes und also kein Bild erzeugen. Bei Anwendung von Dunkelfeldbeleuchtung werden sie infolge des von ihnen zerstreuten Lichtes als kleine Lichtpunkte sichtbar, ohne dass jedoch ihre Abmessungen direkt bestimmt werden können. Dies kann wohl auf indirekte Weise erfolgen, nämlich aus der Brownschen Bewegung oder durch Zählen der Anzahl in einem bekannten Volumen. Letztere Methode wurde in diesem Fall angewendet. Es wurde mit einem Spaltultramikroskop mit einem horizontalen Lichtbündel von $2 - 5\mu$ Dicke gearbeitet. Durch wiederholte Zählung der Anzahl Teilchen in einem Fach des Sehfeldes wurde ein gehörig genauer Durchschnittswert gefunden. Aus der Konzentration der Emulsion und der angewendeten Verdünnung kann dann das Gesamtvolumen der Oelteilchen im gemessenen Teil des Sehfeldes berechnet werden, so dass nach Dividieren durch die Anzahl das Volumen pro Teilchen erhalten wird.

Daraus wurde als mittlere Grösse des Querschnittes gefunden:

Harzemulsion	0,12 μ
Firnagralemlusion (14)	0,11
Hydriertes Destillat (15)	0,12
Konzentrat von Firnagral (17)	0,36
Konzentrat von hydriertem Dest. (16)	0,36

Die letzten zwei Emulsionen ergaben bei Lagerung etwas Niederschlag, so dass für eine ganz stabile Emulsion die Teilchengrösse wohl weniger als etwa $0,2\mu$ betragen soll.

Weiter wurden die Versuchsbedingungen bei der Emulgierung variiert.

a. Die Konzentration der Lauge hatte offenbar einen grossen Einfluss auf die Teilchengrösse. Bei diesen Versuchen wurden immer erst Oel und Harz zusammengeschmolzen und zwar in einem Verhältnis $9 : 1$. Nach Abkühlung wurde dann unter kräftigem Rühren die Lauge zugesetzt und nach genügender Emulgierung weiter mit Wasser bis zu einer Konzentration der Emulsion von 20% verdünnt. In der folgenden

Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Emulsion Nr.	Konzentration % KOH	Teilchengrösse in $\mu = 0,001$ mm
19, 21	0,2	keine Emulsion
25	5	0,33
14, 22	10	0,11 - 0,13
23	20	0,18
24	30	0,30
18	85	keine Emulsion
20	100	keine Emulsion

Hieraus ist ersichtlich, dass die günstigste Konzentration bei etwa 10% liegt.

- b. Ausser der Konzentration der Lauge ist auch die Menge von Bedeutung. Ausgehend von 10% Kolophonium im Oel und 10%igem KOH wurde die Menge KOH, bezogen auf Kolophonium, gesteigert. Eine Mischung, in der 100% Uebermass KOH benutzt wurde, lieferte noch eine gute Emulsion (0,17 μ), aber wenn man immer mehr zusetzt entmischt die Emulsion sich bei etwa siebenfachem Uebermass KOH. Früher hatten wir bereits festgestellt, dass auch wenn der Harz nur für 60% verseift wird, noch gute Emulsionen erhalten werden können. Obwohl eine vollständige Verseifung vorläufig wohl die günstigste scheint, ist dieses Kriterium nicht sehr scharf.
- c. Die dritte Veränderung bezog sich auf die Menge Kolophonium. Sowohl mit 20 wie mit 5% Kolophonium wurden sehr feine Emulsionen erhalten, aber 2% war zu wenig um das Oel in Emulsion zu halten.

Emulsion Nr.	Bemerkungen	Teilchengrösse in μ
26	200% verseift	0,17
27	1000% "	bei 800% entmischt
28	20% Kolophonium	0,09
30	10% "	0,12
29	5% "	0,10
31	2% "	entmischt

- d. Als besondere Tatsache sei erwähnt, dass längeres, kräftiges Rühren während der ersten Phase der Mischung mit der Lauge eine gute Emulgierung sehr förderte. Die auf diese Weise erhaltenen Emulsionen haben eine deutlich grüne Farbe, währenddem sie in Durchsicht rotbraun sind. Weiter erwiesen diese Emulsionen sich auch in 50%iger Konzentration als sehr stabil, was mit Rücksicht auf eventuelle Verpackungs- und Transportspesen als sehr wichtig zu erachten ist. Eine solche konzentrierte Emulsion kann ohne weiteres mit Wasser zu einer rot-durchsichtigen, klaren Flüssigkeit angerührt werden, in der durch direkte visuelle

Beobachtung kein einziges Ölteilchen wahrgenommen werden kann.

B. Emulgierung von SO₂-Konzentraten.

Wie in unserem vorigen Bericht angekündigt, haben wir SO₂-Konzentrate von Firnagral und von hydriertem Lubex-Destillat bereitet. Es stellte sich heraus, dass letzteres Konzentrat doch wieder sehr dunkel gefärbt ist, so dass die Kombination: Hydrierung - SO₂ - Konzentration in bezug auf die Farbe nur wenig Verbesserung ergibt.

Die Emulgierung der beiden Konzentrate verlief schwierig: ein Teil des Oeles blieb zurück, das als Emulgator gebrauchte Kolophonium wurde völlig in die Emulsion aufgenommen. Nach Abscheidung des Oeles erwies sich der emulgierte Teil als eine sehr feine Emulsion. Die folgenden Zahlen geben näheren Aufschluss:

Emulsion 16, Konzentrat von hydriertem Lubexdestillat; zugesetzt 10% Konzentrat, worin 10% Kolophonium, berechnet auf die Gesamtmenge also 1% Kolophonium. Gefunden: 3,5% insgesamt emulgiert, worin 31% Kolophonium, auf das Ganze also 1,1% Kolophonium.

Emulsion 17, Konzentrat von Firnagral; zugesetzt 10% Konzentrat, worin 10% Kolophonium, berechnet auf die Gesamtmenge also 1% Kolophonium. Gefunden: 6,6% insgesamt emulgiert, worin 16% Kolophonium, auf das Ganze also 1,05% Kolophonium.

2. Leimversuche.

Mit den obenbeschriebenen Emulsionen 16 und 17 haben wir einige Versuchsbogen Papier hergestellt, wobei eine sehr gute Leimfestigkeit erzielt wurde. Diese Emulsionen enthielten jedoch noch eine Menge Kolophonium, die an sich schon zu einer guten Leimung führen könnte. Man könnte also meinen, dass die gute Wirkung nur diesem Kolophoniumgehalte zuzuschreiben wäre. Bei quantitativer Vergleichung stellte sich jedoch heraus, dass der Effekt viel grösser ist als mit der im Papier anwesenden Menge Kolophonium allein erreicht werden könnte.

So wurde gefunden:

Emulsion 16. Für eine Wasserdurchlässigkeit von 60 Sekunden ist 2,1% zuzusetzen, Gehalt im Papier 0,6%.

Emulsion 17. Wie oben, zuzusetzen 3,4%, Gehalt 0,9%.

Der Kolophoniumgehalt im Papier betrug bei diesen Versuchen 32% bzw. 18%, bezogen auf das Öl, was einem Gehalt von 0,19 bzw. 0,16% auf die Faser entspricht. Ein so geringer Kolophoniumgehalt könnte nach unseren Versuchen höchstens eine Wasserdurchlässigkeit von 15 Sekunden geben, während für eine genügende Leimung wenigstens eine Menge von 0,9% benötigt ist.

3. Versuche auf der Papiermaschine.

Nachdem die Papiermaschine betriebsfertig gemacht worden war, haben wir darauf einige Versuche angestellt, wobei während der Leimung eine Faserkonzentration im Papierbrei von 1% gewählt wurde. Die erhaltenen Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst.

Versuch Nr.	Leimung	Analyse %	Leimge- halt g/m ²	Ge- wicht g/m ²	Falzzahl		Bruchlänge (km)		Dehnung %		Wasser- durch- lässig- keit
					Länge	Breite	Länge	Breite	Länge	Breite	
1	ungeleimt	für Reinigung und Einlaufen der Maschine									
2	"	1,0	-	86	2400	2000	8,0	4,7	2,6	6,5	10
	Harz 1½ %	1,8	0,8	82	730	360	5,1	3,4	2,0	4,7	45
3	" 1 %	1,5	0,5	86	2800	2100	8,5	4,5	3,8	6,3	32
	" 2 %	2,1	1,1	79	3800	1500	7,7	5,3	3,3	6,4	45
4	ungeleimt	1,65-1,2	0,65-0,2	79	3300	1300	6,4	4,8	2,7	5,6	7
	Emulsion 2%	1,5	0,5	85	2900	2300	6,9	5,0	3,1	5,9	15
	" 4%	2,0	1,0	82	1300	1300	7,3	4,9	3,3	6,3	15
	" 6%	2,5	1,5	76	1100	550	7,1	4,6	2,0	5,2	21

Wie sich schon bei Vergleich von Leimgehalt und Zusatzprozentatz herausstellt, ist die Retention, d.h. der vom Papier aufgenommene Prozentatz Leimstoff, gering. Für die reine Harzleimung betrug diese ungefähr 50%, für die Emulsionsleimung nur 25%. Hierdurch wurde das Umlaufwasser der Maschine sehr trübe. Nach Beendigung von Versuch 4 enthielt das Umlaufwasser:

Faser	0,023%
Oel	0,014%
Salze	0,084%

Das im Wasser befindliche Oel beträgt also 61% vom Fasergehalt gegen höchstens 6% Zusatz. Daraus geht hervor, dass grosse Mengen Emulsion unverändert durch das Papierblatt hindurchgehen, und das Oel sich also im Umlaufwasser anhäuft. Bei dem Zellstoff, der bei den bisher angestellten Laboratoriumversuchen benutzt wurde, war gefunden, dass zur Erzielung einer 60 Sekunden Wasserdurchlässigkeit 0,9% Kolophonium benötigt war. In diesem Fall wurde bei einem Gehalt von 0,8 bzw. 1,1% nur eine Wasserdurchlässigkeit von 45 Sekunden gemessen.

Die benutzte Emulsion von SO₂-Konzentrat aus Lubex-Destillat ergab im Laboratorium bei einem Gehalt von 1,0% eine Wasserdurchlässigkeit von 40 Sekunden. Auch wenn man beim Maschinenversuch den wirklichen Gehalt im Papier berücksichtigt, ist die Leimung noch als sehr schlecht zu bezeichnen.

4. Ausflockungsversuche.

Im Zusammenhang mit den schlechten Ergebnissen der obenbeschriebenen Maschinenversuchen wurde eine Serie Ausflockungsversuche mit einigen Emulsionen, ohne und mit Papierfaser, ausgeführt. Dabei wurde die Konzentration der Faser im Papierbrei auf 1% gehalten, entsprechend der Konzentration bei der Leimung in der Papiermaschine; es wurde 4% Oel, berechnet auf trockne Substanz, zugesetzt, also 0,04% Oel im Papierbrei als Emulsion. Zunächst wurde die Emulsion aus hydriertem Lubexdestillat (15), Teilchengrösse 0,12µ, benutzt.

Diese Emulsion, die bei der angewendeten Verdünnung nur einen Harzgehalt von 0,00013 n. hat, weist bei Zusatz von HCl (bis 0,025 n.) oder Al₂(SO₄)₃ (bis 0,012 n.) keine Ausflockung auf. Ein hundertfaches Übermass Al⁺⁺⁺ oder 200 x HCl gibt also keine Koagulation. Führt man jedoch den-

selben Versuch bei Anwesenheit der früher für die Leimversuche benutzten Sulfitzellstofffaser aus, so geben Mischungen mit 5 Äquivalenten Al^{+++} nur noch eine geringe Trübung nach Filtrieren, diejenigen mit 10 oder mehr Äquivalenten werden ganz klar.

Wenn man also nur für ein Uebermass Aluminiumsulfat sorgt, wird die ganze Emulsion auf die Fasern präzipitiert.

Der gleiche Versuch mit der für die ersten Maschinenversuche verwendeten Sulfitzellulose gibt ein negatives Resultat, sogar Mischungen mit einer hundertfachen Menge Al^{+++} sind trübe. Die Erklärung dieser Abweichung ist in der elektrischen Ladung der Faser zu suchen. Normalerweise ist diese negativ. Auch die üblichen Harzemulsionen sind negativ, während das Al^{+++} als stark geladenes Ion die Verbindung zustande bringen soll. Offenbar hatten wir es hier mit einer praktisch nicht geladenen Faser zu tun, so dass die normale Präzipitation nicht stattfinden konnte.

Es wurde jetzt versucht mittels einer Vorbehandlung die Faser negativ zu laden.

1. Der Erwartung zuwider gab KOH keine Veränderung.
2. Behandlung mit Schwefelsäure ergab tatsächlich den erwünschten Effekt. Wenn mit 2 n. H_2SO_4 geschüttelt und nachträglich sorgfältig gewaschen wurde, trat bereits vollständige Ausflockung auf ohne Al^{+++} -Zusatz. Behandlung mit 0,4 n. bzw. 0,01 n. H_2SO_4 gab ohne Al^{+++} wenig Koagulation, aber mit Al^{+++} wurde die gesamte Emulsion an die Faser gebunden. Es stellte sich jedoch heraus, dass trotz gutem Waschen doch noch ein Teil der Säure an die Faser adsorbiert bleibt, wodurch diese beim Trocknen verkohlt, so dass diese Vorbehandlungsmethode nicht brauchbar ist.
3. Mit Salzsäure (2 n.) vorbehandelte Faser ergab mit Al^{+++} gute Ausflockung. Auch dieses Verfahren hat einen praktischen Nachteil, nämlich die Entwicklung von HCl -Dampf in der Trockenpartie der Papiermaschine, wodurch diese stark angegriffen werden würde. Da die Faser negativ geladen werden soll, ist die Anwesenheit eines stark geladenen Anions wichtig.
4. Natriumphosphat wurde in 0,4 n. und 0,01 n-Lösung versucht. Beide Konzentrationen gaben ein gutes Resultat; mit Al^{+++} in 10-facher Menge in bezug auf das Harz wurde vollkommene Ausflockung erzielt. Den gleichen Erfolg ergab jedoch Natriumsulfat.
5. Anfangend mit einer 5%igen Natriumsulfatkonzentration wurde diese immer vermindert, bis festgestellt wurde, dass etwa 0,001 n. Na_2SO_4 genügte um die Sulfitfaser negativ zu laden.
Ein Versuch, bei dem statt einer Emulsion von hydriertem Lubexdestillat eine Firnagremulsion verwendet wurde, ergab dasselbe Resultat. Die Menge Sulfat ist so gering, dass sie ohne Beschwerde im Papierbrei bleiben kann.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei Messung der mittleren Teilchengröße einer Anzahl Leimungsemulsionen wurde festgestellt, dass die Teilchengröße für eine ganz stabile Emulsion weniger als etwa 0,2 μ sein soll.

In bezug auf die Emulgierungsbedingungen stellte sich heraus:

- a. dass die günstigste Laugekonzentration bei etwa 10% liegt;
- b. dass die vorzugsweise zu benutzende Menge Lauge nicht scharf abgegrenzt werden kann; eine vollständige Verseifung gibt wahrscheinlich wohl die besten Ergebnisse;
- c. dass eine Menge Kolophonium von etwa 5% noch sehr feine Emulsionen gibt, dass 2% jedoch zu wenig ist um das Öl emulgiert zu halten;
- d. dass längeres und kräftiges Rühren bei Zusatz der Lauge grüngefärbte Emulsionen liefert, die in einer Konzentration von 50% noch sehr gut haltbar sind.

Die Emulgierung des SO_2 -Konzentrates von Firnegral und des hydrierten Lubexdestillates ergab Schwierigkeiten. Letzteres Konzentrat war wieder sehr dunkel gefärbt, so dass, was Farbverbesserung betrifft, die Hydrierung bis jetzt wenig Vorteile darbietet. Es stellte sich heraus, dass mit dem emulgierten Teil beider Konzentrate eine sehr gute Leimung bewerkstelligt werden konnte.

Die ersten Versuche auf der Papiermaschine ergaben noch keine zufriedenstellenden Resultate. Bei den aus diesem Grunde ausgeführten Ausflockungsversuchen auf Laboratoriumsmasstab stellte sich heraus, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die Faser praktisch nicht geladen ist, wodurch eine normale Präzipitation nicht erfolgen kann. Es wurde gefunden, dass Zusatz von 0,001 n. Natriumsulfat genügt zur negativen Ladung der Sulfitfaser.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Versuche auf der Papiermaschine werden mit vorbehandelter Zellulose fortgesetzt werden. Es wird geprüft werden, ob durch Zusatz von etwas Na_2SO_4 zu der Flüssigkeit im Holländer beim Mahlen bereits der Zellulose die richtige Ladung verliehen werden kann. Weiter wird die Emulgierung von Konzentraten mit anderen Alkalien und mit wirksameren Emulgatoren fortgesetzt werden.

DEZEMBER 1942.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.Emulgierversuche.

Die im Oktober-Novemberbericht beschriebenen Emulgierversuche mit Firnagral, wobei die Menge Alkali, dessen Konzentration und die Menge Kolophonium variiert wurden, sind mit einer Serie Emulgierungen mit verschiedenen Alkalien ergänzt worden. Es wurden nunmehr NaOH, KOH und NH₄OH verglichen. Die Konzentrationen wurden derart gewählt, dass die verdünnten Lösungen dieselbe Normalität hatten wie eine 10%ige KOH-Lösung. Früher war ja gefunden, dass für KOH das Optimum ungefähr bei 10% liegt. Die Emulgierung ergab keine Schwierigkeiten. Bei Verwendung von 5% Kolophonium als Emulgator wurde für die mittlere Teilchengrösse gefunden:

KOH	0,10 μ
NaOH	0,23 μ
NH ₄ OH	0,22 μ

Sämtliche Emulsionen sind stabil. Unter den vorliegenden Bedingungen wird mit KOH offenbar eine wesentlich feinere Emulgierung erzielt.

Es wurden auch mit SO₂-Konzentrat von Firnagral Emulgierversuche angestellt. Es stellte sich dabei heraus, dass ein derartiges Konzentrat bei Anwendung von Kolophonium und KOH eine bedeutend grössere Menge Emulgator erforderlich macht als Firnagral selbst. So erhält man mit 10% Harz keine Emulsion, mit 20 oder 30% wohl. Ausser Kolophonium wurden mehrere andere Emulgatoren geprüft. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Emulgierung von SO₂-Konzentrat von Firnagral.

Versuch Nr.	Emulgator	Resultat
44 a	Kolophonium 10%- KOH	keine Emulsion
34	" 20%- "	sehr gut, 0,12 μ Teilchengrösse
44 b	" 30%- "	sehr gut, 0,11 μ
40	Tallöl 20% - KOH	gut, noch Teilchen von 2 μ anwesend
35	Montanwachs 20%- KOH	keine Emulsion
36	Na-Sulfonat A 20%	setzt sich stark ab, 5 μ
37	" 15%, Koloph. 5%	" " " " , 5 μ
38	" 20%, Alkohol 5%	ziemlich gut, teilweise 0,2 μ " 2-5 μ
39	" B 16%	keine Emulsion
41	Sulfonat von AX-Dest, 20%	" " (AX = Kondensationsprodukt Acetylen-Xylen)
42	Estersalze 20%	keine Emulsion

Hieraus lässt sich schliessen, dass die Emulgierung mit Sulfonaten A zwar möglich ist, die mit Kolophonium jedoch zu bevorzugen ist. Eventuell wäre Tallöl als Ersatz zu verwenden.

Weiter zeigte sich, dass die Emulgierung überhaupt vereinfacht werden kann, indem nicht, wie bisher üblich, beim Verdünnen mit Wasser bis zu Ende gerührt wird, sondern die sehr konzentrierte Emulsion in Wasser ausgegossen wird. Bei starkem Rühren von verdünnten Emulsionen mit Harz als Emulgator war das Schäumen sehr störend. Ausserdem wurde ein Teil des Oeles aus dem Schaum abgesetzt. Solange die Emulsion noch vom Wasser-in-Oel-Typus ist, tritt kein Schäumen auf. Verdünnt man nun diese Mischungen unter starkem Rühren bis der Typus gerade in eine Oel-in-Wasser-Emulsion umgeschlagen ist, so kann man diese sehr konzentrierten Oel-in-Wasser-Emulsionen gleich in Wasser ausgiessen. Voraussetzung für eine gute Verteilung ist, dass die Temperaturen von Emulsion und Wasser gleich sind. Die so bereiteten verdünnten Emulsionen sind weniger fein als die durch allmähliches Verdünnen unter Rühren bereiteten, aber doch sehr stabil. Teilchengrößenbestimmungen ergaben das folgende:

Versuch Nr.	30	Firnagral (10% Kolophonium)	0,12 μ
"	"	46 Idem ausgegossen	0,40 μ
"	"	34 SO ₂ -Konzentrat (20% Kolophonium)	0,12 μ
"	"	45 Idem ausgegossen	0,27 μ

Leimversuche.

Im vorigen Bericht wurden die bei der Leimung einer Sulfitzellulose auftretenden Schwierigkeiten erwähnt. Gleichzeitig wurde angegeben wie die Haftfestigkeit der Leimemulsionen an der Faser mittels einer Vorbehandlung (mit Na₂SO₄) verbessert werden konnte. Diese Untersuchung wurde mit einem Mahlungsversuch, bei der die Zellulose im Holländer in einer Lösung von 1 g Na₂SO₄ · 10 H₂O pro Liter destillierten Wassers gemahlen wurde, fortgesetzt. Es ergab sich jedoch, dass ohne Abfiltrieren die Haftfestigkeit des Leimes doch noch ungenügend war. Der Faserbrei wurde also abgesogen und ausgepresst und wieder in destilliertes Wasser verteilt. Ein kleiner Vorversuch zeigte eine nicht unbefriedigende Leimung, so dass wir einen Maschinenversuch anstellten, wobei mit Firnagral-emulsion geleimt wurde. Dieser Versuch war ein vollkommener Misserfolg. Das Papier haftete sich ausserordentlich stark an Sieb und Walzen, so dass nur mit Mühe einige Stücke auf die Trockenpartie gebracht werden konnten. Diese Stücke zeigten noch viele Oelflecke und Löcher. Das Rückwasser war klar. Auch die Analyse ergab, dass die Präzipitation des Leimes wohl gut gelungen war, denn im Faserbrei wurden 4,4% Oel auf trockenem Stoff gefunden gegen 4,5% im Papier. Trotz dieses hohen Gehaltes war die Leimung schlecht (Wasserdruchlässigkeit 48 Sek.). Bei mikroskopischer Beobachtung war deutlich zu sehen, dass das Papier stellenweise Oelanhäufungen enthielt. Nicht alle Fasern wurden gleich stark bedeckt. Auf manchen waren nun vereinzelt Tröpfchen wahrzunehmen, oft nach Schraubenlinien auf die Faser abgelagert; andere Fasern waren ganz mit einer Oelschicht bedeckt.

Aus diesen Angaben wurde geschlossen, dass die Vorbehandlung im Holländer doch nicht dazu geführt hat, dass die Zellulose den Leim besser bindet. Weiter wurde die Leimemulsion offenbar dermassen stark präzipitiert, dass sie vollkommen koagulierte und grob zwischen den Fasern abgesetzt wurde.

Eine Vergleichung in Laboratoriumsmaßstab dieser Sulfitzellulose (Nr.2) mit der früher bei den Laboratoriumversuchen benutzten (Nr.1) durch Leimung mit einer Emulsion von Firnagralkonzentrat wies auch wieder eine gute Leimung von Zellulose 1 und eine sehr schlechte von Zellulose 2 nach.

Zu einem besseren Vergleich der verschiedenen Emulsionen wurde auf einen anderen Grundstoff, nämlich Natronkraftzellulose, übergegangen. Bekanntlich lässt nach dem Sulfatverfahren bereitete Zellulose sich sehr leicht leimen. Dies war auch jetzt wieder der Fall. Mit verschiedenen Emulsionen wurden (bei Laboratoriumversuchen) sehr gute Resultate erzielt. Diese sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Dabei ist zu bemerken, dass Emulsionen von Firnagralkonzentrat sich in vielen Fällen mit Kolophoniumemulsionen gleichwertig erwiesen. Die mit Sulfonaten A bereiteten Emulsionen sind jedoch viel schlechter als die mit Kolophonium. Augenscheinlich ist Kolophonium nicht nur als Emulgator nötig, sondern auch zur Bindung der Emulsionsteilchen an der Faser. Auffallend ist gleichfalls, dass das mit dem feinsten Teil der Emulsion geleimte Papier (AS) schlechter war als das mit der ganzen Emulsion geleimte (AR). Auch bei den Emulsionen AV-AY (Firnagralkonzentrat) und AW-AX (Firnagralkonzentrat), die immer nur in der Teilchengröße verschieden sind, wurde gefunden, dass die ausgegossenen Emulsionen, welche die größten sind, bestimmt nicht am schlechtesten leimen. Dies widerspricht der allgemein vertretenen Meinung, dass eine Leimemulsion um so besser leimt je feiner sie verteilt ist.

Tabelle 2.

Leimversuche mit Kraftzellulose.

Papier Marke	Leim (Querschnitt Teilchen in μ)	Gew. g/m ²	Leim- gehalt Gew. %	Was- ser- durch- lässigkeit, Sek.	Leim- fak- tor
AM	nicht geleimt	113	(0,30)	< 1	-
AN	Kolophonium	102	1,95	166	82
AP	"	95	0,66	134	225
AT	Tallöl	98	1,15	200	181
AV	(Firnagralkonzentrat) 0,13	115	0,53	181	258
AY	(" (ausgegossen) 0,40 μ	101	0,56	203	353
AO	Firnagralkonzentrat (Koloph.)	110	1,9	230	100
AQ	" " "	78	0,83	65	129
AU	" " (Tallöl)	99	0,85	120	144

Papier Marke	Leim (Querschnitt Teilchen in μ)	Gew. g/m ²	Leim- gehalt Gew. %	Was- ser- durch- lässig- keit Sek.	Leim- fak- tor
AW	(Firnagral-Konzentrat (Koloph.) 0,11 μ)	113	0,58	318	429
AX	(" " (ausgeg.) 0,32 μ)	105	0,53	270	462
AR	(" " (Sulfon. A) 2 μ)	107	0,53	18	25
AS	(" " (Sulfon. A) fein 0,2 μ)	83	1,15	10	13

In Tabelle 2 wird ein "Leimfaktor" erwähnt. Darunter wird verstanden die Wasserdurchlässigkeit in Sekunden, umgerechnet auf ein Papiergewicht von 100 g/m² (quadratisch zum Gewicht) und durch den Gehalt in Prozenten dividiert. Auf diese Weise werden kleine Differenzen in Papierstärke und Leimstoffgehalt ausgeschaltet. Es ergibt sich, dass dieser Faktor bei geringen Prozentsätzen ansteigt, m.a.W. für kleine Mengen zugesetzten Leimes wird die erzielte Leimfestigkeit verhältnismässig besser. Für diese niedrigen Gehalte ist die Leimung verhältnismässig günstiger.

Nachdem also nachgewiesen war, dass wenigstens im Laboratorium mit diesen Firnagral- und Firnagralkonzentrat-Emulsionen geleimt werden kann, wurde wieder zu Maschinenversuchen geschritten. Bei Anwendung dieser Kraftzellulose stellte sich jetzt wieder eine andere Schwierigkeit ein, nämlich Bildung dünner runder Stellen in der Papierbahn. Bei Verschlimmerung dieser Erscheinung begann das Papier auch an Sieb und Walzen zu kleben. Im Gegensatz zu der früher beschriebenen Sulfitzellulose zeigte die Sulfatzellulose diese Fehler auch bei Leimung mit Kolophonium und sogar ungeleimt.

Nach weiteren Versuchen konnte die Ursache auf einen unrichtigen Säuregrad des Faserbreies und des Rückwassers zurückgeführt werden. Wird bei Sulfitzellulose ein p_H von 4,5 als richtig angenommen, dieser soll für Sulfatzellulose 6 bis 7 betragen. Bei Maschinenversuchen mit ungeleimtem Papier, sowie bei Kolophoniumleimung, traten dann die bewussten runden dünnen Stellen nur noch vereinzelt auf. Sie sind Luftblasen auf dem Sieb zuzuschreiben, die sich darauf festsetzen wenn das Sieb fett oder mit einer Harzschicht bedeckt ist. Infolge einer zu starken sauren Reaktion des Wassers löst sich (peptisiert) augenscheinlich das Eigenharz des Papiers.

Will man mit Lubexemulsionen leimen, so tritt die Schwierigkeit auf, dass diese sich bei einem Säuregrad von 6 noch nicht genügend absetzen. Dieser Beschwerde wurde vorläufig dadurch abgeholfen, dass man extra Alkali und Aluminiumsalz zusetzt, so dass bei diesem p_H = 6 dann bereits mehr

Kolophoniumemulsionen gleichwertig sind. Da Kolophoniumemulsionen viel bessere Resultate geben als die mit Sulfonaten A bereiteten, scheint also Kolophonium ausser als Emulgator auch bei der Bindung der Emulsionsteilchen an der Faser eine Rolle zu spielen.

Weiter würde, im Gegensatz zur allgemein vertretenen Auffassung, dass eine Emulsion um so besser leimt je feiner sie ist, gefunden, dass z.B. Leimung mit dem feinsten Teil einer Firnagralkonzentratemulsion weniger gut ist als mit der ganzen Emulsion.

Bei Maschinenversuchen mit Kraftzellulose ergab sich, dass die auftretenden Schwierigkeiten dadurch behoben werden können, dass man den p_H auf 6-7 einstellt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Studium der Präzipitierung von Lubex Emulsionen.

Emulgierung der bei Destillation von Firnagral erhaltenen Fraktionen und Leimversuche mit den gewonnenen Emulsionen.

Chemische Umsetzung von Lubex, zunächst durch Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid.

ht

JANUAR 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1) Emulgierung.

Mittels Dampfvakuumdestillation haben wir Firnagral in eine Anzahl Fraktionen getrennt, die näher auf Emulgierbarkeit geprüft wurden. Die zweite, vierte und sechste Fraktion sowie den Rückstand haben wir zur Konzentrierung der Aromate weiter behandelt und danach emulgiert. Eine Uebersicht der Resultate gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Emulgierung von Firnagralfraktionen.

Fraktion Nr.	Menge % des Ein- lasses	Kessel- temp. °C 6 mm Druck	Emulsion			Emul- gie- rungs- temp. °C	Bemer- kungen
			Stabili- tät	Farbe	Quer- schnitt μ		
1	0 - 8½	260-280	sehr gut	weiss	0.10	20	
3	17 - 25½	290-298	" "	creme	0.10	20	
5	34½ - 45	305-312	schlecht	gelb	0.18	20	
7	56 - 65	320-331	sehr gut	"	0.10	35	
8	65 - 72	331-350	sehr	dunkel-	0.21	40	
8c	"	"	schlecht	gelb			
Rück- stand	72 - 100	-	sehr gut	gelb	0.14	50	Emulsion mit Kasein
Kon- zen- trate:							
2	8½ - 17	280-290	sehr gut	grau	0.11	40	
4	25½ - 34½	298-305	" "	"	0.10	50	
6	45 - 56	312-320	bei Konzentrierung gegangen			verloren	
Rück- stand	72 - 100	-	sehr gut	dunkel- grau	0.11	65	

Hierzu kann folgendes bemerkt werden:

Die übergeführten Fraktionen waren anfänglich sehr hellgefärbt, von gelb zu hellrotbraun, aber beim Stehen an der Luft (im Dunkeln) wurden sie allmählich dunkler. Dass diese Verfärbung in der Oelschicht von oben nach unten verlief, wies darauf hin, dass sie eine Folge von Oxydation durch den Luftsauerstoff sein soll. Mit infolge dieser hellen

Farbe der Ausgangsprodukte für die Emulgierung waren die erhaltenen Emulsionen sehr hell gefärbt. Ohne Konzentration gaben die höheren Fraktionen eine gröbere Emulsion. Beim Rückstand wurde die Emulsion sogar sehr instabil. Es wurde gefunden, dass, wenn neben dem üblichen Kolophonium auch Kasein als Emulgator verwendet wird, auch diese Produkte eine stabile Emulsion ergeben. Die Teilchengrösse wird dann etwas geringer als mit Kolophonium allein und die Stabilität wird ausserordentlich gefördert. Später stellte sich heraus, dass nachträglicher Zusatz von 5 - 10% Kaseinlösung zu der Emulsion (berechnet als Menge Kasein : Oel) gleichfalls eine genügend stabilisierende Wirkung hat, aber die Teilchengrösse nicht verändert.

Nach Konzentrierung ergaben sämtliche Fraktionen (2, 4 und Rückstand) sehr feine Emulsionen, die vollkommen stabil waren. Bemerkenswert ist die graue Farbe, welche diese Emulsionen aufweisen.

2. Leimversuche.

Mit den obenbeschriebenen Emulsionen aus Firnagral-Fraktionen wurden Leimversuche angestellt. Als Grundstoff wurde eine weisse Sulfitzellulose gewählt. Immer wurden 3% Oel in Emulsionsform zugesetzt und mit Aluminiumsulfat zu einem $p_H = 4,5$ niedergeschlagen. Durch Extraktion mit Alkohol-Benzol wurde der Oelgehalt im trocknen Papier bestimmt. Die Wasserdurchlässigkeit wurde wieder mit NH_4CNS und $FeCl_3$ -Lösungen gemessen. Dividierung durch das Quadrat des m^2 -Gewichtes brachte die gefundene Zeit zu dem Wert für Papier von 100 g/m^2 zurück. Dividierung dieser letzten Zahl durch den Oelgehalt ergab wiederum den Leimfaktor, der ein Mass für die Wirksamkeit der Oelfraktion als Papierleimstoff bildet. Von den betr. Messungen geben Tabelle 2 und Diagramm 5708-1B4 die Resultate.

Dazu kann an erster Stelle bemerkt werden, dass die leimenden Eigenschaften zunehmen je nachdem die Fraktion höher ist. Mit derselben Zellulose ergab Firnagral an sich einen Leimfaktor 27, so dass die Fraktionen 1 bis einschl. 5 eine geringere Wirkung haben und die Fraktionen 7 bis einschl. Rückstand besser sind als das ursprüngliche Oel. Die Scheidung zwischen diesen beiden Gruppen liegt ungefähr bei 50% Destillat. Indem man also vom Firnagral 50% abdestilliert, kann man einen Rückstand mit stärker leimender Wirkung gewinnen.

An zweiter Stelle ist es klar, dass der bei unseren Versuchen bis 72% abdestillierte Rückstand sehr wesentlich besser ist als die höchste noch destillierbare Fraktion. Emulsion und Papier bekommen dann jedoch zugleich eine sehr dunkle Farbe.

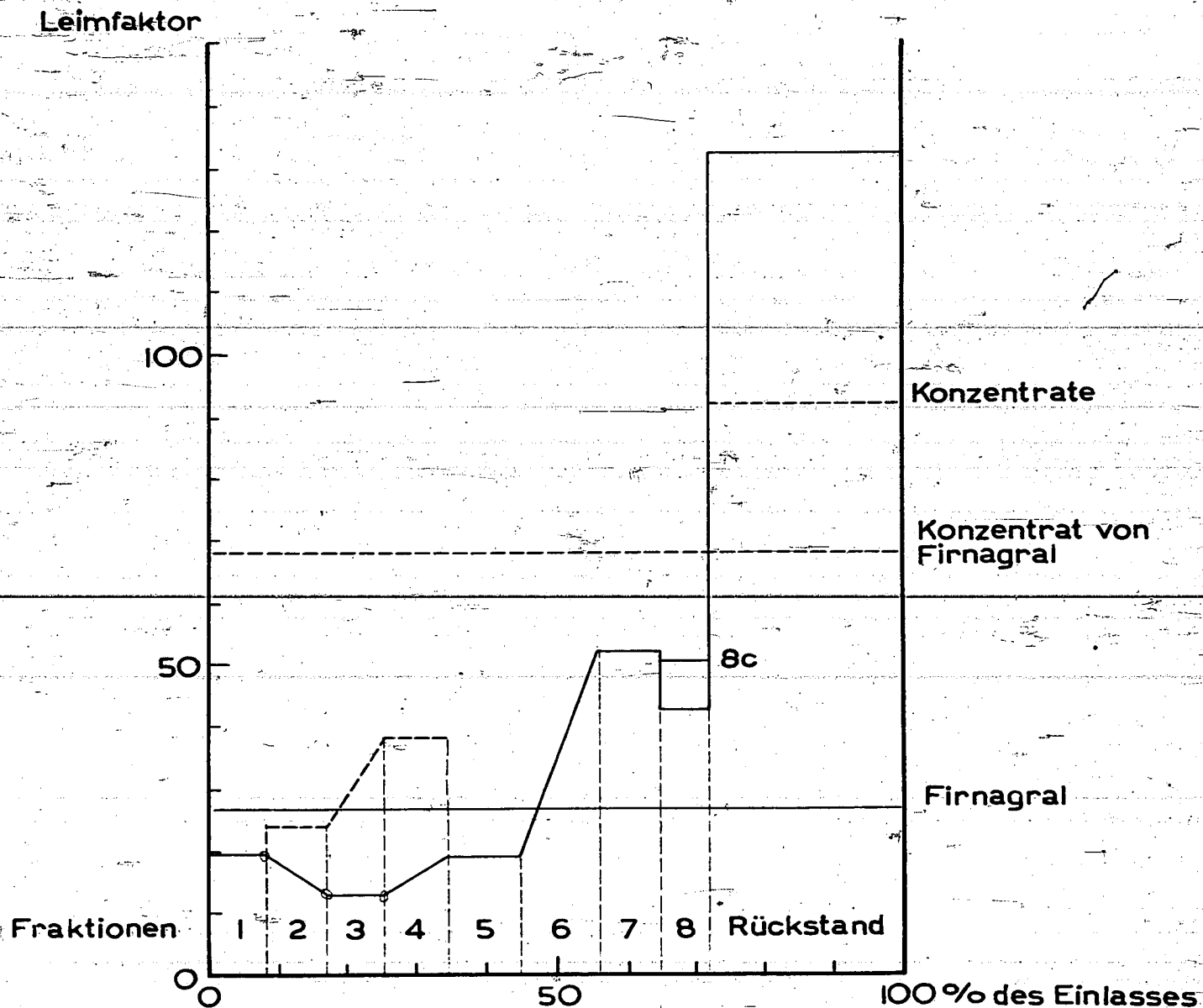


Tabelle 2.

Leimversuche mit emulgierten Firnagral-Fraktionen.

Fraktion Nr.	Papier- gewicht g/m ²	Wasserdurch- lässigkeit		Oel- gehalt Papier %	Leim- fak- tor	Farbe Papier
		Sek.	per 100 g/m ² Sek.			
1	99	32	33	1.65	20	etwas gelb
3	110	26	21	1.7	13	" "
5	145	57	27	1.4	19	sehr hell- gelb
7	99	108	110	2.1	52	hellgelb
(8	118	109	78	1.8	43	" "
(8 (Kasein)	140	149	76	1.5	51	" "
Rückst.	132	345	198	1.5	132	braungelb
Konzentrate:						
2	151	59	28	1.1	24	hellgelb
4	162	120	46	1.2	38	" "
Rückst.	137	261	139	1.5	92	dunkelbeige

Man könnte die Resultate der Versuche wie folgt zusammenfassen:

- Das Destillat bis 50% des Einlasses leimt schlechter als das Ausgangsprodukt;
- Das Destillat von 50-75% des Einlasses leimt etwa zweimal so gut wie das Firnagral an sich und gibt ein Papier mit viel hellerer Farbe.
- Der Rückstand (etwa 25% des Einlasses) leimt vorzüglich (etwa 5 x so gut wie Firnagral), gibt jedoch ein dunkelgefärbtes Papier.

Betreffend die Konzentrate kann folgendes bemerkt werden:

Konzentrat von Fraktion 2 leimt etwas besser als die nächstliegenden Fraktionen 1 und 3 ohne Konzentration, aber noch wohl schlechter als Firnagral.

Konzentrat von Fraktion 4 leimt etwa 2 x so gut wie die Fraktionen 3 und 5, aber nur wenig besser als das Firnagral an sich. Der Leimfaktor beträgt nur die Hälfte dessen für das gesamte Firnagral-SO₂-Konzentrat, wofür früher 68 gefunden wurde.

Von Fraktion 6 ist das Konzentrat bei der Bearbeitung verloren gegangen.

Das Konzentrat des Rückstandes leimt erheblich schlechter als der Rückstand an sich, aber etwas besser als das gesamte Firnagral-Konzentrat.

Eine Vergleichung zwischen Konzentrierung mit SO₂ und Fraktionierung durch Destillation könnte man wie folgt durchführen:

Wenn Papier (Sulfitzellulose) direkt mit Firnagral geleimt wird, ist ein Gehalt von 2,75% notwendig um die Leimfestigkeit (Wasserdurchlässigkeit) auf 60 Sekunden zu bringen. Das heisst, dass mit 1 kg dieses Lubex 36 kg Papier geleimt werden können.

Für das SO₂-Konzentrat von Firnagral beträgt dieser Gehalt 0,94%, was mit 106 kg Papier pro kg Konzentrat übereinstimmt. Letzteres wurde nun mit 65% Ausbeute aus dem Lubex benutzt, so dass in dieser Weise mit 1 kg Firnagral 69 kg Papier geleimt werden könnten.

Der Destillationsrückstand leimte so stark, dass für 60 Sekunden Durchlässigkeit nur 0,45% benötigt sein würde. Dieser Rückstand betrug 28% des Einlasses so dass in Form eines Destillationsrückstandes 1 kg Firnagral für 62 kg Papier genügen würde. Nimmt man die Fraktionen von 50-72% des Einlasses, von denen man 1,35% benötigt bei einer Ausbeute von 22% auf Firnagral, so würde man also aus derselben Menge Lubex auch noch 16 kg Papier mit Destillatfraktionen leimen können. Mit 1 kg Firnagral könnten also ausserdem 78 kg Papier geleimt werden.

Obwohl diese Ziffer nur einen vorläufigen Wert haben und wir daraus noch nicht schliessen wollen welche Bearbeitung (Extraktion oder Destillation) den Vorzug verdient, zeigt sich jedenfalls, dass beide eine deutliche Verbesserung in Bezug auf das ursprüngliche Lubex geben.

Kombinierung der beiden Methoden, derart, dass erst destilliert und darauf konzentriert wurde, führte jedoch zu einem geringeren Effekt. Obwohl dies nur einmal versucht wurde und ein zweiter Versuch zwar ein etwas günstigeres Resultat ergeben könnte, kann doch als sehr wahrscheinlich angenommen werden, dass Kombination der beiden Verfahren keinen Vorteil ergeben wird, der den gesteigerten Kosten und der grösseren Mühe proportional wäre.

3. Präzipitationsversuche.

Im vorigen Bericht wurde das Vermuten ausgesprochen, dass die Tatsache, dass die Leimung mit Firnagral-Konzentrat auf der Maschine weniger gut ausgefallen war als bei den Handsiebversuchen, auf einen hohen Aluminiumgehalt des Maschinenpapiers zurückzuführen sei. Um dies zu überprüfen wurde von einigen Papiermustern der Al-Gehalt bestimmt. Tabelle 3 gibt die Bestimmungsergebnisse:

Tabelle 3.

Papier Nr.	Umschreibung	Leimfaktor	Al-Gehalt Gew.% auf Trockenstoff
11-2	Maschine, 1% Kolophonium	176	0,27
BH'	Handsieb, 1% Firnagral-Konz.	125	0,28
12-1	Maschine, nicht geleimt	-	1,40
12-3	" , 1% Firnagral-Konz.	57	0,90
13	" , " "	7	1,13

Hierdurch wird zur Genüge bestätigt, dass schlechte Leimung und hoher Aluminiumgehalt zusammengehen. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass Papier BH¹ aus demselben Faserbrei gemacht wurde wie 12-3 und 13 und dass offenbar der hohe Al-Gehalt erst auf der Maschine entsteht.

Der Hauptunterschied zwischen Handsieb und Maschine liegt darin, dass auf der Papiermaschine das Verdünnungswasser zirkuliert und auf dem Handsieb nur einmal verwendet wird. Man kann also erwarten, dass die grosse Menge Al aus diesem Rückwasser aufgenommen wird, wo es sich aus irgendwelchem Grunde angehäuft hat. Aus der Anwesenheit von viel extra Aluminium im Papier wird die schlechte Leimfestigkeit zur Genüge erklärt. Wird doch das Aluminium, insoweit es nicht an den Harzsäuren gebunden ist, als Al_2O_3 in mehr oder weniger hydratisierter Form vorhanden sein. Da dieser Niederschlag flockig und stark wasseraufsaugend ist, werden Wasser und Tinte leicht in das Papier eindringen können.

Die Anwesenheit von viel Al im Rückwasser der Maschine kann verursacht werden durch die Verwendung von zu viel Al-sulfat zum Präzipitieren der Emulsion. Um die in diesen Emulsionen als Emulgator vorhandenen Harzsäuren allein zu präzipitieren, ist nur ein kleiner Teil des gesamten Aluminiumsulfats nötig, das anzuwenden ist um den ganzen Papierbrei auf den richtigen p_H zu bringen.

Wurde bisher bei einem $p_H = 4,5$ geleimt, wobei der grösste Teil des Al noch gelöst bleibt und also unbehindert Papier und Sieb passiert, die letzten Versuche mit Kraftzellulose mussten bei $p_H = 6$ verarbeitet werden, wobei ein Teil des Uebermasses Al als Hydroxyd niederschlagen kann. Es wurde nun versucht auch auf dem Handsieb diese Abweichung hervorzurufen indem extra Al-sulfat und Alkali zugesetzt wurden.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist es nicht gelungen auf diese Weise die Leimung deutlich zu beeinflussen.

Tabelle 4 (siehe S. V -39-)

Nur bei den letzten drei Versuchen gibt Papier BN2 einen Hinweis dafür, dass zu viel Al im Verdünnungswasser schädlich sein kann. Bei sämtlichen vorangehenden Versuchen wurde der Brei von 1% Konzentration erst auf den richtigen Säuregrad eingestellt und danach auf dem Sieb mit destilliertem Wasser verdünnt. Nachträgliche Verdünnung des fertiggestellten Papierbreis mit Al-haltigem Wasser bringt offenbar viel mehr Al in das Papier als Zusatz von extra Al zu diesem Brei vor Verdünnen.

Dass bei Versuch BN4, verdünnt mit dem verdächtigen Maschinenrückwasser, kein Rückgang der Leimung auftrat, kann auf die stärkere Ansäuerung zurückzuführen sein (bis 4,5 statt 6,5 bei Versuch BN2).

Obwohl jetzt wahrscheinlich wohl angenommen werden darf, dass die bewusste schlechte Leimung dem Uebermass Al im zirkulierenden Rückwasser der Papiermaschine zuzuschreiben ist, ist es noch nicht deutlich aus welchem

Grunde die Störung gerade wohl bei der Firnagral-Leimung und nicht bei der Kolophonium-Leimung auftritt. Vielleicht hängt dies zusammen mit der im ersten Fall festgestellten starken Verschiebung des p_H des Wassers bei der Bereitung, und zwar in die alkalische Richtung. Diese Erscheinung wird zur Erläuterung der besprochenen Schwierigkeiten noch näher studiert werden.

Tabelle 4.

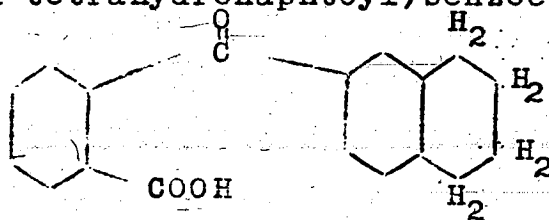
Ver- such Nr.	Umschreibung	Wasser- durch- lässig- keit Sek. für 100 g/m ²	Oil- gehalt Gew. %	Leim- fak- tor
BH	Präzipitation mit Al-Sulfat bis $p_H = 4,5$	107	0,73	148
BN 5	Idem	72	0,56	128
BN 6	Idem, unter Vakuum scharf abge- sogen	112	0,62	180
BH'	Wie BH	48-90	0,55	88-164
BL	Zuerst extra KOH, danach Präzi- pitation mit Al bis $p_H = 6,5$	102	0,85	120
BJ	Präzipitation mit Al bis $p_H = 4,5$, da- nach KOH bis $p_H = 6,5$	95	0,71	134
BN 4	Präzipitation mit Al bis $p_H = 4,5$ verdünnt mit Maschinenrückwasser	104	0,67	155
BI	Präzipitation mit H_2SO_4 bis $p_H =$ 4,5	81	0,53	153
BM	Zuerst extra KOH, danach Präzi- pitation mit H_2SO_4 bis $p_H = 6,5$	3	0,04	75
BK	Präzipitation mit H_2SO_4 bis $p_H =$ 4,5, danach KOH bis $p_H = 6,5$	12	0,36	33
BK'	Duplo von BK	6-40	0,20	35-270
BN 1	Präzipitation mit Al.sulfat bis $p_H = 6,5$, verdünnt mit dest. Wasser	94	0,6	158
BN 2	Idem, Dünenwasser mit Al auf $p_H =$ 6,5 gebracht	47	0,6	78
BN 3	Idem, Dünenwasser mit H_2SO_4 auf $p_H = 6,5$ gebracht	99	0,6	157

4. Chemische Behandlung.

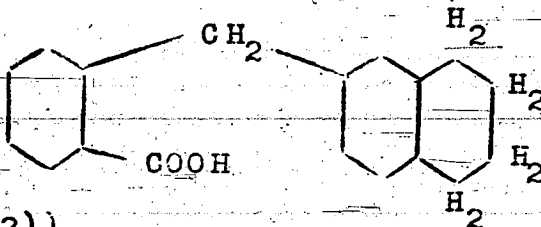
Ausgehend von der Annahme, dass die Brauchbarkeit eines Stoffes als Papierleim an erster Stelle durch die Anwesenheit von Säuregruppen bedingt wird, wurde versucht diese in das

Lubex einzuführen. Da das verwendete Firnagral und sogar die daraus durch Destillation bereiteten Fraktionen noch eine sehr komplexe, unbekannte Mischung von Verbindungen darstellen, wurde zunächst mit einem Modellstoff gearbeitet. Aus der Elementaranalyse hatte sich herausgestellt, dass im Firnagral das Verhältnis H : C ungefähr 1.3 : 1 beträgt (siehe Julibericht 1942, Seite V - 10). Als Modellstoff wurde Tetralin ($C_{10}H_{12}$) gewählt, weil das H : C Verhältnis hier ungefähr dasselbe ist und der Stoff ausserdem aromatisch ist.

Durch Kupplung mit Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ wurde daraus 2-(β -1.2.3.4-tetrahydronaphtoyl)benzoesäure³ bereitet:



und durch Reduzieren mit KOH und Zn-Staub die 2-(β -1.2.3.4-tetrahydromenaphtyl)benzoesäure



(Ber. 75, 1272 (1942)).

Diese Bereitung führte nicht zu Schwierigkeiten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol wurde für die Schmelzpunkte 158 bzw. 145°C gefunden. (In der Literatur wird für die hydrierte Säure 145-147°C erwähnt).

Die erstgenannte Ketonsäure ergab mittels der Säurezahl ein Molekulargewicht 280 (theor. 280), die zweite Säure ergab keine Säurezahl, aber aus der Verseifungszahl wurde gefunden: $M = 276$ (theor. 266).

Die gleiche Reaktion wurde auf die Fraktionen 1 und 7 der Firnagral-Destillation angewandt. Die Umsetzung verlief ganz analog der bei Tetralin. Als Lösungsmittel wurde Tetrachloräthan (100 cm³) benutzt; die Mengen betragen:

	Oel	Phtal- säure- anh.	$AlCl_3$	Dauer	Temp.	Ausbeu- te
Fraktion 1	20 g	13,3 g	28,4 g	6 St.	135-140°C	24,5 g
" 7	45 "	20 "	56 "	8 "	100-140"	44,2 "

Für Fraktion 1 war ein Molekulargewicht 200 geschätzt, das Reaktionsprodukt hatte eine Säurezahl, die ein $M = 500$ entsprach.

Für Fraktion 7 war geschätzt $M = 300$, das auf ebullioskopischem Wege in Benzol bestimmte Molekulargewicht betrug 355. Für das Reaktionsprodukt wurde aus der Säurezahl gefunden $M = 710$, ebullioskopisch in Benzol 810.

In beiden Fällen war das Produkt ein dunkelbraunes Pulver, das bei etwa 150° sintert. Es löst sich in der theoretischen Menge Alkali oder in einem geringen Ueberschuss davon, aber durch zu viel Alkali wird es wieder niedergeschlagen. Aus den Zahlen für die Molekulargewichte der Reaktionsprodukte geht hervor, dass das $AlCl_3$ hier auch teilweise polymerisierend gewirkt hat.

Mit den Produkten aus Tetralin und den beiden Firnagral-Fraktionen werden Leimversuche angestellt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Firnagral wurde durch Dampfvakuumdestillation in eine Anzahl Fraktionen und einen Rückstand getrennt; die Fraktionen, die anfänglich eine helle Farbe zeigten, wurden durch Oxydation an der Luft allmählich dunkler. Emulgierversuche wiesen nach, dass die höheren Fraktionen gröbere Emulsionen ergaben; die Emulsion des Rückstandes war sogar sehr instabil. Wenn man die Fraktionen erst konzentriert, wird eine bessere Emulgierung erzielt; ein ähnliches Resultat erreicht man wenn man neben Kolophonium Kasein als Emulgator bzw. Stabilisator anwendet, das entweder während der Emulgierung oder danach zugesetzt werden kann. Bemerkenswert ist die graue Farbe der aus den Konzentraten der Fraktionen gewonnenen Emulsionen.

In bezug auf die leimenden Eigenschaften der emulgierten Fraktionen kann bemerkt werden, dass diese besser sind je höher die Fraktion ist. Die niedrigeren Fraktionen (bis zu etwa 50% Destillat) ergaben eine schlechtere Leimung als das ursprüngliche Firnagral; die höheren Fraktionen (50-75% des Destillates) leimten besser. Der Rückstand ergab die weitaus beste Leimung aber dabei wurde das Papier sehr dunkel gefärbt. Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass die Konzentrate der Fraktionen besser leimen als die Fraktionen an sich; das Konzentrat des Rückstandes leimt jedoch bedeutend schlechter.

Beim Vergleich des besseren Leimeffektes durch Konzentrierung mit SO_2 einerseits und fraktionierte Destillation von Firnagral andererseits stellt sich heraus, dass der Leimfaktor im ersteren Fall etwas niedriger liegt; wir nehmen aber an, dass diese Zahl durch eine verbesserte SO_2 -Konzentration gesteigert werden kann. Kombinierung von Destillation und Konzentration hatte einen entgegengesetzten Erfolg.

Bei Präzipitationsversuchen mit Firnagralemlulsion stellte sich heraus, dass eine schlechte Leimung und ein hoher Al-Gehalt zusammengehen; diese Erscheinung machte sich bei Kolophoniumleimung nicht geltend.

Es wurde damit angefangen Lubex mit Chemikalien zu behandeln um deren Einfluss auf die leimende Wirkung zu prüfen. Neben dem komplexen Gemisch "Lubex" wurde bei diesen Versuchen ein Modellstoff benutzt, der ungefähr das gleiche C : H-Verhältnis wie Lubex hat, nämlich Tetralin. Als erste Umsetzung wurde die Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ durchgeführt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Fortsetzung der Versuche in bezug auf den hohen Al-Gehalt des Maschinenpapiers.
2. Orientierende Versuche über chemische Umsetzung des Firngrals:
 - a. zu Säuren, u.a. Oxydation mit Luft, Chromsäure, HNO_3 , usw.; KOH-Schmelze; KHCO_3 -Schmelze; Umsetzung mit Phosgen oder Chlorkohlensäureäthylester und Oxydation; Umsetzung mit BrCN oder HCN und Verseifen Nitril;
 - b. Chlorierung mit Cl-Gas;
 - c. Bereitung Sulfosäuren und Umsetzung mit KOH, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, K-Formiat.
3. Leimversuche mit den Produkten der Phtalsäureanhydrid-Kondensierung.

Februar 1943.V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Maschinenversuche.

Um die bei den letzten Versuchen auf der Papiermaschine aufgetretenen Schwierigkeiten näher studieren zu können haben wir diese Versuche nochmals wiederholt. Verwendet wurden dieselben Grundstoffe (Kraftzellulose und Firnagralkonzentrat) und dieselbe Leimung (1% Oel auf die trockne Faser). Der konzentrierte Brei wurde im Holländer geleimt, aber diesmal wurde nur 25 g Aluminiumsulfat pro kg Faser zugesetzt, so dass der Al-gehalt des Papierees nicht höher als etwa 0,25% werden konnte. Voriges Mal hatte es sich herausgestellt, dass diese Konzentration die Leimung noch nicht ungünstig beeinflusst. Der p_H des Breies, der nach Zusetzung der Emulsion 7 - 7,5 betrug, wurde mit dieser Menge Al-sulfat 5 - 5,5. Um den p_H auf den üblichen Wert von 4,5 einzustellen musste weiter ein wenig Schwefelsäure zugesetzt werden. Das Rückwasser wurde auch mit Schwefelsäure auf den erforderlichen Säuregrad gebracht.

Anfangs wurde bei einem Säuregrad 6 bis 7 im Rückwasser gearbeitet, die Leimung war jedoch schlecht; dennoch war der Al-Gehalt des Papierees nur 0,24%. Offenbar ist die Präzipitation bei diesem p_H ungenügend.

Nachdem der Säuregrad auf 4,5 bis 5 gebracht war, war die Leimung bedeutend besser. Der p_H des Rückwassers stellte sich um 0,5 Punkte höher ein als der des konzentrierten Faserbreies, der fortwährend zugesetzt wird.

Der Al-Gehalt des Papierees war nun 0,18%. Unter diesen Umständen (p_H Faserbrei = 4,4; p_H Rückwasser = 4,8 bis 5,0) wurde die Fabrikation nunmehr verschiedene Stunden fortgesetzt, ohne dass Schwierigkeiten auftraten. Es soll hier bemerkt werden, dass bei früheren Versuchen ein $p_H = 4,5$ das Auftreten vieler runden dünnen Stellen (Luftblasen) im Papier veranlasste; dieser Mangel wurde jetzt nicht beobachtet.

Bei diesen Maschinenversuchen wurden aus dem Rückwasser Muster analysiert, um dessen Änderung während der Versuche feststellen zu können. Gefunden wurde (in mg/Liter):

Muster	Al	Fe	Ca	Mg	Alkali als Na	Cl	SO ₄	CO ₃ als CO ₂	HCO ₃	In Sedi- ment	
										Al	Fe
Anfang	0,030	0,08	99	12,5	24	43	252	5,0	45,1	1,7	0,57
Nach 1 Tg.	0,034	0,16	104	14,7	33	41	310	8,7	15,3	0,93	0,30
Nach 2 Tgn.	0,030	0,14	106	15,1	29	41	314	11,1	9,2	1,3	0,04

Offenbar ändert sich das Wasser nur wenig, so dass es keine Beschwerden gegen einen längeren Gebrauch des Rückwassers ohne Erfrischung gibt. Der Sulfatgehalt entspricht ungefähr dem des 1%-igen Breies der in die Maschine kommt, so dass dieser Gehalt sich demzufolge nur wenig ändern kann. Ca und Mg nehmen zu, wahrscheinlich weil diese ursprünglich auf der Faser befanden, aber vom Al verdrängt werden.

Die starke Änderung der Mengen CO₃ und HCO₃ wird wohl mit dem bei diesen Versuchen variierten Säuregrad zusammenhängen. Das Wasser ist einigermaßen trübe durch die Anwesenheit von durch den Sieb gegangenen feinen Fasern und Emulsionsteilchen. Darin wurde noch ein wenig Al und Fe angetroffen. Bei Fortsetzung der Fabrikation wird diese Trübung fortwährend von der Papierschicht abfiltriert, aber vom Siebe kommt immer auch wieder etwas ins Wasser zurück, so dass auf die Dauer ein Gleichgewicht erreicht wird.

Ein Vergleich des bei unseren Maschinenversuchen erhaltenen Papierses mit dem auf dem Handsieb hergestellten, gibt das folgende Bild:

	Handsieb	Maschine
Kolophonium, Leimfaktor	200	171
Firnagralkonzentrat, Leimfaktor	126	118

Diese Übereinstimmung kann als sehr gut betrachtet werden. Die Leimung mit dem Firnagralkonzentrat ist also 2/3 der Leimung mit Kolophonium.

Von den Maschinenpapieren wurden auch die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Marke	Leimung	Leim- fak- tor	Al %	Reisslänge		Dehnung		Falzzahl		pH
				Län- ge km	Brei- te km	Län- ge %	Brei- te %	Län- ge	Brei- te	
11/1	Nicht geleimt	-	-	9,3	7,4	2,9	4,9	1830	2180	6,5
11/2	Kolophonium	171	0,27	9,7	7,0	3,6	5,4	2140	1480	6,5
12/2	Firnagralkonz.	55	0,90	8,9	5,9	2,5	5,0	2010	1360	6/7
15/1	" "	118	0,18	9,8	6,3	3,0	5,5	2430	2170	4,5

Auf Grund dieser Ziffern kann man sagen, dass die Leimung mit Lubexkonzentrat die mechanischen Eigenschaften des Papiers nicht ungünstig zu beeinflussen braucht. Nur fühlt das Papier sich etwas weniger hart an und ist weniger knusperig als das mit Kolophonium geleimte (siehe die angelegten Muster der Papiere Nr. 11/1, 11/2 und 15/1).

2. Chemische Behandlung.

- a. Bei Erhitzung von Firnagral mit KOH an der Luft bis 300° entsteht, vermütlich infolge Oxydation, eine harte, schwarze Masse, die nach Ansäuren und getrennt von der Wasserschicht, bei etwa 120°C weich wird. Dieses Produkt hat eine Säurezahl 54 und eine Verseifungszahl 60. Wenn das Lubex während einer gleichen Zeit, unter denselben Umständen, jedoch ohne KOH, erhitzt wird, entsteht ein Produkt mit einer Säurezahl von 3,6 und einer Verseifungszahl 37. Dieser Stoff ist noch ebenso flüssig wie das Ausgangsprodukt und lässt sich nicht mit Lauge allein emulgieren. Schmelzen mit Alkali ist offenbar wesentlich für die Umsetzung.
- b. Erhitzung von Firnagral mit KHCO_3 oder NaHCO_3 wurde in einem offenen Tiegel versucht, aber bei 220° bzw. 155°C war schon alles Bicarbonat zersetzt, ohne dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Die Versuche werden in einem Autoklav wiederholt werden.
- c. Die Umsetzung von Sulfonsäuren in Carbonsäuren wurde beiläufig versucht durch Erhitzung von Na-Sulfonat mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, K-Formiat und KOH. Nur mit KOH findet eine Reaktion statt. Da die gebildeten Produkte schwer zu handtieren und zu analysieren sind, wurde von weiteren Versuchen mit Sulfonsäuren abgesehen.

3. Leimversuche.

- a. Mit den aus Tetralin und zwei Firnagralfraktionen hergestellten Phtalsäureanhydridkondensierungsprodukten (siehe Januarbericht Seite V-39 und folgende) haben wir Leimversuche ausgeführt.

Die Ergebnisse sind wie folgt:

Sulfitzellulose mit:	Gehalt %	Leim- faktor
Ketonsäure aus Tetralin	3,4	1
reduzierte Säure "	2,1	0
Ketonsäure aus Fraktion 1	3,1	13
" " " 7	2,2	38
Fraktion 1 {20% Koloph.}	1,5	20
" 7 { " " }	2,1	53

Wenn man in Erwägung zieht, dass bei den letzten zwei Versuchen das anwesende Kolophonium allein schon einen Leimfaktor 17 geben würde, so zeigt es sich dass durch Einführung einer Säuregruppe nicht nur das Oel emulgierbar gemacht wird, sondern dass auch die Leimung besser

wird. Obwohl die Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid wenig wirtschaftlich ist, ist doch nachgewiesen worden, dass der Prinzip: Umsetzung in Carbonensäure, richtig ist. Bei Anwendung einer billigen Methode zur Einführung der COOH-Gruppe, würde man also sowohl das Kolophonium als Emulgator weglassen wie die Leimkraft des Lubex erhöhen können.

- b. Bei Mischung des mit KOH behandelten Firnagrals (siehe "Chemische Behandlung" a) mit einer gleichen Menge unbehandelten Firnagrals wurde eine Masse erhalten, die bei 80°C genügend flüssig war um emulgiert werden zu können. Mit einer äquivalenten Menge von 10%-igen KOH wurde eine Emulsion hergestellt, die auf die Dauer sedimentiert, sich jedoch leicht aufschütteln lässt (Teilchengrösse 4 μ).

Mit 3% dieser Emulsion wurde ein Sulfitzellulosepapier geleimt. Die Leimung war gut, die Farbe sehr dunkelbraun. Der Leimfaktor betrug 42. Früher war für Firnagral mit 10% Kolophonium 27 gefunden, so dass das mit KOH oxydierte Produkt eine gute Leimung besitzen muss.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Es ist gelungen mit Firnagral-SO₂-Konzentrat ein genügend geleimtes Papier herzustellen, dessen mechanische Eigenschaften nicht schlechter sind als die von nicht, oder mit Kolophonium geleimtem Papier. Die Leimung verhält sich zu der mit Kolophonium wie 2 zu 3.

Es wurde gefunden, dass durch Einführung von Säuregruppen - mittels Kondensierung von Firnagralfraktionen mit Phtalsäureanhydrid - nicht nur das Oel emulgierbar gemacht, sondern auch die Leimung verbessert wird.

Indem man Firnagral mit KOH an der Luft erhitzt, erhält man eine harte, schwarze Masse mit einer erhöhten Säurezahl und Verseifungszahl. Eine Mischung dieses Produktes mit unbehandeltem Firnagral lässt sich gehörig emulgieren und ergibt eine gute Leimung.

Umsetzung von Firnagral mit KHCO₃ oder NaHCO₃ in einem offenen Tiegel gelang nicht, weil alles Bicarbonat sich zersetzte.

Orientierende Versuche wurden gemacht zur Umsetzung von Na-Sulfonat mit K₄Fe(CN)₆, K-Formiat und KOH; nur mit KOH fand einige Reaktion statt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche mit höherem Leimstoffgehalt und einer anderen Art Fasern.
2. Weiteres Studium der Umsetzung von Lubex in Carbonsäuren.
3. Weitere Ausarbeitung der Oxydation mit KOH und Luft.
4. Untersuchung nach dem günstigsten Grundstoff und dessen Bearbeitung (Konzentrieren oder Destillieren, verschiedene Extraktionsmittel).

Papieres. Hieraus lässt sich dann wieder schliessen in welchem Verhältnis letzterer Gehalt zu der Menge Kolophonium, die ohne Beimengung von anderen Stoffen dieselbe Leimung ergeben würde, steht und also auch wieviel Kolophonium man erspart.

Emulsion	Koloph. gehalt	Benötigt insgesamt	Koloph. in Papier	Verhältnis	Ersparung
Firnagr. destillat	10%	3,4%	0,34	0,47	53%
Firnagr.	10%	2,75%	0,28	0,39	61%
Firnagr. destill.-Konzentrat	10%	1,3%	0,13	0,18	82%
Firnagralkonzentrat	20%	0,94%	0,19	0,26	74%
Kolophonium	100%	0,72%	0,72	1	-

Obwohl also zur Erzielung einer guten Leimung von Firnagralkonzentrat eine geringere Menge nötig ist, gibt das Konzentrat von Firnagr. destillat infolge des viel niedrigeren Harzgehaltes der Emulsion, eine etwas grössere Harzersparung.

In Diagramm 5742-2-B4 werden einige Ergebnisse betreffend den Einfluss des Kolophoniumgehaltes bei ein und demselben Produkt dargestellt. Es ist deutlich, dass die Leimung besser wird mit steigendem Kolophoniumgehalt der Emulsion; diese Verbesserung ist dem Harzgehalte nicht proportional, sondern geringer. Der Verbrauch an Kolophonium ist also für die Emulsionen mit 10% Harz etwas grösser als mit 5% (wenn schliesslich dieselbe Leimfestigkeit erreicht wird). Offenbar ist es mit Rücksicht auf Harzersparung wünschenswert die Emulgierung mit möglichst wenig Kolophonium vorzunehmen.

Die Bestimmungen an Papieren aus Kraftzellulose sind noch zu unvollständig als dass jetzt schon eine Uebersicht gegeben werden könnte.

3. Chemische Behandlung.

- Im Anschluss an die früher beschriebenen Versuche, wobei Firnagr. mit NaHCO_3 und KHCO_3 in einem offenen Tiegel erhitzt wurde, wurde der Lubex jetzt mit KHCO_3 in einem Autoklav ($1\frac{1}{2}$ St., 280°C ., 44 Atm) erhitzt. Das Produkt zeigte keine Säurezahl, es hat also keine Reaktion stattgefunden.
- Chlorierung bei 10°C mit AlCl_3 als Katalysator ergab ein festes Produkt. Es wurde angenommen, dass unter diesen Bedingungen das Cl_2 im Kern substituieren würde. Analyse der Reaktionsprodukte ergab, dass nur Substitution stattgefunden hat (keine Addition). Dieses Produkt war ohne weiteres nicht emulgierbar, wohl mit 10% Kolophonium. Bei zwei verschiedenen Emulsionen wurden mit Sulfitzellulose Leimfestigkeiten von 38 und 110 Sek., bei Gehalten von 0,8 und 1,5% erzielt, was einem Leimfaktor 49 bzw. 72 entspricht. Da dieser Faktor für Harz an sich 86 beträgt, gibt dieses Produkt also eine gute Leimung.

c. Chlorierung bei 100-120°C ohne Katalysator lieferte gleichfalls ein festes Produkt. Unter diesen Bedingungen wäre Eintreten von Cl in die Seitenketten möglich. Aus der Analyse der gebildeten Produkte ging hervor, dass wohl Substitution stattgefunden hat, aber dass ein grosser Teil (58%) des Chlors wieder als HCl abgespalten sein muss. Dieses Produkt liess sich sehr schwer emulgieren und gab nahezu keinen Leimeffekt.

Es wurde versucht durch Schmelzen mit KCN oder Kochen mit alkoholischer KCN-Lösung in den gebildeten Produkten -Cl durch -CN zu ersetzen und das Nitril zu verseifen. Diese Reaktion verlief schlecht; die höchst erreichte Säurezahl war $5\frac{1}{2}$.

Es ist natürlich möglich, dass das nicht als HCl abgespaltene Cl im Kern der Aromate substituiert war und in diesem Falle ist die schlechte Umsetzung mit KCN erklärlich.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es wurde ein Maschinenversuch ausgeführt, bei dem mit 1,8% Firnagral-SO₂-Konzentrat geleimt wurde (beim vorigen Versuch mit 0,9%). Es stellte sich jedoch heraus, dass die Wasserbeständigkeit nicht verbessert, sondern vermindert war. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Vorrat Faserbrei vor der Verarbeitung auf der Maschine länger gestanden hatte als voriges Mal.

Weiter wurden in einem Diagramm (5742-1-B4) die Resultate der bisher mit dem Handsieb vorgenommenen Leimversuche aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass

- die Leimung nahezu dem Gehalt an Leimstoff entspricht;
- Firnagral besser leimt als sein Destillat;
- die Konzentrate viel besser sind als die Ausgangsprodukte;
- Leimung mit Firnagral-SO₂-Konzentrat nahezu der mit Kolophonium gleich ist,

Aus einem zweiten Diagramm (5742-2-B4) betreffend den Einfluss des Kolophoniumgehaltes auf die Leimung mit Firnagraldestillat bzw. dessen Konzentrat geht hervor, dass die Verbesserung der Leimung bei Steigerung des Kolophoniumgehaltes dem Harzgehalt nicht ganz entspricht.

Schliesslich wurde gefunden, dass bei Erhitzung von Firnagral mit KHCO₃ in einem Autoklav keine Reaktion erfolgt.

Chlorierung von Firnagral bei 10°C mit AlCl₃ als Katalysator lieferte ein festes Produkt, das mit 10% Kolophonium emulgiert eine gute Leimung gab.

Chlorierung von Firnagral ohne Katalysator bei 100-120°C ergab ein teilweise chloriertes Produkt, das sich schwer emulgieren liess und eine schlechte Leimung gab.

Versuche, das Chlor in den gewonnenen Produkten in eine Cyangruppe umzusetzen und das erhaltene Nitril zu verseifen, hatten keinen Erfolg.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Ergänzende Leimversuche auf Handsieb mit Kraftzellulose.
2. Maschinenprobe mit 2% Konzentrat auf Kraftzellulose (frisch geleimt).
3. Vergleich Konzentrat aus einmaliger und aus mehrstufiger Extraktion.
4. Vergleich SO_2 -Konzentrat und Destillationsrückstand.
5. Chemische Behandlung Firnagraf mit Phosgen und dessen Derivaten.

APRIL 1943.

V - 52

V. I PAPIERLEIMUNG.

(Drs. E. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUSS
ERHALTENEN PRÄPARATEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Leimversuche im Laboratorium.

- a) Im vorigen Bericht wurde nachgewiesen wie die Leimwirkung von Firnagraldestillat und dessen Konzentrat bei zunehmendem Kolophoniumgehalt der Emulsion besser wurde. Die Versuche bezogen sich auf gebleichte Sulfitzellulose. Es liegt nunmehr ein Diagramm (Nr. 5760 - B 4) vor, in dem die leimende Wirkung von Firnagral an sich auf Kraftzellulose mit verschiedenen Mengen Kolophonium dargestellt wird. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass auch dabei die Leimung erheblich besser ist bei höherem Harzgehalt, ohne diesem genau proportional zu sein.

Dieselben Emulsionen mit 10 und 20 % Kolophonium wurden benutzt zur Leimung der genannten ^{gebleichten} Sulfitzellulose, doch hier war aus unbekanntem Grund der Effekt entgegengesetzt: die Emulsion mit 10 % Harz ergab die beste Leimung. Da jedoch für die praktische Anwendung doch Emulsionen von SO_2 -Konzentraten vorzuziehen sind, wurde diese Abweichung nicht weiter geprüft.

- b) Zur Bereitung einer grösseren für Maschinenversuche zu benutzenden Menge SO_2 -Konzentrat von Firnagral wurde die SO_2 -Lösung dieses Lubex mit Benzin ausgewaschen. Dazu wurde die Lubex- SO_2 -Lösung in einem Satz von 5 Scheidetrichtern im Gegenstrom stufenweise mit Benzin ausgeschüttelt. Die dabei erhaltenen Konzentrate 4 bis einschl. 6, bei denen noch kein Gleichgewicht erreicht worden war, und die Konzentrate 20 und 21, bei denen dies wohl der Fall war, wurden separat aufgefangen und emulgiert, sowie eine Menge Konzentrat, die durch einfaches Auswaschen bereitet worden war. Diese Emulsionen wurden sowohl auf Kraft- wie auf gebleichte Sulfitzellulose verglichen. Die erhaltenen Werte wurden graphisch zu den für eine Leimfestigkeit von 60 Sek. nötigen Mengen reduziert, wobei noch Unterschied zu machen ist zwischen der zugesetzten und der aus einer Analyse des Papiers gefundenen Menge.

	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
	zugesetzt	Gehalt	zugesetzt	Gehalt
SO ₂ -Konzentrat 1 x	3.2 Gew. %	2.2 Gew. %	0.7 Gew. %	0.5 Gew. %
" " Fraktion 4/6	2.6	1.5	0.8	0.4
" " Fraktion 20/21	2.4	1.2	0.4	0.14
Kolophonium	2.3	0.7	0.20	0.12

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass eine sorgfältige mehrstufige Behandlung besser ist, als einfaches Auswäschen. Damit ist noch ein anderer Vorteil verbunden, nämlich die bessere Ausbeute: Diese betrug für die drei genannten Extraktionen 45, bzw. 60 und 69 %, so dass die Fraktionen 20 und 21 (bei denen das Extraktionssystem ganz in Gleichgewicht gekommen war) in jeder Hinsicht den anderen Fraktionen überlegen sind.

- c) Aus Firnagral und schwerem Lubex wurden durch Dampfvakuumdestillation bis 340° Flüssigkeitstemperatur (bei 3 - 4 mm Druck) Destillatfraktionen und Rückstände bereitet. Die höchsten Fraktionen und die Rückstände wurden emulgiert und auf Leimwirkung geprüft, wiederum sowohl auf Kraft- wie auf gebleichte Sulfitzellulose. Die gefundenen Leimfestigkeiten wurden wiederum auf benötigte Mengen für 60 Sek. Leimungszeit reduziert.

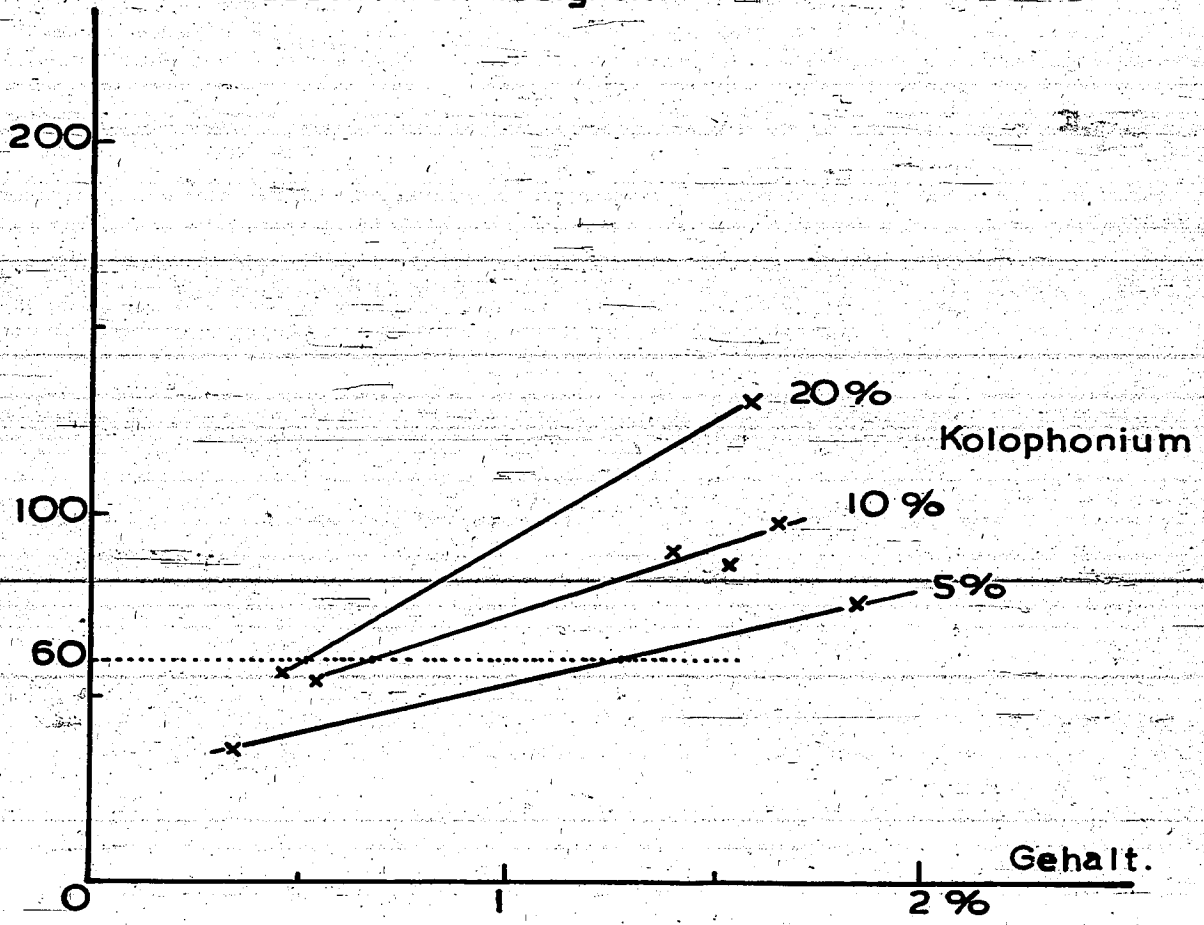
Fraktion	Teil des Einlasses	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
		zugesetzt	Gehalt	zugesetzt	Gehalt
Lubex 3	54-85 %	6 Gew. %	4 Gew. %	0.8 Gew. %	0.4 Gew. %
Lubex-Rückstand	85-99	1.3	1.1	0.20	0.11
Firnagral 3	52-78	2.8	2.0	0.4	0.23
Firnagral-Rückstand	78-99	1.6	1.2	0.15	0.09
Kolophonium	-	2.3	0.7	0.20	0.12

Bereits früher wurde gefunden, dass die Fraktionen bis einschl. 50 % des Ausgangsmaterials eine sehr geringe Leimwirkung aufwiesen, so dass diese jetzt nicht mehr untersucht wurden. Die dritte Destillatfraktion des schweren Lubex zeigte ^{sich} viel weniger aktiv als die aus Firnagral gewonnene. Letztere ergibt eine gute Leimung und hat ausserdem den Vorteil, dass die Farbe viel heller ist als die des Konzentrates oder Rückstandes, so dass damit auch hellere Papiere geleimt werden könnten.

Bei den beiden Rückständen fällt es auf, dass die Leimwirkung besser ist als die von Kolophonium. Dies ist um so auffallender als die Emulgierung der Rückstände und die Bindung an der Faser doch mittels des Harzes erfolgt und man also nicht erwarten würde je einen besseren Effekt

Sekunden

Wasserdurchlässigkeit



zu erzielen als mit diesem Harz. Offenbar sind diese Rückstände noch stärker wasserabstossend als Kolophonium.

Der früher gemachte Vergleich zwischen Konzentration und Destillation auf Grund der mit 1 kg Lubex zu leimenden Papiermenge kann jetzt genauer wie folgt angegeben werden:

Firnagral	Ausbeute	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
		kg Papier, zu leimen mit 1 kg Produkt	Firnagral	kg Papier, zu leimen mit 1 kg Produkt	Firnagral
SO ₂ -Konz. 1 x	45 %	31	14	154	69
SO ₂ -Konz. Fr. 20/21	69	42	29	250	173
Dest. Fr. 3	26	36	9	250	65
" rüchstand	21	63	13	667	140
Dest. insgesamt	--	--	22	--	205

Für Kraftzellulose würde die Destillation also noch etwas vorteilhafter sein, für Sulfitzellulose jedoch nicht.

- d) Um über eine grössere Erfahrung betreffend verschiedene Grundstoffe verfügen zu können, wurden Leimversuche angestellt auf ungebleichte Sulfitzellulose, auf Braunschliff und auf eine Mischung dieser beiden. Es wurde gefunden:

	Ungebleichtes Sulfit zugesetzt 2 %	Braunschliff zugesetzt $\frac{1}{2}$ %	50 Sulfit + 50 Braunschliff zugesetzt 1 %
Kolophonium	70 Sek.	390 Sek.	210 Sek.
Firnagral-SO ₂ -Konz.	45	360	90
Firnagral-Dest.-Rückst.	60	460	165

Auf Braunschliff können die Stoffe nicht bei einer Leimungszeit von 60 Sek. verglichen werden, da die Durchdringungszeit ohne Leimung bereits 190 Sek. beträgt. Offenbar hängt das Qualitätsverhältnis der aus Firnagral bereiteten Leimstoffe noch, sei es in geringem Masse, von der zu leimenden Fasersorte ab.

Der Destillationsrückstand war immer besser als das SO₂-Konzentrat, auf reinem Braunschliff sogar besser als Kolophonium. (Beim früher geprüften gebleichten Sulfitzellulose war er dem Harz gleichwertig, bei der Kraftzellulose wieder etwas besser).

2. Chemische Umsetzung.

- a) Es wurde versucht in Firnagral Säuregruppen einzuführen, indem man es mit Phosgen und AlCl₃ reagieren lässt. Es trat dabei zwar eine Reaktion auf, aber das Produkt hatte eine

Säurezahl von nur 3 - 5. Wahrscheinlich hat also das Phosgen weiter reagiert bis Keton. Um diese letzte Reaktion zu verhindern wurde das Phosgen erst mit Alkohol in den chlorameisensauren Äthylester $\text{Cl}-\text{C}^{\text{O}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ umgesetzt. Dieser wurde sodann mit Firnagral und AlCl_3 zusammengebracht. Es wurde eine lebhaftere Reaktion unter HCl -Abspaltung wahrgenommen, doch das Produkt ergab keine Säurezahl. Offenbar ist der Ester in CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ zersetzt und ist letzteres entweder entwichen oder vom AlCl_3 an den Kohlenwasserstoff gekuppelt. Es entstehen dabei keine sauren Produkte.

- b) Es wurde ein Muster Firnagral voltolisiert, wobei die Viskosität bedeutend erhöht und die Farbe mehr rot wurde. Dieses Muster liess sich gut emulgieren. Die Emulsion gab auf gebleichte Sulfitzellulose gute Leimung, denn zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. waren benötigt 2.7 % (zugesezt) oder 1.9 % Gehalt (Konzentrat Fraktion 20/21 ergab 2.4 bzw. 1.2 %).

SCHLUSSEFOLGERUNGEN.

Es wurde gefunden, dass die leimende Wirkung von Firnagral auf Kraftzellulose bei zunehmendem Gehalt an Kolophonium wesentlich besser wird.

Aus Versuchen mit Extrakten, erhalten durch Auswaschen von Firnagral in SO_2 mit Benzin, ergab sich, dass bessere Leimfestigkeiten erzielt werden je nachdem das Lubex weiter extrahiert ist.

Weiter wurde gefunden, dass die Rückstände einer Dampfdestillation von Firnagral und schweren Lubex eine bessere Leimwirkung aufweisen als Kolophonium. Die bei diesen Destillationen erhaltene höchst siedende Destillatfraktion von Firnagral ergab auch eine gute Leimung; die entsprechende Fraktion von schweren Lubex war jedoch viel weniger aktiv.

Versuche mit Kolophonium, Firnagralkonzentrat und Firnagraldestillationsrückstand auf ungebleichte Sulfitzellulose, Braunschiff und eine Mischung dieser beiden lieferten nahezu ein gleiches Qualitätsverhältnis in den Leimungen wie wir bei unseren früheren Versuchen mit diesen Stoffen auf gebleichte Sulfitzellulose und Kraftzellulose fanden.

Unsere Versuche zur Einführung von Säuregruppen in Firnagral durch Reaktion mit Phosgen hatten bisher keinen Erfolg.

Voltolisiertes Firnagral lässt sich gut emulgieren und hat eine gute Leimwirkung.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Maschinenversuche mit Kraftzellulose und Sulfit-Holzschliff-Mischungen.
2. Prüfung des Einflusses von Füllstoffen auf die Leimung.
3. Fortsetzung chemischer Umsetzung.

Mai 1943.V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Leimversuche auf der Maschine.

Ein früher ausgeführter Maschinenversuch mit 2% Firnagralkonzentrat ergab eine weniger gute Leimung, wahrscheinlich weil der geleimte Papierbrei zu lange gestanden hatte (siehe Seite V-47). Dieser Versuch wurde nun mit frisch geleimtem Stoff wiederholt. Der Kraftzellulose wurden 10% Braunschliiff zugesetzt, damit das Papierblatt gleichmässiger und dichter werde. Ausserdem wurde mit 0,75% Siriusbraun und 0,1% Auramin O (gelb) gefärbt, da die Faser an sich eine ziemlich helle Farbe hat. In dieser Weise wurde eine schöne braune Farbe erzielt. Die Leimung erfolgte durch Zusatz von 2% mit 20% Kolophonium emulgiertem Firnagralkonzentrat. Wie auch früher wurden nur 25 g Aluminiumsulfat pro kg Trockenstoff für die Präzipitierung benutzt um einen Überschuss an Al im Papier zu vermeiden. Mit 2 cm³ H₂SO₄ (pro kg Trockenstoff) wurde der pH auf 4,4 gebracht. Die Farbstoffe wurden eher zugegeben als die Leimemulsion. Beim nachherigen Präzipitieren mit Al-Sulfat werden sie dann gut fixiert.

Die früher bereits gemachte Beobachtung, dass das Umlaufwasser sich etwas alkalischer einstellt als der zugesetzte Papierbrei, wurde bestätigt (pH 4,9 statt 4,4). Solange diese Einstellung noch nicht erreicht worden war, wies das Papier ziemlich viel dünne Stellen auf, aber auf die Dauer verschwanden diese fast völlig.

Die Wasserdurchlässigkeit dieses Papiers betrug 112 Sek. (umgerechnet auf 100 g/m²) gegen 80 Sek. beim vorigen Versuch. Mit diesem frisch geleimten Brei wurde also tatsächlich eine bessere Leimung erzielt. Die gefundene Zeit (112 Sek.) stimmt gut mit den bei Handsiebversuchen gefundenen Werten überein. (Siehe unter 2).

2. Leimversuche im Laboratorium.a. Einfluss des Leimgehaltes.

Es wurde bereits früher erörtert, dass die Linie, die das Verhältnis zwischen Leimfestigkeit und Leimgehalt oder zugesetzter Leimmenge bei Sulfitzellulose angibt, eine Gerade war, dass jedoch bei Kraftzellulose ein abweichendes Verhalten festgestellt wurde. Sowohl mit Kolophonium wie mit Firnagralkonzentrat haben wir nun Papiere aus Kraftzellulose hergestellt mit Leimmengen, die zwischen 0,1 bis 3,0 Gew.% variieren (siehe Diagramm 5778-B4).

Für beide Leimstoffe zerfällt das Diagramm in zwei Teile. Bei geringen Prozentsätzen nimmt die Leimung mit der angewandten Menge zu und zwar linear. Über einen gewissen Gehalt hinaus ändert sich die Wasserdurchlässigkeit nur noch wenig mit der Leimmenge. Vergleicht man nun das Konzentrat mit dem Harz, so sieht man, dass Kolophonium bei geringeren Prozentsätzen viel besser ist. Zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. ist z.B. etwa die zweifache Konzentratmenge nötig. Bei Mengen über 2% ändert sich dies und zwar immer mehr zu Gunsten des Konzentrates. Dies kommt besonders zum Ausdruck wenn man die erzielte Leimung bei ein und derselben Menge Leimstoff vergleicht. Bei Zusatz von 1% ist Kolophonium nur noch wenig besser, während über 2% das Konzentrat eine bessere Leimung ergab.

Für die Praxis bedeutet dies, dass gerade in den Fällen, wo eine hohe Leimfestigkeit verlangt wird, der Harz vorteilhaft durch das Konzentrat ersetzt werden könnte. Gerade in diesen Fällen wäre also eine grosse Harzersparung möglich. Falls mit einer geringen Leimung für Lieb genommen wird, wird der Ersatz durch Konzentrat weniger vorteilhaft, aber dann ist die zu ersparende Harzmenge doch auch nur gering.

Der beobachtete Verlauf der Leimung mit der Menge Leimstoff dürfte dadurch erklärt werden, dass im ersten, steilen Teil des Diagramms die Poren des Papiers mit wasserabstossenden Teilchen bedeckt werden und zwar der zugesetzten Menge proportional. Bei einer bestimmten Menge (etwa 2%) sind die an den Kapillarwänden in Frage kommenden Stellen vollständig bedeckt und werden grössere Leimmengen dann auf irgendeine andere Weise gebunden. Letzteres wäre möglich entweder durch Vergrösserung bereits vorhandener Teilchen oder durch Setzung an Stellen wo sie weniger Einfluss auf die Eindringung von Wasser ausüben könnten.

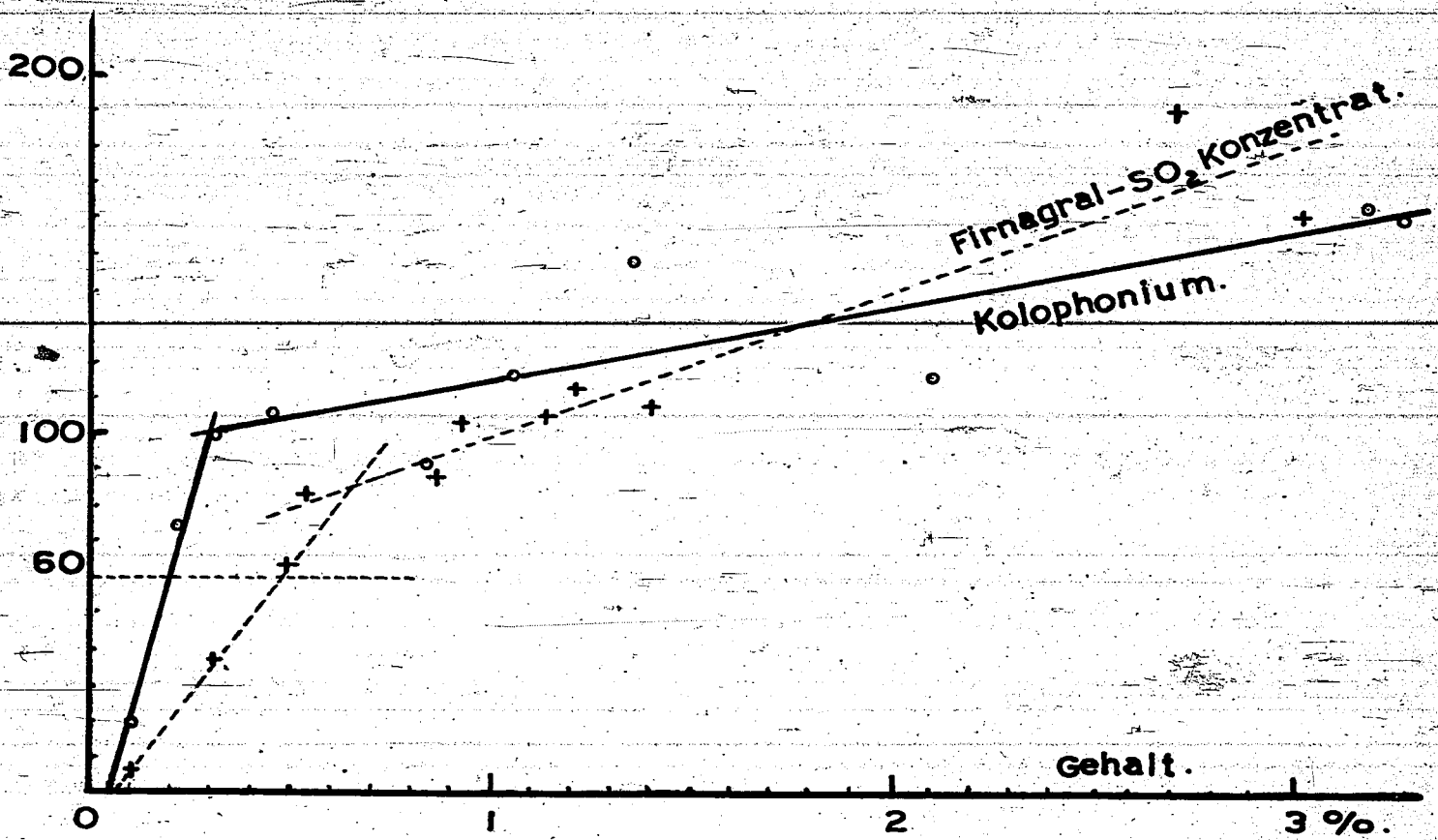
b. Einfluss des Füllstoffes.

Zur Prüfung inwiefern die Leimung mit Lubex durch Füllstoff im Papier beeinflusst wird, haben wir einige Papiere mit Kaolinzusatz hergestellt. Mit ungebleichtem Sulfit und Braunschiff wurden die folgenden Resultate erzielt:

Leimstoff	Füllstoff	Wasserdurchlässigkeit
1% Kolophonium	kein	200 Sek.
1% "	10% Kaolin	250 "
1% SO ₂ -Konzentr.	kein	90 "
1% " "	10% Kaolin	110 "

In beiden Fällen gab die Verwendung von Füllstoff also einige Verbesserung. Wir glauben hieraus folgern zu dürfen, dass die bisher gefundenen Ergebnisse im grossen ganzen auch für Papiere mit Füllstoff gelten werden.

Sekunden Wasserdurchlässigkeit.



3. Chemische Umsetzung.

Bei den früher beschriebenen Versuchen verlief die Umsetzung mit Phosgen oder Cl-ameisensaurem Ester schlecht. Es gibt jetzt noch eine Möglichkeit, dass Ureumchlorid (NH_2COCl) besser reagieren werde. Wiederholte Bereitungsversuche blieben jedoch erfolglos. Es wurde nicht geprüft, unter welchen Umständen dies zuzuschreiben ist, da dies zu weit ausserhalb unseres Planes liegen würde.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Ein Maschinenversuch ergab, dass mit einem frisch geleimten Grundstoff (Kraftzellulose + 10% Braunschleiff; 2% Firnagralkonzentrat) eine bessere Leimung erzielt wird als mit einem geleimten Papierbrei, der längere Zeit gestanden hat.

Handsiebversuche, bei denen Kraftzellulose als Grundstoff angewandt wurde, erwiesen, dass die Leimfestigkeit sowohl mit Kolophonium wie mit Firnagralkonzentrat bei zunehmenden Konzentrationen im Anfang schnell ansteigt um danach in geringerem Masse zuzunehmen; Kolophonium gibt bei geringeren Konzentrationen höhere Zahlen als Firnagralkonzentrat; bei höheren Konzentrationen (> 2%) gilt gerade das Gegenteil.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche mit Sulfitzellulose, Holzschleiff und altem Papier.
2. Einfluss der Satinierung auf die Leimung.
3. Nähere Prüfung der Oxydation von Firnagralkonzentrat mit KOH-Schmelze.

Juni 1943.V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Emulgierung.

In den letzten Wochen wurden beim Emulgieren von Firnagral-SO₂-Konzentraten und von Firnagral-Destillationsrückständen weniger gute Resultate erzielt. Obwohl die Emulsionen noch genügend fein verteilt sind, zeigen sie doch eine starke Neigung zum Absetzen. Dabei entstehen dann zwei Schichten; die obere ist klar, aber dunkelfarbig, die untere ist gelbbraun und enthält die dispergierten Teilchen. Es handelt sich hier um eine andere Erscheinung als die Ausflockung einer Emulsion, denn durch Schütteln konnte die disperse Phase wieder gut verteilt werden.

Es ist nicht ganz klar welchem Umstände diese Abweichung zuzuschreiben ist. Ein Unterschied mit den früher bereiteten guten Emulsionen ist, dass in letzter Zeit eine andere Sorte Kolophonium verwendet wurde. Man darf jedoch nicht ohne weiteres sagen, dass die Abweichung hierdurch verursacht wird, denn mit dieser letzten Partie wurden auch einige sehr gute Emulsionen hergestellt. Wir wollen diese Abweichung näher studieren indem wir zunächst einige Emulgierversuche mit verschiedenen Kolophoniumsorten anstellen und, falls dies nicht den erwünschten Erfolg hat, genau den Einfluss von Temperatur und Alkalimenge, bzw. Karbonatgehalt der verwendeten Lauge prüfen.

2. Maschinenversuche.

a. Wir verfügten über eine kleine Partie ungebleichter Sulfitzellulose (Sulfitzellulose 3), die sich bei Versuchen auf dem Handsieb als nicht leicht zu leimen erwiesen hatte. Damit wurde ein einziger Maschinenversuch angestellt, wobei 4% Firnagral-SO₂-Konzentrat zugesetzt wurde. Der geleimte Stoff liess sich gut verarbeiten, aber ein grosser Teil der Emulsion hatte sich so schlecht an der Faser gebunden, dass das Rückwasser stark milchartig wurde. Die Retention war denn auch gering; von den zugesetzten 4% wurde bei Analyse nur 1,3% im Papier zurückgefunden. Die Wasserdurchlässigkeit betrug 47 Sek., also weniger als bei den Handsiebversuche (zugesetzt 3%, Analyse 1,1%, Leimung 60 Sek.). Zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. müsste über 4% Konzentrat zugesetzt werden, aber in Anbetracht der geringen Retention ist zu befürchten, dass dann auf der Maschine Schwierigkeiten auftreten werden, wie Koagulieren der Emulsion zwischen den Fasern oder Fattwerden des Siebes. Ausserdem kann diese Zellulose mit 1,3% Kolophonium bereits genügend geleimt werden. Zu schliessen ist, dass die Leimung mit Lubex sich für diese Sorte Zellulose nicht eignet.

- b. Um beurteilen zu können inwiefern Lubex für die Leimung von Altpapier zu benutzen wäre, wurde eine Rolle aus Papierabfall verfertigte Papp verwendet. Diese wurde bis knotenfrei gemahlen, aber danach erwies sich der Mahlungsgrad als zu hoch (66° Sch.) zur Verwendung auf unserer Rundsiebmaschine. Durch Mischen mit Sulfitzellulose (Nr.2) niedrigen Mahlungsgrades (18° Sch.) wurde im Verhältnis 2 Teile Sulfit auf 1 Teil Altpapier (33° Sch.) eine brauchbare Mischung erhalten. Zu bemerken ist, dass dies die Sulfitzellulose ist, wovon wir früher fanden, dass sie sehr schwer zu leimen war. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Mischung bei Zusatz von etwa 1½% Emulsion gut geleimt werden konnte. Hintereinander wurden aus diesem Grundstoff (2 Sulfit + 1 Altpapier) auf der Maschine ein nicht-geleimtes, ein mit 1½% Firnagralkonzentrat geleimtes und ein mit 1½% Kolophonium geleimtes Papier hergestellt.

Da im Altpapier bereits Leimstoffe anwesend waren, betrug die Wasserdurchlässigkeit des nichtgeleimten Papiers bereits 10 Sek. Bei den geleimten Papieren wurde sie:

Firnagralkonzentrat	157 Sek.
Kolophonium	143 Sek.

Offenbar kann bei diesem Grundstoff die Lubex-Leimung wohl angewandt werden. Bei der mechanischen Prüfung stellte sich jedoch heraus, dass das Papier mit Lubex schwächer geworden war:

	Bruchlänge (km)		Dehnung bei Bruch (%)		Falzzahl	
	L. 1)	B. °)	L.	B.	L.	B.
Nichtgeleimt	5,5	3,3	1,4	2,4	52	34
Firnagralkonz. 1½%	4,7	2,5	1,4	2,4	67	23
Kolophonium 1½%	5,5	3,1	1,9	2,8	156	69

- 1) in Längsrichtung,
°) in der Breite

- c. Schliesslich wurde ein Versuch angestellt mit gebleichter Sulfitzellulose (Nr.1). Es wurde mit 1% Kolophonium oder 1% Firnagralkonzentrat geleimt.

Unseren Erfahrungen mit diesem Grundstoff auf dem Handsieb entsprechend wurde mit 1% Harz eine Leimungszeit von 59 Sek. erreicht (Gehalt 0,76%). Mit dem Lubex betrug diese Zeit 26 Sek. (Gehalt 0,87%). Zur Erzielung einer genügenden Leimung ist also mehr Lubex als Kolophonium anzuwenden, obwohl die Retention sehr gut ist. Wir werden diesen Versuch mit 2% Lubex wiederholen.

Bei der mechanischen Prüfung ergab sich, dass das Papier mit Lubex dieses Mal in Bruchzahl und Dehnung nicht nennenswert abwich, doch in Falzzahl wohl zurückgegangen war.

	Bruchlänge (km)		Dehnung bei Bruch (%)		Falzzahl	
	L.	B.	L.	B.	L.	B.
Nichtgeleimt	4,7	3,1	2,3	3,7	88	51
1% Kolophonium	5,1	3,4	2,0	3,7	97	47
1% Firnagral- konz.	5,1	3,3	2,1	3,2	52	27

Zusammenfassend kann aus den Maschinenversuchen auf unserer Rundsiebmaschine vorläufig geschlossen werden, dass die Leimung mit Lubex eine gute Leimfestigkeit geben kann auf leicht zu leimenden Grundstoffen wie Kraft- und gebleichter Sulfitzellulose (wahrscheinlich auch auf Holzschliff). Mit schwer zu leimenden Stoffen wie ungebleichter Sulfitzellulose konnte kein gutes Ergebnis erzielt werden. Was die mechanischen Eigenschaften betrifft ist damit zu rechnen, dass diese bisweilen durch die Leimung mit Lubex ungünstig beeinflusst werden können; dies gilt besonders für die Falzzahl.

3. Chemische Umsetzung.

Wie bereits früher berichtet, liess voltolisiertes Firnagral sich sehr gut emulgieren und leimte etwas besser als unbehandeltes Firnagral. Es wurde nun auch noch eine Mischung von Firnagral mit 20% Kolophonium (wie für die Emulgierung üblich) voltolisiert. Das Produkt liess sich sehr gut emulgieren und leimte etwas besser als das einzeln voltolisierte Lubex.

Der erzielte Leimungseffekt war jedoch noch bedeutend geringer als der von Firnagral-SO₂-Konzentrat. Da diese Behandlung ziemlich kostspielig ist, kommt sie für unseren Zweck weiter nicht in Betracht. Zu bemerken ist, dass das Voltolisationsprodukt von Lubex + Harz deutlich viskoser war als eine Mischung von voltolisiertem Lubex mit Kolophonium und bestimmt viel viskoser als Lubex-Harz-Mischungen ohne weiteres. Das betreffende Produkt war bei Zimmertemperatur ganz fest und sogar ein wenig spröde, gleich wie Kolophonium. Vielleicht könnte es für andere Zwecke als Ersatz von natürlichem Harz dienen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei Anwendung einer neuen Sorte Kolophonium trat bei Emulgierung von Firnagral-SO₂-Konzentrat und Firnagraldestillatrückstand manchmal ein Absetzen der dispergierten Teilchen auf; es steht noch nicht fest, ob dies durch die angewandte Kolophoniumsorte verursacht wird.

Bei Leimung einer ungebleichten Sulfitzellulose, die auf dem Handsieb weniger gute Resultate ergab, wurden bei einem Maschinenversuch noch niedrigere Leimungszahlen erhalten. Ein weiterer Maschinenversuch wurde ausgeführt zur Prüfung ob Lubex zum Leimen von Altpapier brauchbar ist; als Grundstoff wurde 1

Teil Altpapier : 2 Teile schwer leimbare Sulfitzellulose gewählt. Wie sich herausstellte wird mit Lubex eine gute Leimung erhalten; die mechanischen Eigenschaften gingen jedoch zurück. Schliesslich wurde noch ein Versuch ausgeführt mit einer gebleichten Sulfitzellulose, die mit 1% Kolophonium, bzw. 1% Firnagralkonzentrat geleimt wurde.

Aus diesen und anderen in früheren Berichten erwähnten Maschinenversuchen geht bis jetzt hervor, dass leicht leimbare Grundstoffe wie Kraft- und gebleichte Sulfitzellulose sehr gut mit Lubex geleimt werden können; in manchen Fällen werden die mechanischen Eigenschaften durch das Lubex ungünstig beeinflusst.

Es wurde weiter gefunden, dass bei Voltolisierung einer Mischung von Firnagral + 20% Kolophonium ein Produkt erhalten wird, das einen etwas besseren Leimeffekt aufweist als voltolisiertes Firnagral allein. Da die Leimwirkung noch bedeutend geringer ist als von Firnagral-SO₂-Konzentrat wird dieses, durch die Voltolisierung kostspielige, Produkt nicht für Papierleimung in Betracht kommen können; vielleicht gibt es für dieses bei Zimmertemperatur feste, einigermaßen spröde Produkt andere Anwendungsmöglichkeiten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Prüfung der Ursache der weniger guten Emulgierung.
2. Maschinenversuch mit 2% Konzentrat auf gebleichte Sulfitzellulose.
3. Maschinenversuche auf der Längssiebmaschine im "Laboratorium voor Technische Botanie" in Delft.

Juli 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN
PRODUKTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Maschinenversuche.

Im vorigen Bericht wurde erwähnt, dass der Maschinenversuch mit gebleichter Sulfitzellulose eine ungenügende Leimung ergab, sodass dieser mit höheren Gehalten an Firnagralkonzentrat wiederholt wurde.

Wenn wir die Ergebnisse dieser Versuche mit gebleichter Sulfitzellulose übersehen, zeigt es sich, dass mit 1% Kolophonium oder mit 2% Konzentrat eine genügende Leimung erzielt wird. Mit Kolophonium wurde die Farbe des Papiers nur etwas weniger weiss, aber das Konzentrat gab eine deutlich gelbe Färbung, sodass die Anwendung für Schreibpapier ausgeschlossen ist. Auch dieses Mal gingen die mechanischen Eigenschaften bei der Lubexleimung deutlich zurück, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich.

Leimung	Bruchlänge		Dehnung bei Bruch		Falzzahl		Was- ser- durch- l.keit	Leim- fak- tor
	L ¹⁾	B ²⁾	L	B	L	B	Sek.	
Ungeleimt	4,5	3,2	1,9	3,2	81	49	6	-
1% Kolophonium	5,1	3,4	2,0	3,7	98	47	59	78
1% Konzentrat	5,1	3,3	2,1	3,2	52	27	27	24
2% "	4,1	2,4	1,7	2,6	26	16	66	31
4% "	4,1	2,5	1,8	3,2	30	17	92	35

¹⁾ in Längsrichtung

²⁾ in der Breite

Beim Versuch mit 4% Konzentrat begann das Sieb fett zu werden, sodass man erwarten kann, dass dabei auf die Dauer Schwierigkeiten auftreten werden.

Wir schliessen, dass für diesen Grundstoff - gebleichte Sulfitzellulose - Leimung mit Firnagralkonzentrat zwar möglich, jedoch nicht sehr empfehlenswert ist, besonders weil man eine gebleichte Zellulose selbstverständlich für weisse oder leichtgefärbte Pa-

piere verwenden will. In diesen Fällen wird die gelbe Farbe des Lubex und insbesondere auch die starke Verfärbung, wenn man die Papiere dem Einfluss des Lichts aussetzt, stören. Wir möchten die Firnagralleimung empfehlen für Kraftzellulose und Braunschlift, beide leicht zu leimende Grundstoffe, die selbst schon eine dunkle Farbe haben.

2. Emulgierungsversuche mit Firnagral-Destillationsrückstand.

a. Einige Vergleichsversuche mit verschiedenen Kolophoniumsorten ergaben Emulsionen, welche gleich schnell sedimentierten. Die Ursache der schlechten Emulgierung ist offenbar anderswo zu suchen.

b. Bei Emulgierung bei verschiedenen Temperaturen ergab sich zwar eine deutliche Abhängigkeit der Teilchengrösse von der Temperatur, jedoch ohne dass sie zu einem ganz befriedigenden Resultat führte:

Temp. °C	Emulsion	Teilchengrösse in μ
40	mässig-gut	0,17
45	ziemlich gut	0,11-0,12
50	mässig	0,14
55	"	0,13
60	schlecht	0,39
70	"	0,37

Emulgierung bei 45°C gibt offenbar die besten Emulsionen. Besonders eine hohe Temperatur scheint schädlich zu sein.

c. Es stellte sich heraus, dass die Konzentration der verwendeten Lauge der ausschlaggebende Faktor ist. Früher war bei der Emulgierung von Firnagral selber gefunden, dass eine etwa 10%-ige KOH-Lösung die günstigste war. Jetzt zeigte es sich, dass dies auch für diesen Destillationsrückstand gilt, in dem Sinne, dass 10% die niedrigste Konzentration ist, bei der noch eine gute Emulsion erhalten wird.

Konzentration KOH %	Teilchengrösse in μ	Farbe Emulsion
5	0,12	gelbbraun, 2 Schichten
8	0,12	"
10	0,074	grün)
15	0,076	graugrün) ')
20	0,071	")

') sedimentieren nicht.

Die vorhergehenden Emulgierungen waren alle mit einer 8,7%-igen KOH-Lösung ausgeführt, sodass sich nun klar herausstellt, warum bisher keine gute Emulsion erhalten wurde.

d. Die Geschwindigkeit mit der Lauge und Wasser zugegeben werden, sowie der Temperaturverlauf während der Emulgierung sind gleichfalls wichtig. Es zeigte sich, dass die Lauge regelmässig tropfenweise zuzusetzen ist und dass man auch nach Zusatz der gesamten KOH-Lösung noch einige Zeit weiterrühren muss. Die besten Ergebnisse wurden erhalten wenn wir bei 60°C anfangen und nach Zusatz sämtlicher Lauge auf 40°C abkühlen. Danach liessen wir dann das Wasser zur weiteren Verdünnung ziemlich schnell zufließen. Schnellerer oder langsamerer Wasserzusatz hatte auf die Feinheit der Emulsion keinen Einfluss, aber die Abkühlung zwischen Lauge- und Wasserzusatz stellte sich wohl als wichtig heraus. So wurde gefunden:

8,7% KOH,	Emulgierung bei 60°C,	Teilchendurchm.	= 0,39 μ
"	"	" 60° und 35°C,	" = 0,15 μ
10,0% KOH,	"	" 60°C,	" = 0,11 μ
"	"	" 60° und 40°C,	" = 0,08 μ

Die nun unter den günstigsten Bedingungen hergestellten Emulsionen zeigen eine merkwürdige grüne Farbe, welche schon auf eine ausserordentlich grosse Feinheit der Teilchen hindeutet. Auch bei längerem Stehen tritt keine Sedimentierung auf. Die Teilchengrösse konnte nicht mehr durch Zählen unter dem Ultramikroskop bestimmt werden, denn es stellte sich heraus, dass bei der von uns verwendeten Aufstellung Teilchen kleiner als 0,1 μ zu wenig Licht zerstreuen um noch mit Sicherheit gezählt werden zu können. Man kann jedoch gerade diese verminderte Lichtzerstreuung anwenden zur Bestimmung der Teilchengrösse. Lässt man nämlich einen starken Lichtbüschel auf eine sehr verdünnte Emulsion fallen, so kann man die Stärke des zerstreuten Lichtes in einem Trübungsmesser bestimmen. Laut einer von Rayleigh theoretisch abgeleiteten Formel muss nun diese Zerstreuerung der dritten Potenz des Teilchendurchmessers proportional sein, vorausgesetzt dass diese Teilchen gegenüber der Wellenlänge des Lichts klein sind. Dies ist der Fall für Durchmesser bis höchstens etwa 0,1 μ . Für schon früher von uns gezählte Emulsionen mit Teilchen von 0,10 bis 0,15 μ , stimmte diese Formel ziemlich gut. Man kann die Messung noch ein wenig vereinfachen wenn man nicht direkt das zerstreute Licht misst, sondern in einem Photometer bestimmt, welcher Prozentsatz des auffallenden Lichtes ungeschwächt die Emulsion passiert, also die Extinktion misst. Diese Methode bietet viele Vorzüge vor der Zählmethode, nämlich: die Messung ist sehr einfach, kostet viel weniger Zeit und kann von einer Person ausgeführt werden (die Zählmethode beansprucht zwei Personen). Sie hat jedoch den Nachteil, dass, infolge der Abhängigkeit der dritten Potenz des Teilchendurchmessers, in einer Mischung mit Teilchen verschiedener Grössen, die grössten überherrschen werden und der Durchschnitt also zu hoch ausfällt. Wir haben die Ergebnisse jedoch den durch direkte Zählung von Emulsionen von 0,10 bis 0,15 μ Teilchengrösse erhaltenen Resultaten angepasst, sodass die von uns angegebenen Durchmesser alle gegenseitig verglichen sind.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Es hat sich herausgestellt, dass gebleichte Sulfitzellulose mit 1% Kolophonium oder mit 2% Firnagralkonzentrat eine genügende Leimung ergibt. Das mit Konzentrat geleimte Papier hat jedoch eine deutlich gelbe Färbung, sodass die Anwendung als Schreibpapier ziemlich beschränkt sein wird. Unserer Meinung nach kann die Firnagralleimung am meisten für leicht zu leimende und an sich schon gefärbte Rohstoffe, wie Kraftzellulose und Braunschliiff, empfohlen werden.

Emulgierungsversuche mit Firnagraldestillationsrückstand zeigten, dass eine gute Emulgierung

- a. unabhängig ist vom gebrauchten Kolophonium,
- b. einigermassen von der Temperatur beeinflusst wird,
- c. sehr stark von der Laugenkonzentration abhängig ist; die brauchbaren Konzentrationen liegen bei 10% KOH oder höher,
- d. von der Geschwindigkeit des Laugen- und Wasserzusatzes, und vom Temperaturverlauf während dieses Zusatzes beeinflusst wird.

Die nun unter den günstigsten Bedingungen erhaltenen Emulsionen zeigen eine merkwürdige grüne Farbe; die Teilchen sind äusserst klein.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Emulgierungsversuche, u. a. in einer grösseren Apparatur;
2. Maschinenversuche auf der Langsiebmaschine.

AUGUST 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUSS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Maschinenversuche.

Bisher waren sämtliche Maschinenversuche auf der Rundsiebmaschine des Amsterdamer Laboratoriums durchgeführt worden. Diese Maschine verursacht, wie bereits wiederholt bemerkt, manchmal viele dünne runde Stellen in der Papierbahn. Obwohl wir der Ansicht zuneigten, dass dies mehr auf Unvollkommenheiten dieses Maschinentypes als auf den benutzten Papierleim zurückzuführen sei, erschien es uns doch erwünscht darüber Sicherheit zu erlangen. Dazu haben wir einige Versuche auf einer kleinen Langsiebmaschine im Laboratorium für Technische Botanik in Delft angestellt.

Als Grundstoff wurde Kraftzellulose benutzt. Da wir doch hauptsächlich eine Anwendung als Packpapier vorgesehen hatten, wurde kein Füllstoff zugesetzt. Weil zur Beurteilung der Leimung und der mechanischen Eigenschaften die Farbe von keiner Bedeutung ist, wurde auch kein Farbstoff zugegeben.

~~Wir machten zwei Serien Papiere: Die erste Serie respektive ungeleimt, mit 1% Kolophonium und mit 1% Lubex-Rückstand. Der Mahlungsgrad betrug 85° Sch. Beim zweiten Versuch fertigten wir nur mit 1% Kolophonium oder mit 1% Lubex-Rückstand geleimte Papiere an, dieses Mal bei einem Mahlungsgrad von 35° Sch. In beiden Fällen war das Papier stark gewölkt durch Zusammenballen der Fasern und demzufolge weisen die Resultate der Prüfung eine sehr grosse Streuung auf.~~

In sämtlichen Fällen war die Leimung gut. Obwohl die Wasserdurchlässigkeit etwas niedriger ausfiel als bei den in Amsterdam angefertigten Papieren, stellte sich bei Prüfung mit Tinte doch heraus, dass eine vollständige Leimung erzielt worden war. In den Tabellen 1 bis einschl. 3 wird eine Uebersicht der Resultate gegeben. Die erwähnten dünnen Stellen traten nun überhaupt nicht auf, so dass diese wohl der Konstruktion der Rundsiebmaschine zuzuschreiben sind. Verklebung am Sieb oder Fettwerden desselben trat nicht ein.

TABELLE 1.

Prüfung auf Leimfestigkeit vor der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Gewicht g/m ²	Wasserdurch- lässigkeit		Analyse		Leim- fak- tor
			Sek.	Auf 100 g/m ²	%	Kon- trol- le	
21	Kolophonium 1%	68	15	32	1.01	0.78	41
22-1	Lubex-Rückstand	49	9	27	1.08	0.85	32)
22-2	" " 1%	124	53	35	1.21	0.98	36)
23	Kolophonium 1%	128	113	69	1.07	0.84	84
24-1	Lubex-Rückstand	73	22	42	1.18	0.95	44)
24-2	" " 1%	84	29	42	1.14	0.91	46)

TABELLE 2.

Prüfung auf Leimfestigkeit nach der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Gewicht g/m ²	Wasserdurch- lässigkeit		Analyse		Leim- fak- tor
			Sek.	Auf 100 g/m ²	%	Kon- trol- le	
20	Nicht geleimt	64	2	5	0.27	-	-
21	Kolophonium 1%	59	12	34	0.81	0.58	50
22-2	Lubex-Rückstand 1%	101	43	42	0.80	0.57	65
23	Kolophonium 1%	106	78	69	1.00	0.77	83
24-1	Lubex-Rückstand 1%	76	30	52	1.15	0.92	51)
24-2	" " "	102	53	52	1.09	0.86	55)

TABELLE 3.

Mechanische Prüfung nach der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Bruchlänge (km)		Dehnung (%)		Falzzahl		Relative Falzzahl
		L.	Br.	L.	Br.	L.	Br.	
20	Nicht geleimt	8.6	4.8	2.0	3.8	2730	2260	3900
21	Kolophonium 1%	11.1	4.8	2.5	6.9	1860	2680	3000
22-2	Lubex-Rückstand 1%	9.6	5.8	2.3	9.7	4220	7350	5700
23	Kolophonium 1%	6.1	5.3	1.8	3.5	1500	3660	2400
24-1	Lubex-Rückstand 1%	7.2	5.6	1.8	4.5	1830	5710) 3400
24-2	" "	6.1	4.2	1.9	3.1	1630	1930	

wir möchten aus diesen Zahlen folgendes hervorheben :

a) Bei den nicht-satinierten Mustern war die Wasserdurchlässigkeit (nach Korrektion für die Dicke) bei der ersten Serie (Mahlungsgrad 85° Sch) für Harz und Lubex gleich, bei der zweiten Reihe (Mahlungsgrad 35° Sch) für Harz etwas günstiger. Wenn man den Gehalt an Leimstoff berücksichtigt, also den Leimfaktor betrachtet, so ist in beiden Serien Harzleimung etwas günstiger.

b) Die Satinage beeinflusste die Wasserdurchlässigkeit der mit Harz geleimten Papiere nicht. Die mit Lubex geleimten Papiere wurden dadurch ein wenig besser, so dass schliesslich der Leimfaktor für das Lubex-Papier mit hohem Mahlungsgrad besser ist als das entsprechende Papier mit Harz, während das Papier mit niedrigem Mahlungsgrad weniger gute Leimung ergibt als das mit Kolophonium.

c) Der Einfluss des Mahlungsgrades ist nicht klar; bei der Harzleimung ergab ein höherer Mahlungsgrad schlechtere Leimung, während die Literatur immer den umgekehrten Effekt erwähnt. Beim Lubex-Papier ist tatsächlich die erste Serie (85° Sch) besser als die zweite (35° Sch).

d) Wahrscheinlich infolge der unregelmässigen Struktur der Papiere trat eine grosse Streuung in den mechanischen Eigenschaften auf.

Die Bruchlänge ist für das Lubex-Papier bald höher, bald niedriger als für das Papier mit Harz. Dasselbe gilt für die Dehnung.

Die Falzzahlen sind wohl sehr eigenartig. Bei den geleimten Papieren ist nämlich die Falzzahl in der Breite immer höher als die in der Länge. Ausserdem sind sie so unregelmässig,

dass man ihnen nur geringen Wert beimessen darf. Berechnet man die relative Falzzahl (Durchschnitt über Länge und Breite, dividiert durch Papiergewicht und $\times 100$) so würde aus unseren Messungen folgen, dass diese für beide Mahlungsgrade beim Lubex-Papier besser wäre als bei dem mit Harz. Dies stimmt nicht mit unseren Erfahrungen mit den in Amsterdam angefertigten Papieren überein.

Wir glauben jedoch aus diesen Ergebnissen wohl schliessen zu dürfen, dass die Lubex-Leimung auf Kraftzellulose keinen nennenswerten Rückgang der mechanischen Eigenschaften ergibt und dass die Leimung nach der Satinage auch gleichwertig ist.

2. Emulgierungsversuche.

- a). Im Anschluss an die im vorigen Bericht erwähnten Emulgierungsversuche wurde noch näher studiert welchen Einfluss die Rührgeschwindigkeit hat. Unter den günstigsten Bedingungen und bei möglichst schneller Rührung in einem kleinen Mischapparat ($\frac{1}{2}$ l Inhalt) wurde mit Lubex-Destillationsrückstand und 20% Koloophonium eine Emulsion mit Teilchendurchmesser 63μ (10^{-6} mm) erhalten. Ein Versuch mit der halben Rührgeschwindigkeit ergab 140μ . Nun kann man im Emulgierverfahren zwei Phasen unterscheiden, nämlich:
- 1°. die Verteilung der Lauge im Oel-Harzgemisch, und
 - 2°. die Mischung der erhaltenen Wasser-in-Oel-Emulsion mit Wasser.

Es ist nun wohl wichtig, zu wissen wann eigentlich intensiv gerührt werden soll. Ein Versuch, bei dem während der ersten Phase sehr schnell, aber bei der Mischung mit Wasser langsam gerührt wurde, ergab eine Emulsion von 76μ . Offenbar ist gute Mischung in der ersten Phase ausschlaggebend. Ein Versuch in einem grösseren Apparat ($2\frac{1}{2}$ l), bei dem der Rührer wesentlich langsamer drehte als im kleineren, ergab wieder eine Emulsion von 120μ , also von derselben Grössenordnung wie bei langsamem Rühren im kleinen Apparat. Wir haben noch versucht eine Verbesserung zu erzielen, indem wir die erste Phase der Emulgierung in einer Kolloidmühle (Hurrell-mill) vornahmen, aber die Masse war zu viskos.

- b). Da man also in der zweiten Phase der Emulgierung nicht stark zu rühren braucht, haben wir auch noch eine Serie Versuche angestellt, wobei die nach der ersten Phase erhaltene viskose Wasser-in-Oel-Emulsion direkt in Wasser eingebracht wurde. Dabei wurde sowohl die Temperatur dieser Paste wie die des Wassers variiert und jedes Mal aus Konzentration und Extinktion der erhaltenen Emulsion die Teilchengrösse berechnet.

TABELLE 4.

Teilchengrösse in μ (10^{-6} mm)

Temperatur Paste	Temperatur Wasser, °C				
	20	30	40	50	60
60	117	113	111	103	100
50	86	84	77	74	-
40	108	110	111	-	-

TABELLE 5.

Teilchengrösse in μ (10^{-6} mm)

Temperatur Paste	Temperatur Wasser, °C			
	25	50	75	100
55	92	90	91	102
50	82	82	89	110
45	110	122	132	139

Aus den in obigen Tabellen 4 und 5 erwähnten Zahlen geht hervor, dass:

- 1°. diese Emulsionen auch unter den günstigsten Bedingungen gröber sind als die durch Zusatz von Wasser an die Paste erhaltenen;
- 2°. die günstigste Temperatur 50°C ist, sowohl für Paste wie für Wasser. Uebrigens sind die so erhaltenen Emulsionen noch sehr fein (im günstigsten Fall 74 bzw. 82 μ).

c). Bei der üblichen Emulgiermethode hatten wir als optimale Temperaturen gefunden:

- 60°C für die erste Phase
- 40°C für die Mischung mit Wasser.

Obiges Resultat der Versuche, wobei umgekehrt die Paste in Wasser eingebracht wurde (optimale Temperatur 50°C), führte uns dazu, auch bei der Mischung im Rührapparat noch einmal bei 50° mit Wasser zu mischen. Dabei ergab sich eine Emulsion von 97 μ Durchmesser, gegen 68 μ bei 40°. Offenbar lassen sich doch andere Bedingungen

gelten. Auch die Temperatur von 60° während der ersten Phase ist mit ziemlich engen Grenzen verbunden. Wählt man eine niedrigere, so wird die Masse zu dick um gut gerührt zu werden, bei höherer Temperatur wird die Emulsion wieder schlechter. S. ergab ein Versuch, bei dem diese erste Phase bei 80°C bearbeitet wurde, einen Durchmesser von 125 μ .

- d). Da die Emulgierung mit KOH nun solche gute Resultate ergab, haben wir auch noch einige Versuche mit NaOH angestellt: Mit 7 bzw. 14%-iger NaOH, einer Normalität von 10 und 20% KOH entsprechend, wurden Emulsionen mit einer Teilchengrösse von 120 μ erhalten. Diese Emulsionen sind also doch wieder wesentlich gröber als die mit KOH bereiteten. Obwohl sie sich auf die Dauer wohl ein wenig absetzen, ist es nicht ausgeschlossen, dass NaOH bei der technischen Anwendung benutzt werden kann.
- e). Zusatz von Montanwachs gibt noch eine kleine Verbesserung. Sowohl bei einer KOH-Konzentration von 8.7 wie von 10% ergab Zusatz von 2% Montanwachs zum Lubex-Harz-Gemisch Emulsionen mit etwas geringeren Teilchengrösse, die sich als sehr stabil erwiesen.

Tabelle 7 stellt noch eine Übersicht der obenerwähnten Emulgierversuche dar.

TABELLE 7.

Emulgierversuche mit Firnagral-Destillationsrückstand + 20 % Kolophonium.

Nr.	Einzelheiten	Teilchengrösse μ (10^{-6} mm)
/ schnell gerührt	114 KOH 10%, 100% verseift, 60 und 40°C	68
	126 wie 114, jedoch mit halber Rührgeschwindigkeit	140
	127 wie 114, jedoch mit grosser Apparatur	120
	128 wie 114, jedoch 2e Phase langsam gerührt	76
	136 Kolloidmühle (Hurrell-mill)	140
	129 in Wasser ausgegossen	74-117
	130 " " "	82-139
	134 wie 114, jedoch Temperatur 60 und 50°C	97
	133 Ditto, Temperatur 80 und 40°C	125
	123 NaOH 7%, übriges wie 114	120
	124 " 14%, " " "	120
	105 KOH 8.7 %, 45°C	120)
	106 " " " Montanwachs	110)
	114 KOH 10%, 60-40°C	68)
	122 " " " Montanwachs	65)

3. Einfluss Teilchengrösse auf die Leimung.

Da wir nunmehr über eine Reihe Emulsionen verfügten, die sämtlich mit einer gleichen Portion Firnagral-Destillationsrückstand + 20% Kolophonium, aber unter verschiedenen Bedingungen emulgiert waren und also eine sehr verschiedene Teilchengrösse hatten, erschien es uns interessant nochmals den Zusammenhang zwischen dieser Teilchengrösse und dem erzielten Leimeffekt zu prüfen. Früher nahmen wir bereits einige ähnliche Versuche, fanden damals jedoch keinen deutlichen Unterschied (siehe Seite V - 30). Tabelle 8 gibt die Resultate der heutigen und der damaligen Bestimmungen.

TABELLE 8.

Zusammenhang zwischen Teilchengrösse und Leimung.

Papiermarke	Zellulose	Leim	Teilchengrösse	Wasserdurchlässigkeit	Leimfaktor
AV	Kraft	Firnagral	130	181	260
AY	"	"	400	203	350
AW	Kraft	Firnagral-SO ₂ -Konz. (Köl.)	110	318	430
AX	"	"	320	270	460
GA	Kraft	Firnagral-Destillationsrückstand	75	163	390
GC	"	"	170	150	260
GB	"	"	370	160	290
GD	Sulfit-3	Firnagral-Destillationsrückstand	75	59	55
GG	"	"	104	75	67
GF	"	"	170	71	112
GE	"	"	370	57	66

4. Absetzen der Emulsionen.

Es stellte sich heraus, dass die starke Absatzung der Emulsionen im allgemeinen nicht auf die zu grobe Verteilung zurückzuführen ist. Wenn man die Sedimentationsgeschwindigkeit von Teilchen in der Grössenordnung von 0.1 μ berechnet, so erweist diese sich als so gering, dass sie durch die Wärmebewegung praktisch ganz behoben werden soll. Auch Teilchen von 0.4 μ können sich höchstens einige mm pro Tag absetzen. Dass die Emulsionen sich tatsächlich doch schnell absetzen, weist also

darauf hin, dass die einzelnen Emulsionströpfchen zu Konglomeraten zusammenballen, die nach ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit wenigstens einige μ Durchmesser haben und in denen schätzungsweise bis 10^5 Teilchen vereinigt sind. Dieses Zusammenballen erfolgt nur in Emulsionen mit Konzentrationen über 10%. Dann wird der Abstand zwischen den einzelnen Tröpfchen sehr klein, nämlich weniger als der Durchmesser an sich. (Bei 80% Konzentration würde die dichteste Stapelung erreicht sein).

Wenn die Entfernung zwischen den Teilchen so gering geworden ist, wird eine kleine gegenseitige Anziehung genügen zur Zusammenballung. Diese Konglomerate sind jedoch so lose aufgebaut, dass sie bei Verdünnung mit Wasser augenblicklich auseinanderfallen.

Nun ist es mit Rücksicht auf eventuellen Versand unserer Emulsionen erwünscht, diese möglichst konzentriert herzustellen.

Es erwies sich als möglich in diesen Emulsionen das Zusammenballen zu verhindern durch nachträglichen Zusatz einer sehr schwachen Säure. Diese Säure soll schwächer sein als die Harzsäure, da letztere sonst freigemacht und die Emulsion ausgeflockt würde. Versuche mit Essigsäure, die etwas stärker ist als Abietinsäure (Diss. Konstanten $2 \cdot 10^{-7}$ bzw. 10^{-6}) ergaben wohl deutliches Auseinanderfallen der Zusammenballungen, aber gleichzeitig eine Absetzung eines Teils der Emulsion.

Besser eignete sich Borsäure (Diss. Konst. $6 \cdot 10^{-10}$). Bei Zusatz in Mengen, die etwa 1 g Mol. per g. Mol. KOH der Emulsion entsprachen, konnte sie in Emulsionen mit Teilchen bis etwa 0.2 μ die Zusammenballung und Absetzung ganz verhindern. Bei größeren Emulsionen wurde zwar eine geringe Verbesserung erreicht, sie waren jedoch noch nicht ganz stabil.

Mit Kohlendioxid (Diss. Konst. $3 \cdot 10^{-7}$) konnte der gleiche Effekt erreicht werden. CO_2 , eingeführt bis zu einer Menge, die zur Bildung von Karbonat mit sämtlichem anwesenden KOH genügt, ergab dieselbe Verbesserung wie Borsäure. Ausserdem ist es viel billiger und braucht nicht als Lösung zugesetzt zu werden. Wir werden noch prüfen welche Menge genau erforderlich ist.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Bei Maschinenversuchen mit Kraftzellulose auf einer kleinen Langsiebmaschine im Laboratorium für Technische Botanik in Delft stellte sich heraus, dass immer eine gute Leimung erzielt wurde, so wohl mit Kolophonium wie mit Lubex-Rückstand.

Die mitunter in Amsterdam auf der dort benutzten Rundsiebmaschine auftretenden dünnen Stellen blieben hier aus; auch trat keine Verklebung an Sieb oder Fettwerden desselben auf.

Obwohl die Zahlen der mechanischen Eigenschaften infolge der unregelmässigen Struktur des Papiers — einigermassen auseinandergelassen, glauben wir doch folgern zu dürfen, dass die Lubexleimung keinen nennenswerten Rückgang dieser Eigenschaften gibt und dass die Leimung nach Satinage auch gleichwertig ist.

Bei weiteren Laboratoriumsemulgierversuchen mit Lubex Destillationsrückstand stellte sich heraus, dass:

- 1) besonders die Rührgeschwindigkeit beim Verteilen der Lauge im Oelharzgemisch (erste Emulgierphase) und nicht das Rühren beim Mischen der erhaltenen Oel-Emulsion mit Wasser (zweite Phase) wichtig ist zur Erzielung einer Emulsion mit kleiner Teilchengrösse;
- 2) durch Ausgiessen der bei der ersten Phase erhaltenen Paste in Wasser eine gröbere Emulsion erhalten wird als bei Zusatz von Wasser zu der Paste;
- 3) zur Erzielung der besten Ergebnisse die Temperatur, sowohl in der ersten wie in der zweiten Phase innerhalb enger Grenzen zu halten ist;
- 4) obwohl NaOH zwar weniger gute Emulsionen gibt als KOH, es doch nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist, dass NaOH bei der technischen Anwendung benutzt werden kann;
- 5) Zusatz von 2% Montanwachs eine sehr stabile Emulsion mit einer kleineren Teilchengrösse gibt.

Aus Leitversuchen mit Emulsionen aus Firnaraldestillationsrückstand ergab sich, dass auseinandergelassene Teilchengrösse (75 - 400 μ) keinen Einfluss auf die Leimung ausübt.

Schliesslich wurde gefunden, dass die Absetzung der Emulsionen nicht immer auf eine zu grobe Verteilung zurückzuführen ist, sondern manchmal eine Folge ist der Zusammenballung kleiner Teilchen in Emulsionen mit einer Konzentration über 10%. Es stellte sich heraus, dass diese Zusammenballung

verhindert werden kann durch Zusatz kleiner Mengen einer Säure, die schwächer ist als Harzsäure, z.B. Borsäure; auch durch Einführung von Kohlensäure wird dieser Effekt erreicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Nähere Prüfung CO_2 -Zusatz zur Stabilisierung.
2. Prüfen des Einflusses unvollständiger Verseifung auf Teilchengrösse und Stabilität.

September 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUSS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Emulgierung.

Wie im vorigen Bericht erwähnt, ist der p_H der Emulsionen von grossem Einfluss auf die Stabilität. Nun wird der p_H nach der Herstellung zunächst durch die bei der Verseifung benutzte Alkalimenge beeinflusst. Wir bereiteten deshalb eine Anzahl Emulsionen, wieder ausgehend von einer Mischung mit 20% Kolophonium und 80% Firnagral-Destillationsrückstand, jedoch mit KOH-Mengen (10%-ig), die zwischen 25 bis 200% des anwesenden Harzes variieren. Die Resultate werden in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1.

Einfluss der Alkalimenge

Emulsion Nr.	KOH, bezogen auf Kolophonium	Teilchengrösse ϕ in μ	p_H der Emulsion
135	25 %	870	9,6
137	50 %	108	9,7
114	100 %	68	9,9
142	110 %	115	12,0
141	140 %	129	12,2
139	200 %	108	12,2

Falls mehr KOH benutzt wird als der Säurezahl des Harzes entspricht, nimmt die Emulsion also schliesslich eine stark alkalische dem Übermass Alkali entsprechende Reaktion an und sind auch die Teilchen grösser als bei unvollständiger Verseifung. Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nicht mehr KOH zu benutzen als mit 90% des Kolophoniums übereinstimmt, damit man bei eventuellen kleinen Schwankungen in Säurezahl, Laugengehalt oder abgemessenen Mengen doch die vollständige Verseifung nicht überschreitet.

2. Einstellung des p_H nach der Herstellung.

Einführung von gasförmigem CO_2 bewährte sich zur Einstellung des p_H auf einen verlangten (weniger alkalischen) Wert, ohne dass dabei Ausflockung auftritt. Zwischen dem Gehalt an CO_2 der Emulsion und dem p_H wurde die folgende Beziehung gefunden (20%-ige Emulsionen mit 118 mmol. KOH per 1000 g und vollständige Verseifung):

CO_2 (mmol. per 1000 g):	16	21	45	55	67
p_H	: 9,9	9,7	9,4	8,5	6,9

Bei etwa 70 mmol. war die Emulsion mit CO_2 gesättigt. Zur genügenden Verhinderung der Zusammenballung der Teilchen waren etwa 50 mmol. benötigt. Offenbar soll der p_H dazu unter 8,5 liegen, am besten zwischen 8 und 9. Wird er niedriger als 7, so flockt die Emulsion auf die Dauer infolge der zu sauren Reaktion aus (vollkommene Präzipitation bei $p_H = 5$ oder niedriger).

Diese CO_2 -Menge ist etwas geringer als zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in K_2CO_3 benötigt. Falls man jedoch mit Hilfe des CO_2 - H_2CO_3 - HCO_3^- - CO_3^{2-} -Gleichgewicht berechnet in welcher Form das CO_2 bei diesem p_H von 3 - 9 anwesend ist, so kommt man auf 95 - 97% HCO_3^- . Demgegenüber steht also nur die Hälfte des K als Ion in der Lösung. Der Rest muss auf irgendwelcher Weise mit den Emulsionsteilchen zusammenhängen. Man kann also schließen, dass etwa die Hälfte des Kolophoniums in diesen Emulsionen als Resinat an der Emulgierung mitwirkt. Dementsprechend könnten geringere als mit dem Harz äquivalente KOH-Mengen doch noch sehr gute Emulsionen ergeben (bis etwa 50% Verseifung).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Falls mehr KOH benutzt wird als dem Kolophonium aus dem zu emulgierenden Harz-Lubex-Gemisch entspricht, ergibt sich eine gröbere Emulsion als bei unvollständiger Verseifung. Ausserdem ist die Emulsion im ersteren Fall weniger stabil wegen des zu hohen p_H .

Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nur 90% zu verseifen. Man kann durch Einführung von gasförmigem CO_2 den p_H auf 8 - 9 einstellen und so eine erhöhte Stabilität erzielen. Dazu hat man etwas weniger CO_2 nötig als die welche zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in K_2CO_3 benötigt wäre.

Hiermit werden die Arbeiten für diesen Auftrag beendet. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate wird als Sonderbericht abgefasst werden.