

Neue Untersuchungen an Phenoplasten

Autor(en): **Stäger, H. / Sängler, R. / Siegfried, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **12 (1939)**

Heft VII

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110956>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Neue Untersuchungen an Phenoplasten¹⁾

von H. Stäger, R. Säger und W. Siegfried.

Die Phenoplaste werden nach den heutigen Kenntnissen als Isogele gekennzeichnet. Das Gefüge besteht demgemäss aus einem Schwamm, dessen Gerüst aus mehr oder weniger grossen Makromolekülen gebildet wird. In den kapillaren Zwischenräumen dieses Schwammes sind Harzteilchen einer niederen Kondensations- und Polymerisations-Stufe enthalten. Dieser Anteil soll ähnlich wie eine zähe Flüssigkeit frei beweglich sein. Er wird auch als Harzbrei bezeichnet. Die technischen Phenoplaste bestehen also nach dieser Anschauung aus zwei Teilen, von denen sich der eine im wesentlichen rein elastisch und der andere plastisch verformen lässt. Der elastische Anteil überwiegt umsomehr, je weiter das Harz polymerisiert, d. h. gehärtet ist. Bei der Härtung, beim Übergang vom löslichen und schmelzbaren in den unlöslichen und unschmelzbaren Zustand tritt die Isogelstruktur immer mehr und mehr in den Hintergrund. Bei der Härtung werden durch eine dreidimensionale Vernetzung die Makromoleküle gebildet. Durch röntgenographische Untersuchungen ist festgestellt worden, dass selbst nach der Aushärtung kein regelmässiger Molekülaufbau vorhanden ist²⁾.

Diese Vorstellungen über den Aufbau der Phenoplaste sind vor allem durch Untersuchung des plastischen Verhaltens (Thermorückfederung) gestützt worden. In der vorliegenden Abhandlung sollen noch weitere Beiträge zur Kenntnis des Aufbaues der Phenoplaste bekannt gegeben werden. Im Rahmen einer ausgedehnten Forschungsarbeit wurden die chemischen, mechanischen und dielektrischen Eigenschaften eingehend untersucht. Es kann an dieser jedoch nur auszugsweise berichtet werden.

Die für die Untersuchungen benötigten Phenoplaste wurden selbst hergestellt, so dass der Einfluss der molaren Zusammensetzung und des verwendeten Kondensationsmittels mit berücksichtigt werden konnte. Es wurde schon früher gezeigt, dass die primären Reaktionsprodukte zwischen Phenol und Formaldehyd

¹⁾ Diese Arbeit war ursprünglich als Vortrag an der Internationalen Tagung für Physik, vom 4.—17. September in Zürich, vorgesehen.

²⁾ R. HOUWINK, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1934.

verschieden sein können je nach dem Ansatz der einzelnen Reaktionsteilnehmer¹⁾).

Die Untersuchungen über den Aufbau der Phenoplaste, über die vorläufig berichtet wird, wurden an folgenden Harzen durchgeführt:

Zusammensetzung der Phenoplaste.

Versuchs-Nr.	Bestandteile		
1	1 Mol Phenol,	1 Mol Formaldehyd,	$\frac{1}{20}$ Mol NaOH
2	1 „ „	1 „ „	$\frac{1}{200}$ „ „
3	1 „ m-p-Kresol,	1 „ „	$\frac{1}{500}$ „ „

C. BENEDICKS²⁾ hat auf die Bedeutung der Kapillarkräfte für die Ausbildung der Korngrenzen und die Ausscheidung gewisser Bestandteile in denselben hingewiesen. Je nachdem die Kristallite bei Metallen durch gleichzeitiges Kornwachstum von beliebigen Korngrenzen umgeben sind oder durch Oberflächenkräfte umgeformt werden können, spricht er von zufälligen Korngrenzen oder kapillaren Korngrenzen. Bei den kapillaren Korngrenzen sind in erster Linie die Grenzflächenkräfte für die Form der Korngrenzen und die Anreicherung gewisser Bestandteile massgebend. In Fig. 1 ist das Gefüge von Holundermark dargestellt, das durch die Grenzflächenkräfte ausgebildet worden ist. Auch die Phenoplaste müssen unter Berücksichtigung dieser Anschauungen betrachtet werden. Da die einzelnen Bestandteile des Isogels den gleichen Brechungsindex aufweisen, ist die Struktur unter dem Mikroskop nicht ohne weiteres sichtbar. Wir haben aus diesem Grunde dünne Schiffe von 0,03 bis 0,05 mm Dicke hergestellt und diese durch geeignete Flüssigkeiten (Aceton) zum Quellen gebracht³⁾. Dadurch ist es möglich, das Gefüge sichtbar zu machen. Wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, deckt sich dieses weitgehend mit demjenigen von Holundermark. Ähnliche Beispiele können auch aus dem Gebiet der Metalle beigebracht werden. In Fig. 3 ist das Gefüge eines Stahles ersichtlich, bei dem willkürliche Korngrenzen, die einen grossen Umfang umschliessen, dargestellt sind. Durch Ausglühen entsteht das Gefüge der Fig. 4, in dem die Korngrenzen durch Grenzflächenkräfte geformt sind und Minimalflächen bedeuten. (Kapillare Korngrenzen.)

¹⁾ H. STÄGER und J. BIERT, *Helv. Chim. Acta* **21**, 641 (1938).

²⁾ *Chimie et Industrie* **41**, 434 (1939).

³⁾ Für die Herstellung der Dünnschliffe siehe W. WEIGEL, *Kunst- und Presstoffe* 1, VDI Verlag, 1937.

Je nach dem Polymerisationsgrad sind die verschiedenen Bestandteile des Phenoplastisogels verschieden quellbar. Durch die Quellung entstehen Schubspannungen und in den Zonen der maximalen Schubspannungen bilden sich die Gleitebenen aus, ähnlich wie das bei Metallen bekannt ist (Fig. 5). Dass die Erscheinungen übereinstimmen, ist aus Fig. 6 ersichtlich.

Bei den Phenoplasten kommt im weiteren noch dazu, dass in den Gleitebenen die Makromoleküle gerichtet sind und Doppelbrechung zeigen. Die röntgenographische Untersuchung liess allerdings noch keine kristalline Ordnung der Bausteine erkennen. In Fig. 7 sind Quellungszone im polarisierten Licht gezeigt. Fig. 8 gibt die Enden der Gleitlinien, in denen die gerichteten Makromoleküle doppelbrechend geworden sind, in stärkerer Vergrößerung wieder.

Es ist auch gelungen, diese fadenförmigen makromolekularen Bestandteile zu isolieren und wir werden weiter unten noch darauf zurückkommen.

Je nach dem molaren Verhältnis, dem Kondensationsmittel und dessen Menge entstehen verschiedene Anfangsreaktionsprodukte, die dann durch Polykondensation in das Isogel übergeführt werden können. Gewisse niedermolekulare Bestandteile können als Einschlüsse an Dünnschliffen erkannt werden. Diese Einschlüsse verursachen verschiedene Spannungen im Phenoplast, die im polarisierten Licht beobachtet werden können (Fig. 9 und 10). Dass es sich wirklich um Spannungen handelt, kann an der Art und Weise der Auflösung von mit rot I elliptisch polarisiertem Licht um die Einschlüsse herum gezeigt werden.

In den Fig. 11 und 12 sind zwei Dünnschliffe im durchfallenden Licht dargestellt. Bei Fig. 11 sind die Einschlüsse in nicht polarisiertem Licht sichtbar. Die Spannungen um die Einschlüsse herum lassen sich im polarisierten Licht (Fig. 12) deutlich erkennen. Durch die Härtung wird das Phenoplastgel immer mehr und mehr zugunsten der makromolekularen Bestandteile zurückgedrängt. Wenn die Probestücke wie in Fig. 11 und 12 einer kurzzeitigen Härtung unterworfen werden, lässt sich diese Veränderung im polarisierten Licht sehr schön zeigen (Fig. 13 und 14). In der Grenzzone sind durch das Wachstum der niedermolekularen Anteile die Spannungen um die Einschlüsse verschwunden und nur in der Innenzone, wo die Härtung noch nicht vorgedrungen ist, sind noch solche festzustellen.

Je nach der Art des Isogelgerüsts und der bei der Härtung entstehenden makromolekularen Bestandteile erhalten wir beim Quellen in Aceton verschiedene Bruchstücke, die ihrerseits wieder

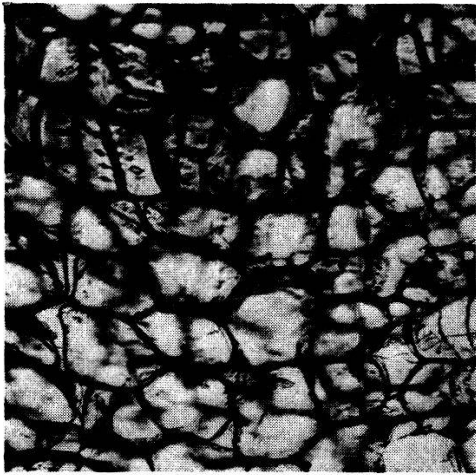


Fig. 1.

Gefüge von Holundermark in durchfallendem Licht. Beispiel für kapillare Korngrenzen ($\times 85$).

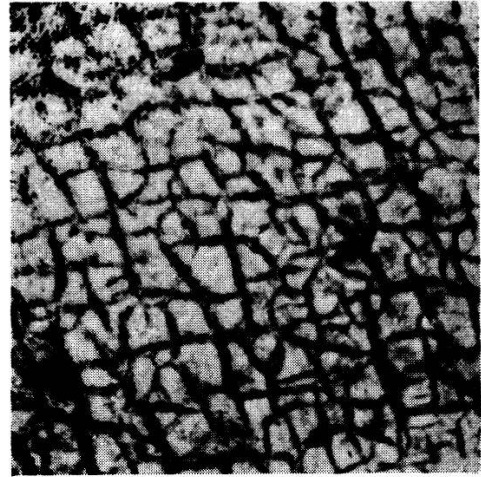


Fig. 2.

Gefüge von Kresolharz in durchfallendem Licht, kapillare Korngrenzen ($\times 300$).

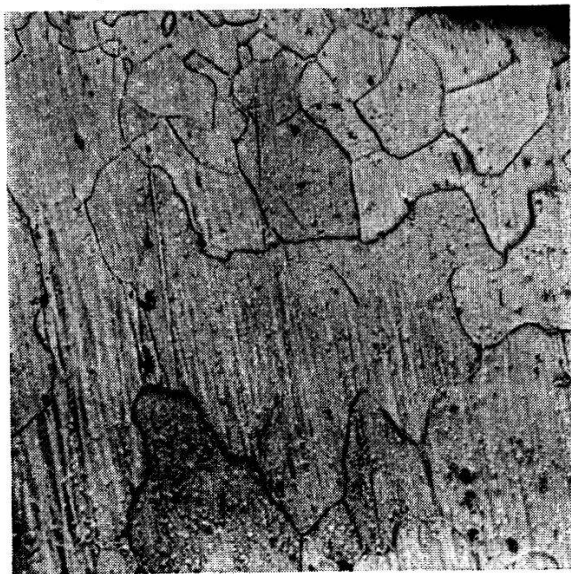


Fig. 3.

Flusstahl, Beispiel für zufällige Korngrenzen ($\times 150$).



Fig. 4.

Gleicher Flusstahl wie Fig. 3 nach entsprechender Glühbehandlung. Korngrenzen infolge der Grenzflächenkräfte zum Teil hyperbolisch. Beispiel für kapillare Korngrenzen ($\times 150$).



Fig. 5.

Gleitlinien in niedrig gekohltem Flusstahl, nach NADAI.

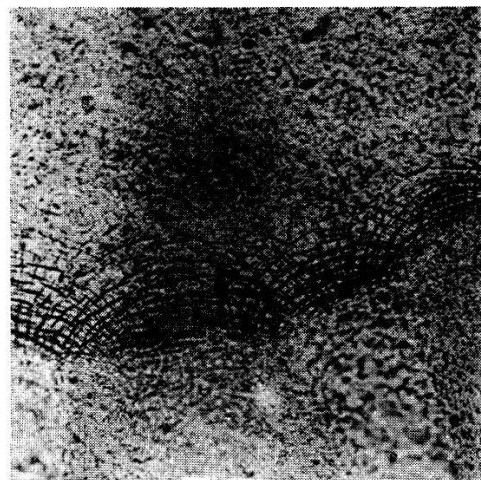


Fig. 6.

Gleitlinien in gequollenem Kresolharz in durchfallendem Licht ($\times 55$).



Fig. 7.
Gleitlinien in gequollenem Phenolharz in polarisiertem Licht ($\times 19$).

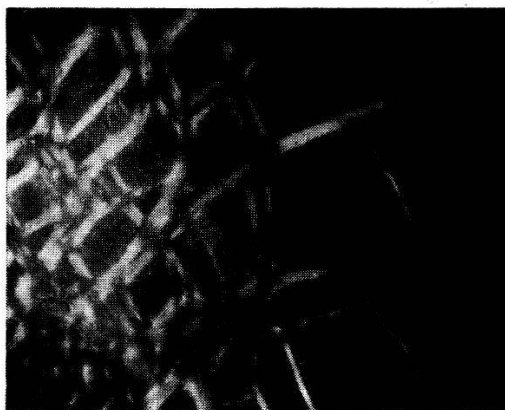


Fig. 8.
Enden von Gleitlinien aus Fig. 7 in stärkerer Vergrößerung ($\times 300$).

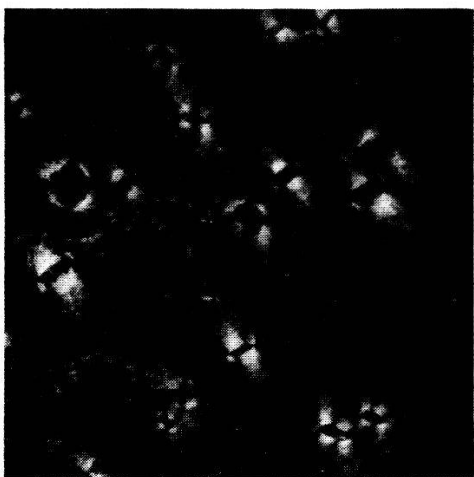


Fig. 9.
Einschlüsse in Kresolharzen in polarisiertem Licht ($\times 180$).

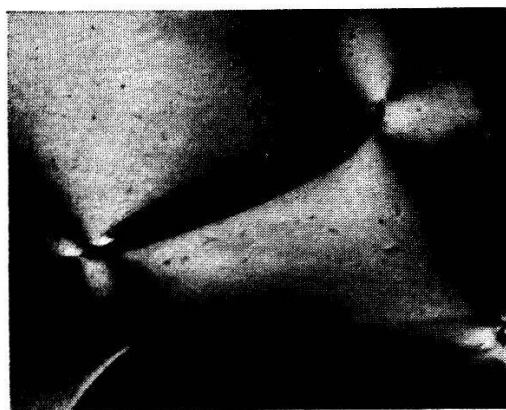


Fig. 10.
Einschlüsse in Phenolharzen in polarisiertem Licht ($\times 180$).

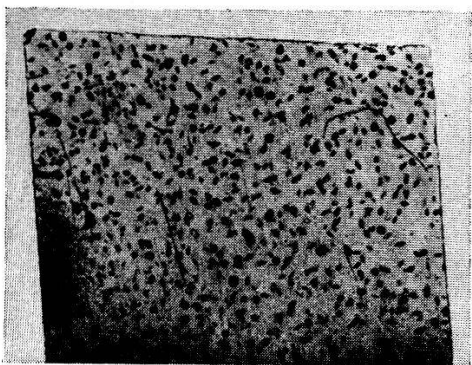


Fig. 11.
Dünnschliffe aus Phenolharz mit Einschlüssen in durchfallendem Licht, Versuchsharz Nr. 2, Härtingsbedingungen 14 Stunden 50° , 32 Stunden 100° ($\times 18$).

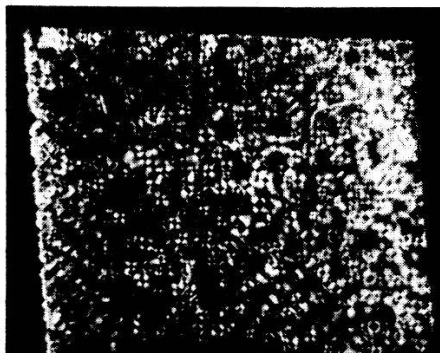


Fig. 12.
Wie Fig. 11, in polarisiertem Licht ($\times 18$).

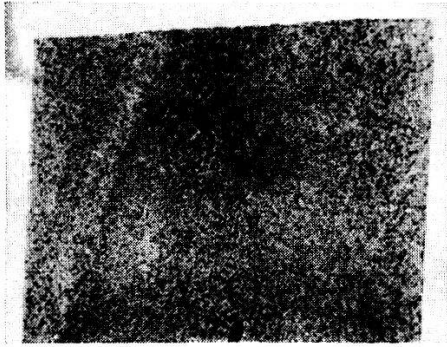


Fig. 13.

Dünnschliffe aus Phenolharz mit Einschlüssen in durchfallendem Licht, Versuchsharz Nr. 2, nach weiterer Härtung bei 150°, 4 Stunden ($\times 18$).

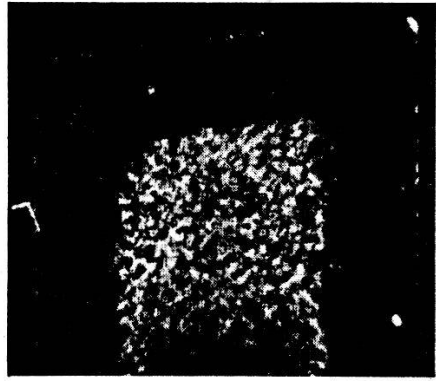


Fig. 14.

Wie Fig. 13, in polarisiertem Licht. Die niedermolekularen spannungserzeugenden Anteile sind in der durchgehärteten Aussenschicht in makromolekulare Bestandteile übergegangen, was zur Auslösung der Härtungsspannungen führte ($\times 18$).



Fig. 15.

Bruchstücke gequollener Phenolharze, Versuchsharz Nr. 1 ($\times 8$).

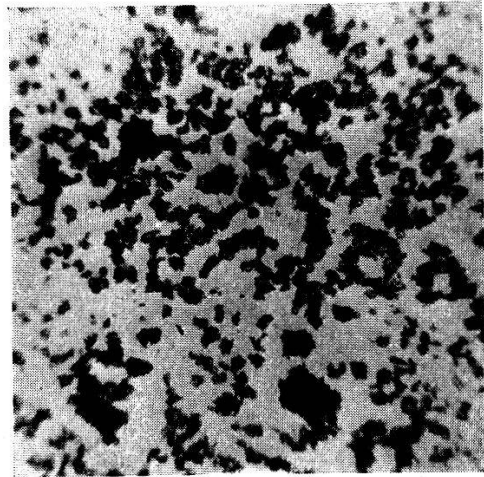


Fig. 16.

Bruchstücke gequollener Kresolharze, Versuchsharz Nr. 2, dicke Probeplatten ($\times 8$).



Fig. 17.

Bruchstücke aus gequollenem Phenolharz, Versuchsharz Nr. 2, in dünnen Probeplatten gehärtet ($\times 8$).

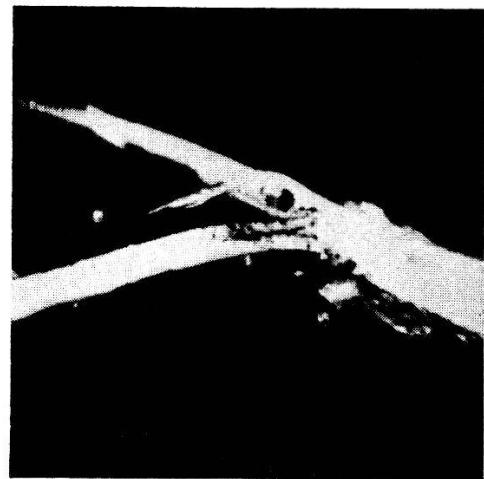


Fig. 18.

Fadenförmige Ausscheidungen aus den Gleitebenen der gequollenen Phenolharze, Versuchsharz Nr. 1, in polarisiertem Licht ($\times 300$).

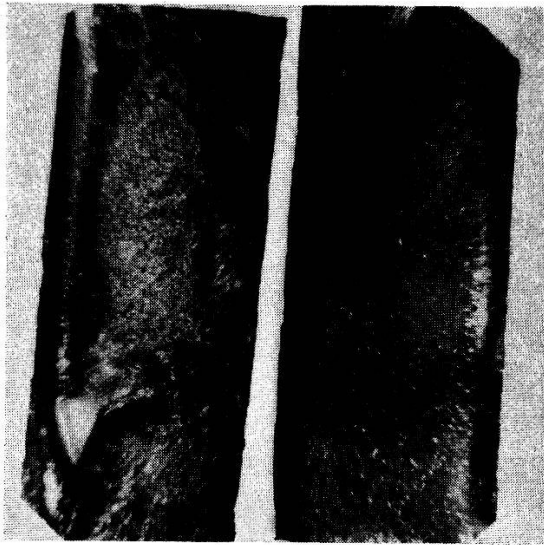


Fig. 21.

Bruchaussehen zweier Schlagbiegeproben, Prüfling rechts glatter Bruch, geringe Schlagbiegefestigkeit, $0,94 \text{ cmkg/cm}^3$, Prüfling links, muscheliger Bruch, hohe Schlagbiegefestigkeit, $7,0 \text{ cmkg/cm}^3 (\times 8)$.

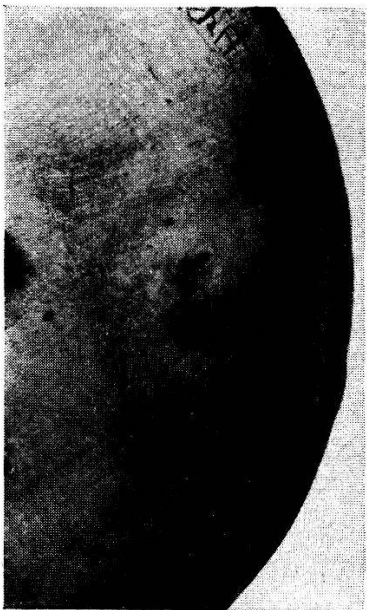


Fig. 28.

Aussehen der Kriechwege auf Phenolreinharz (links) und Anilinreinharz (rechts) nach 120 Sekunden (natürliche Grösse).

ein Abbild des Aufbaues sind. Bei diesen Versuchen wurde so vorgegangen, dass man verschiedene Prüflinge solange im Quellungsmedium liegen liess, bis sie auseinandergefallen sind. Bezüglich der Einschlüsse, von denen schon die Rede war, muss noch darauf hingewiesen werden, dass die Häufigkeit derselben nach einer bestimmten Reaktionszeit abhängig ist vom Gehalt an Kondensationsmittel und von der Dicke des Probestückes. Es wurde festgestellt, dass bei Phenolharzen mit viel Kondensationsmittel keine Einschlüsse vorhanden sind und nach bestimmten Härtingszeiten beim Quellen in Aceton grosse Bruchstücke entstehen (Fig. 15). In diesem Falle ist die Ausbildung der makromolekularen Bestandteile bereits weit fortgeschritten. Bei Phenolharzen mit wenig Kondensationsmittel (Nr. 2) konnten Einschlüsse nur bei dicken Platten (8—10 mm) festgestellt werden, während das bei dünnen Platten (2 mm) nicht der Fall war. Bei dicken Platten wurden beim Quellen sehr kleine Bruchstücke erhalten (Fig. 16), bei den dünnen dagegen schon wieder wesentlich grössere (Fig. 17), woraus hervorgeht, dass bei Anwendung von geringerer Menge Kondensationsmittel bei gleicher Härtingszeit weniger makromolekulare Bestandteile auftreten und dass das Wachstum derselben in dünnen Platten rascher vor sich gehen kann als in dicken Platten, was durchaus logisch ist.

Bei der Bestimmung des Härtingsverlustes wurde festgestellt, dass dieser je Volumeneinheit der dünnen Platte grösser ist als je Volumeneinheit der dicken Platte. Im weiteren zeigt es sich, dass ein maximaler Elektrolytgehalt vorhanden ist, bei dem der grösste Anteil an niedermolekularen Ausscheidungen beobachtet werden kann.

Auf den Bruchflächen können die in den Gleitebenen ausgebildeten Fäden als makromolekulare Bestandteile beobachtet werden (Fig. 15, mittleres Bruchstück senkrecht nach oben gehende Kante). Es ist gelungen, solche faserige Bestandteile mit grosser Vorsicht zu entnehmen. Im polarisierten Licht ergibt sich ein Aussehen nach Fig. 18.

Es ist uns auch möglich geworden, diese Vorstellungen über den Aufbau der Phenoplaste durch Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zu ergänzen. Bei der Bestimmung der Biegefestigkeit wurde festgestellt, dass mit zunehmender Härtingsdauer die Biegefestigkeit ansteigt, der Biegewinkel dagegen bei dünnen Platten (2 mm) von einem bestimmten Maximalwert an abfällt. Die Erklärungen werden in einer anderen Arbeit veröffentlicht. Die Schlagbiegefestigkeit, gemessen mit dem Dynstat ergab grosse

Streuungen. Es sollen im folgenden nur einige Beispiele erwähnt werden.

Bei Harz Nr. 1, das mit einer grösseren Menge Kondensationsmittel hergestellt worden ist, wurden, wie schon erwähnt, keine Einschlüsse weder bei den dünnen noch bei den dicken Probestücken beobachtet. (Bruchstücke nach dem Quellen siehe Fig. 15.) Die Häufigkeitswerte für die Schlagbiegefestigkeit steigen je nach der Härtingszeit an, die durch eine Nachhärtung noch erhöht werden können. Die Maximalwerte für dünnere (2 mm) und dickere Platten (4 mm) liegen etwa gleich hoch. Bei Harz Nr. 2,

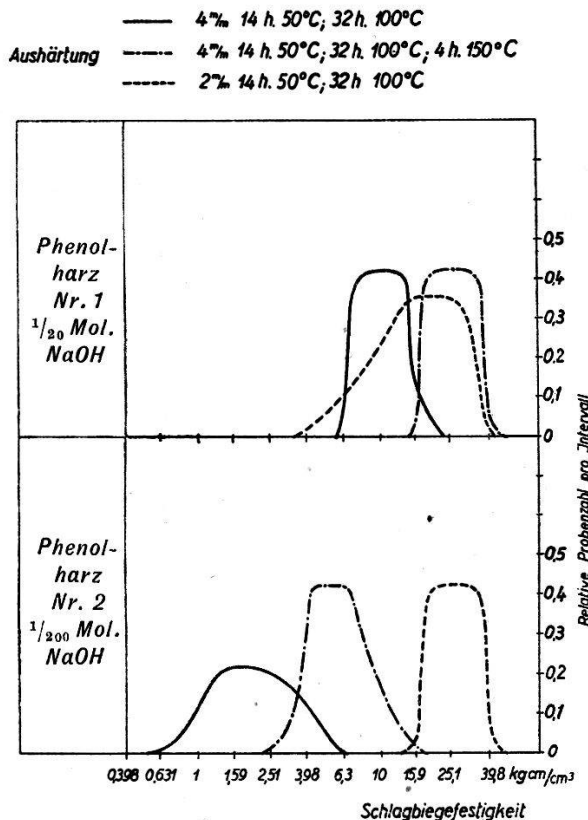


Fig. 19.

Häufigkeitskurven für die Schlagbiegefestigkeit von Versuchsharz Nr. 1 und 2, bestimmt mit Dynstat.

mit weniger Kondensationsmittel, sind die Häufigkeitswerte vor und nach der Nachhärtung sehr verschieden. Es ist im weiteren ein grosser Unterschied in der Schlagbiegefestigkeit zwischen den dünnen (2 mm) und den dicken (4 mm) Prüflingen vorhanden. Selbst durch eine Nachhärtung bei 150° C sind bei dicken Probestücken die Werte der dünnen nicht zu erreichen. Eine eingehende Beschreibung der Ergebnisse folgt später.

Eine Erklärung für die Streuungen in der Schlagbiegefestigkeit konnte in folgendem Verhalten gefunden werden. Je nach der

*

Konsistenz des Ausgangsharzes sind verschiedene Fliessbewegungen beim Eingiessen in die Form festzustellen. Es wurden an mehreren Probepplatten nun die Kurven gleicher Schlagbiegefestigkeit eingezeichnet (Fig. 20) und es zeigte sich, dass diese durch die Fliessbewegungen beim Eingiessen in die Form vor dem Härten bedingt sind. Je nachdem man nun die Schlagbiegefestigkeit in der Richtung der Fliesebenen oder senkrecht zu den Fliesebenen bestimmt, erhält man verschiedene Werte und verschiedenes Bruch-

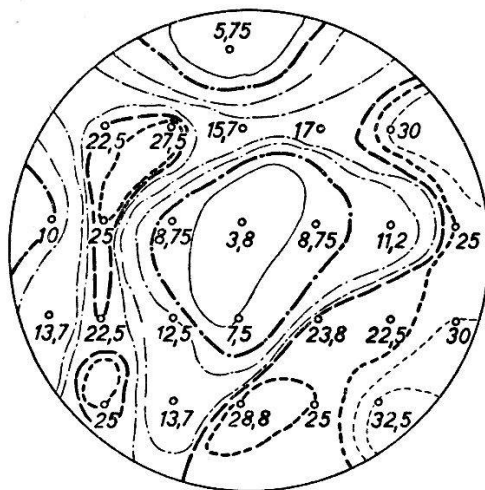


Fig. 20.

Linien gleicher Schlagbiegefestigkeit in einer gegossenen Reinharzprobepplatte Versuchsharz Nr. 1.

aussehen. Bei Harz Nr. 3 wurden die in Fig. 21 gezeigten Bruchflächen erhalten.

Beim Prüfling rechts ist ein glatter Bruch mit geringer Schlagbiegefestigkeit vorhanden; beim Prüfling links ein muscheliger Bruch bei hoher Schlagbiegefestigkeit.

Durch diese Untersuchungen ist gezeigt worden, inwieweit der Aufbau der Phenoplaste das kolloidchemische und das mechanische Verhalten beeinflussen können.

Bei der Anwendung der Phenoplaste als elektrische Isoliermaterialien müssen noch weitere Eigenschaften betrachtet werden.

Alle organischen Werkstoffe, die in der Elektrotechnik Verwendung finden, zeigen mehr oder weniger grosse Empfindlichkeit gegen Temperatur- und gegen Lichtbogenwirkungen. Vor allem in diesem Falle können bei ungeeigneter Anwendung eines Werkstoffes unter Umständen schwerwiegende Zerstörungen vorkommen. Man hat durch Prüfverfahren versucht, die Einwirkung von elektrischen Lichtbögen und die damit zusammenhängenden Zerstörungen zu erfassen. Die Vorgänge, die sich dabei abspielen, sind sehr kompliziert und werden in dem Begriff Kriechstrom-

sicherheit zusammengefasst. Es ist gelegentlich behauptet worden, dass die thermoplastischen Kunststoffe kriechstromsicherer seien als die härtbaren, da die durch den Lichtbogen gebildeten kohlenartigen Rückstände durch den mehr oder weniger flüssig gewordenen Thermoplast abgedeckt werden und damit bei wieder aufgegebener Spannung kein Kriechweg entstehen könne. Bei härtbaren Kunststoffen soll das nicht der Fall sein.

Es wurde vor einigen Jahren eine Prüfmethode zur Bestimmung der Kriechstromsicherheit von organischen Isolierstoffen in den verschiedenen Ländern eingeführt¹⁾.

Da bei der Ausführung der Versuche verschiedene Unregelmässigkeiten festgestellt werden konnten, wurde eine grössere Versuchsreihe durchgeführt. Für die jetzt zu besprechenden Versuche wurden folgende Phenoplaste angewendet:

Phenolharz mit üblichem Gehalt an Kondensationsmittel (P),
Phenolharz, Kondensationsmittel vollständig ausgewaschen (Pa),
Kresolharz mit üblichem Gehalt an Kondensationsmittel (K),
Kresolharz m-p-, Kondensationsmittel vollst. ausgewaschen (Ka),
Metakresolharz, Kondensationsmittel ausgewaschen (mK).

Zum Vergleich wurde ein Anilin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt herangezogen.

Bei der üblichen Methode zur Bestimmung der Kriechstromsicherheit wird eine Lösung eines Benetzungsmittels mit ziemlich grossem Gehalt an Natriumsulfat verwendet. Bei der Untersuchung der oben erwähnten Prüflinge zeigte es sich nun, dass die Phenoplaste (Phenol- und Kresolharze) nur eine kurzzeitige Einwirkung des genannten Lichtbogens zulassen, bis ein Kurzschluss infolge Kriechwegbildung entsteht. Das Anilinharz dagegen zeigte diese Erscheinung nicht, sondern war sehr beständig. Bei der genauen Verfolgung des Vorganges zeigten sich eigenartige Erscheinungen, die die Vermutung nahe legten, dass bei der vorgeschriebenen Prüfanordnung chemische Einwirkungen die Hauptrolle spielen. Dazu kommt noch, dass bei Anwendung von Alkalisalzen stark alkalisch wirkende Zersetzungsprodukte entstehen können, die die nicht alkalibeständigen Phenoplaste anzugreifen vermögen, während die alkalibeständigen Anilinharze unter diesen Bedingungen nicht angegriffen werden.

Um die vermutliche sekundäre chemische Einwirkung zu erfassen, wurden verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen und deren

¹⁾ Schweizer Arch. f. angew. W. u. T. 4, 111 (1938).

Einwirkung bei den genormten Lichtbogenverhältnissen untersucht. Als Elektrolyte wurden verwendet:

Stoff	0,05 n	0,1 n	0,2 n	0,5 n
Na_2SO_4	0,74	0,69 gef. 0,69	0,63	0,52
MgSO_4	0,48	0,42	0,37	0,30
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	—	—	—	—
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	—	—	—	—
H_2SO_4	0,65	0,58 gef. 0,58	0,55	0,53
NaCl	0,88	0,84	0,80	0,74
AlCl_3 (25°)	(0,68)	(0,63)	(0,57)	0,50
FeCl_3	—	—	—	—
HCl	0,94	0,91 gef. 0,91	0,84	0,85

Die beigefügten Zahlenwerte sind die Dissoziationskonstanten bei den entsprechenden Konzentrationen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstante und der Einwirkung auf die untersuchten Werkstoffe

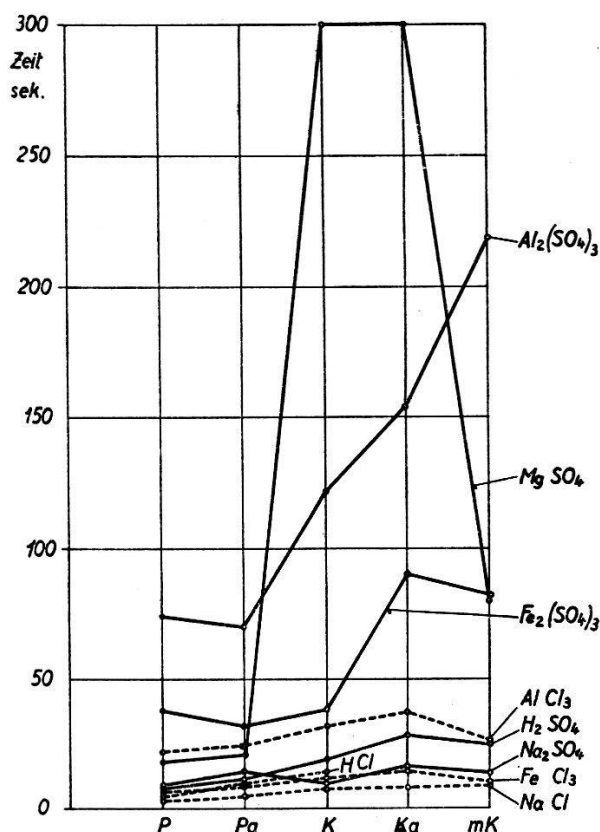


Fig. 22.

Kriechwegbildung in Abhängigkeit von den verwendeten Elektrolyten.

konnte bis jetzt zwar nicht festgestellt werden, dagegen ist ohne weiteres ersichtlich, dass die stärker dissoziierten Lösungen auch einen schärferen Angriff verursachen, wenn man die einzelnen Elektrolyte vergleichsweise einander gegenüberstellt. Innerhalb der Konzentrationsreihe ein und desselben Elektrolyten ist allerdings die konzentriertere Lösung auch die angriffsfähigere.

In Fig. 22 sind die Zeiten bis zur Einleitung des Kurzschlusses infolge Kriechstrombildung bei Anwendung verschiedener Elektrolyte und gleicher Konzentration zusammengestellt. Es zeigt sich deutlich, dass je nach der Art des Elektrolyten der Angriff sehr

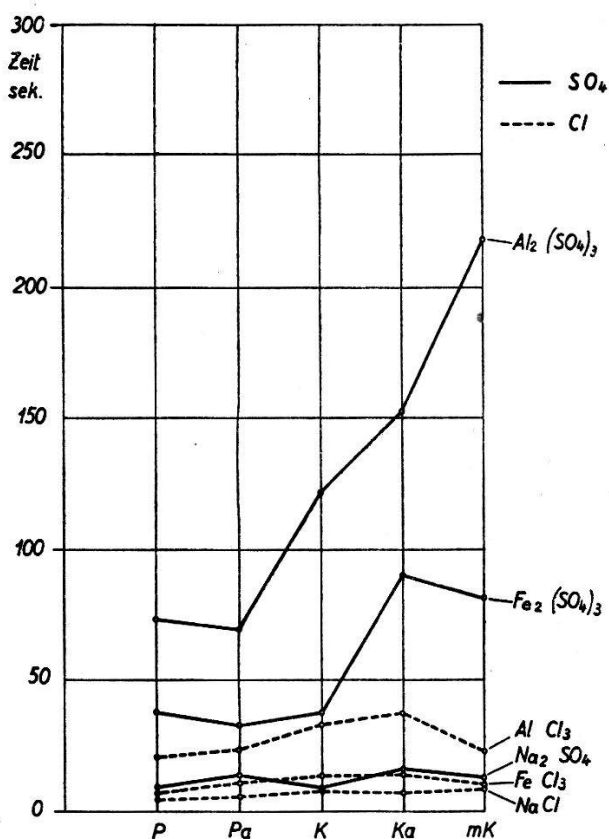


Fig. 23.

Einfluss der Anionen $-SO_4$ und $-Cl$ auf die Kriechwegbildung.

verschieden sein kann. Dass nicht nur die Kationen und die durch diese sekundär gebildeten Reaktionsprodukte einen Einfluss auf die Kriechwegbildung haben, wurde durch eine weitere Versuchsreihe belegt, bei der bei gleicher Konzentration wie oben der Einfluss der Anionen verfolgt wurde (Fig. 23). Es kann einwandfrei festgestellt werden, dass bei den starken Elektrolyten wie Natriumsulfat und Natriumchlorid die Kriechwegbildung rasch erfolgt. Dabei ist das Chlorid als gefährlicher anzusprechen als das Sulfat. Diese Feststellung lässt sich auch bei den untersuchten Aluminium- und Eisensalzen bestätigen. Der Angriff durch diese Elektrolyte

ist allerdings wesentlich geringer als durch die entsprechenden Natriumsalze.

Nachdem schon ein gewisser Zusammenhang zwischen den Dissoziationskonstanten der Lösungen und der Kriechwegbildung festzustellen war, sollte im weiteren auch noch der Einfluss der Konzentration festgestellt werden. Aus Fig. 24 und 25 ergibt sich nun, dass mit zunehmender Konzentration die Kriechwegbildung begünstigt wird. Im übrigen bestätigen sich auch hier

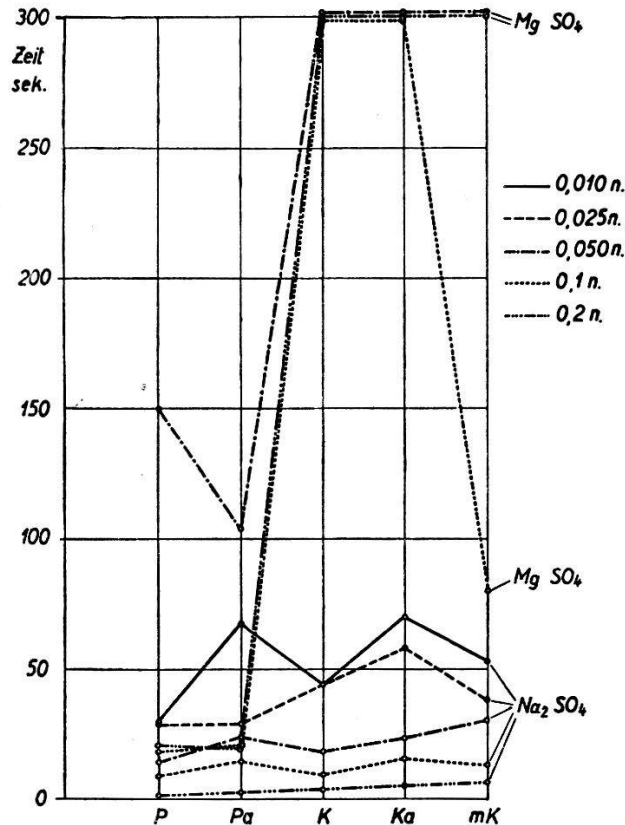


Fig. 24.

Kriechwegbildung in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolyte Na₂SO₄ und MgSO₄.

wieder die bereits früher erwähnten Feststellungen bezüglich der Wirksamkeit der einzelnen Elektrolyte. Als allgemeine Feststellung darf erwähnt werden, dass das Magnesiumsulfat eine ausgesprochene Ausnahmestellung einnimmt. Im weiteren kann beobachtet werden, dass die Phenol- und Kresolharze, bei denen das Kondensationsmittel vorher ausgewaschen worden ist, eine bessere Kriechstrombeständigkeit aufweisen als die anderen. Die Kresolharze werden von Magnesiumsulfat in den verschiedensten angewendeten Konzentrationen überhaupt nicht angegriffen.

Zur Ergänzung dieser Feststellungen wurde eine letzte Versuchsreihe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. (Fig. 26

und 27.) Die Prüflinge wurden in einem Thermostaten auf die Prüftemperatur gebracht und dort belassen und der kalte Elektrolyt wurde vorschriftsmässig aufgetropft. Die Einflüsse bei Temperaturen wie 150°C sind mannigfacher Art (Verdampfung des Lösungsmittels, Bildung eines homogen siedenden Gemisches, Bildung fester Lösungen usw.). Die Messungen wurden bei 20°C , 90°C und 150°C durchgeführt und zeigen praktisch bei Natrium- und Magnesiumsulfat keine Unterschiede gegenüber 20°C . Bei

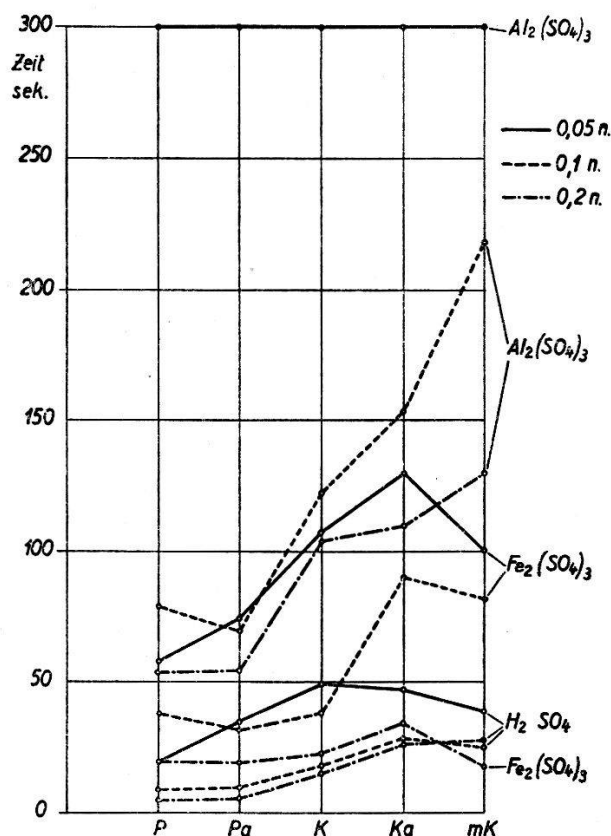


Fig. 25.

Kriechwegbildung in Abhängigkeit von der Konzentration der Elektrolyten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Eisen- und Aluminiumsulfat zeigen sich dann wesentliche Differenzen, die allerdings keinen eindeutigen Charakter haben. Dabei muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Streuung der einzelnen Messwerte sehr klein ist im Verhältnis zur Gesamtstreuung.

Es muss noch erwähnt werden, dass das oben geschilderte Verhalten der Phenoplaste bei den Anilinharzen nicht festgestellt werden konnte. Bei den Phenoplasten bilden sich ganz allgemein bei den verschiedensten Elektrolyten scharf abgegrenzte Kriechwege. (Kresolharze wurden von Magnesiumsulfat überhaupt nicht angegriffen). Bei den Anilinharzen erfolgte der Angriff in anderer

Form. Bei sauer reagierenden Elektrolyten wurde sofort nach Aufbringen der Spannung ein starkes Verkohlen mit explosionsartigem Auswurf von zerstörten Teilchen festgestellt. Der gleiche Vorgang kann auch bei stark konzentrierten Natriumsulfatlösungen festgestellt werden. Bei diesen Werkstoffen nimmt wohl bei konstant gehaltener Spannung die Stromstärke mit der Zeit zu, ohne aber direkt zu einem Kurzschluss zu führen, wobei starke Feuererscheinungen auftreten können (Fig. 28).

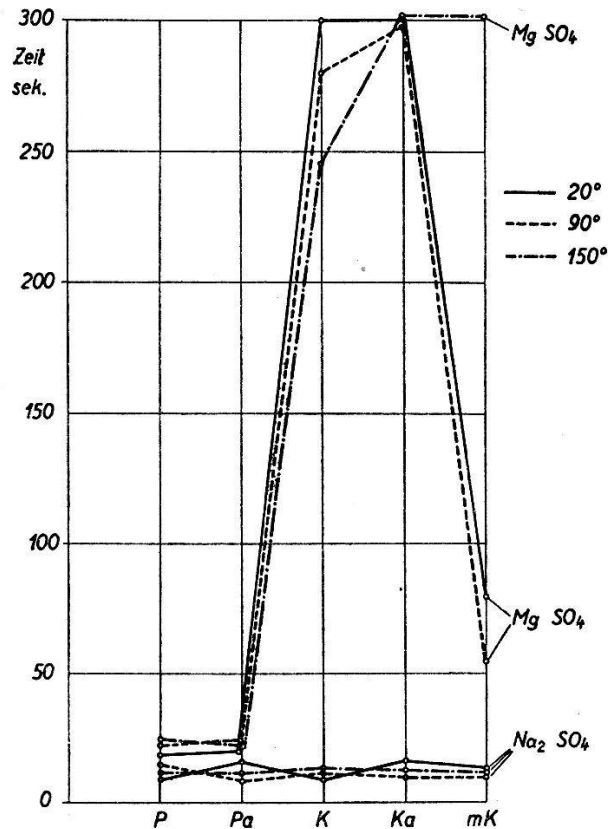


Fig. 26.

Einfluss der Temperatur auf die Kriechwegbildung bei den Elektrolyten Na_2SO_4 und MgSO_4 .

Diese Untersuchungen haben eindeutig ergeben, dass die heute allgemein übliche Methode zur Feststellung der Kriechstromsicherheit bzw. Kriechstromanfälligkeit eines organischen Isolierstoffes irreführend ist. Es handelt sich unter diesen Bedingungen in erster Linie um einen chemischen Angriff, der dann die Kriechwegbildung einleitet. Um einen Werkstoff in dieser Hinsicht richtig bewerten zu können, muss das Prüfverfahren so abgeändert werden, dass nicht die chemischen Einflüsse im Vordergrunde stehen.

Für die dielektrischen Eigenschaften ist vor allem der chemische Aufbau der Phenoplaste als massgebend zu betrachten.

Es wurde schon darauf hingewiesen (siehe oben) dass die Anfangsreaktionsprodukte zwischen Phenol bzw. Kresol und Formaldehyd verschieden sein können je nach dem Molverhältnis dieser zwei Reaktionsteilnehmer und je nach der Art und Konzentration des Kondensationsmittels. Im weiteren wurde festgestellt, dass das Isogelgefüge der Phenoplaste im Verlaufe der Härtung übergeht in ein dreidimensionales vernetztes makromolekulares Gefüge. Es ist aber vor allem dieser letzte Zustand, der für die Anwendung

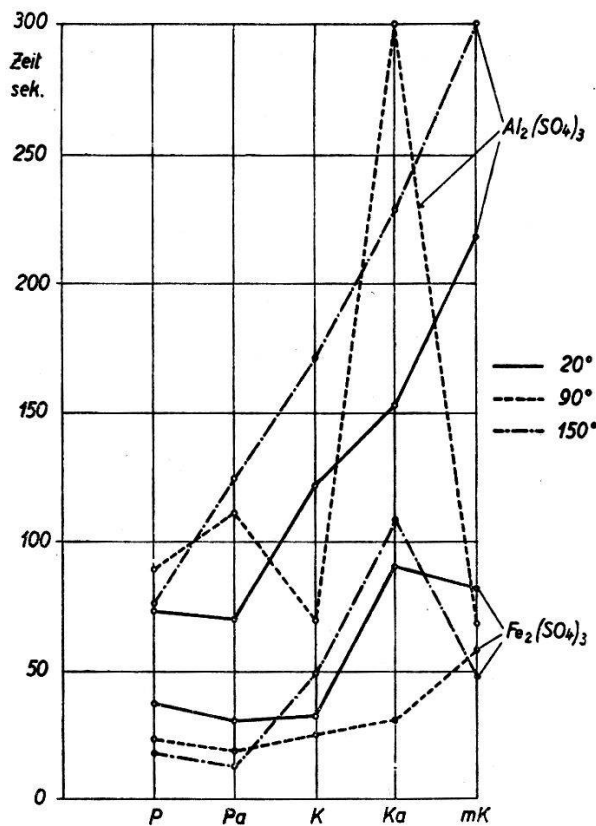


Fig. 27.

Einfluss der Temperatur auf die Kriechwegbildung bei den Elektrolyten $Al_2(SO_4)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$.

der Phenoplaste als Isolierstoff in Frage kommt. Demgemäss darf behauptet werden, dass die Phenolhydroxylgruppe diejenige polare Gruppe in diesem makromolekularen Verband darstellt, die unter dem Einfluss des elektrischen Wechselfeldes und der Temperatur die dielektrischen Verluste bedingen kann. Wir werden im anderen Zusammenhange die Bedeutung der einzelnen polaren Gruppen behandeln. Es soll nur noch beigefügt werden, dass in dem vorgeschriebenen Zustande der Härtung Phenolalkoholgruppen (deren Bildung je nach den Ausgangsbedingungen überhaupt verhindert werden können) die dielektrischen Verluste nicht in dem Masse zu beeinflussen vermöchten wie die Phenolhydroxylgruppe.

Durch geeignete chemische Massnahmen ist es gelungen, das Phenoplastmolekül so umzubauen, dass diese Gruppen derart festgelegt wurden, dass ihre freie Beweglichkeit im elektrischen Wechselfeld fast vollständig eingebüsst worden ist.

Um die Richtigkeit dieser Behauptung unter Beweis zu stellen, sind in Fig. 29 die dielektrischen Verluste in Funktion der Frequenz bei 20° C für verschiedene Phenoplastarten eingezeichnet.

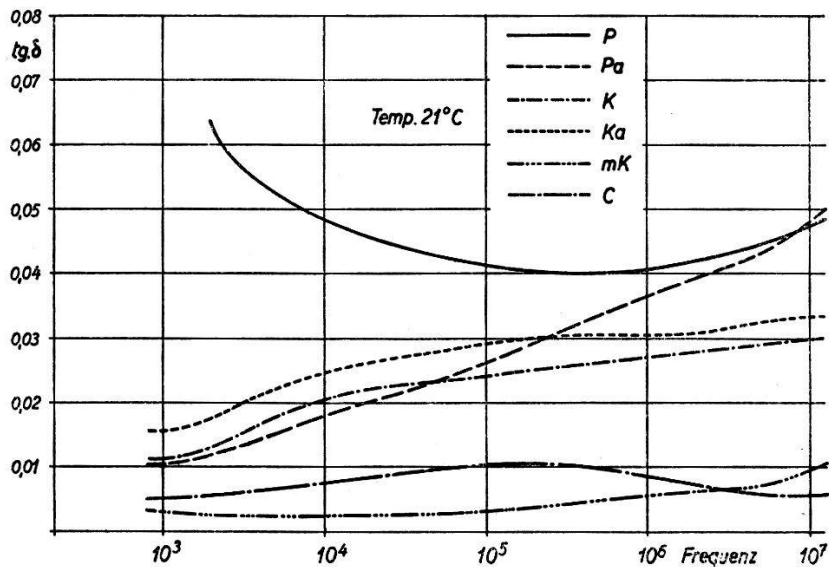


Fig. 29.

Zusammenhang zwischen den dielektrischen Verlusten von Phenolharzen (mit üblichem Gehalt an Kondensationsmittel und ausgewaschen) und Metakresolharz (chemisch umgebaut) und der Frequenz, bei 20° C.

Bei den Phenolharzen, die mit den üblichen Mengen Kondensationsmittel hergestellt worden sind, beobachtet man eine starke Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Verluste, wobei die grossen Verluste, die bei niederen Frequenzen auftreten, wahrscheinlich mit Leitfähigkeitserscheinungen zusammenhängen. Die diesbezüglichen Angaben über die gemessene Gleichstromleitfähigkeit sind in der folgenden Zahlentabelle zusammengestellt.

Harz	Leitfähigkeit
P	$7246,0 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Pa	0,59 „
K	0,56 „
Ka	0,37 „
mK	0,25 „

Durch geeignetes Auswaschen kann das Kondensationsmittel vor der Härtung entfernt werden. Dadurch werden die dielek-

trischen Verluste bei niederen Frequenzen beträchtlich herabgesetzt. Bei beiden Phenoplastsorten ist aber eine kontinuierliche Zunahme der dielektrischen Verluste mit steigender Frequenz zu beobachten. Es muss angenommen werden, dass diese Erscheinung mit der Orientierungsfähigkeit der oben erwähnten Phenolhydroxylgruppe zusammenhängt.

Es wurde schon früher von einem von uns (H. STÄGER)¹⁾ festgestellt, dass die Kresolharze geringere dielektrische Verluste aufweisen als die entsprechend zusammengesetzten Phenolharze, ohne jedoch eine Erklärung für diese Erscheinungen zu

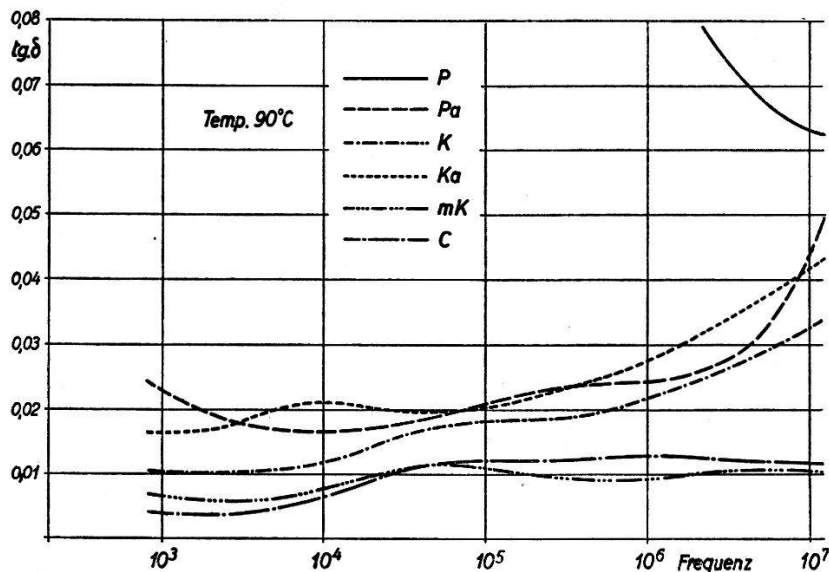


Fig. 30.

Zusammenhang zwischen den dielektrischen Verlusten der Prüflinge wie in Fig. 29 und der Frequenz, bei 90°.

geben. Die neuen Versuche haben diese Behauptung bestätigt. Es kann aus Fig. 29 entnommen werden, dass selbst die nicht ausgewaschenen Kresolharze bei niederen Frequenzen geringere dielektrische Verluste aufweisen als die ausgewaschenen Phenolharze. Bei höheren Frequenzen ist zwar ebenfalls eine Zunahme der dielektrischen Verluste festzustellen, ohne dass aber die Werte der Phenolharze erreicht würden. Daraus geht also wiederum hervor, dass bei der Verwendung von Kresol ein veränderter chemischer Aufbau der Makromoleküle vorliegen muss.

Durch den oben angedeuteten chemischen Umbau des Moleküles (Fig. 29, Harz mK) ist es möglich geworden, wesentlich niederere dielektrische Verluste zu erreichen. Fast im ganzen Bereich der untersuchten Frequenzen liegen die dielektrischen Verluste sogar unter denjenigen von Anilinreinharz. Es ist eine

¹⁾ Helv. Chim. Acta 14, 285 (1931).

bekannte Tatsache, dass bei organischen Isolierstoffen die dielektrischen Verluste auch noch von der Temperatur beeinflusst werden. Zur Ergänzung sollen daher in Fig. 30 die dielektrischen Verluste bei 90° C gezeigt werden. Dabei ist festzustellen, dass eine grundsätzlich neue Erscheinung nicht beobachtet werden kann. Bei den elektrolythaltigen Phenoplasten steigen die Verluste, die im Zusammenhang mit der Leitfähigkeit stehen, entsprechend stark an. Es scheint, dass die immer noch verbleibenden Resten von Kondensationsmittel bei höheren Temperaturen sich wieder auszuwirken vermögen bei niederen Frequenzen. Bei den Kresolharzen sind die Verhältnisse bei 90° C ähnlich wie bei 20° C, wobei lediglich höhere dielektrische Verluste festzustellen sind. Bei den Harzen vom Typus *mK* sind auch bei 90° C die dielektrischen Verluste gering und nur wenig frequenzabhängig.

Aus den vorläufig kurz zusammengestellten Ergebnissen dürfen wohl folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Bei den Phenoplasten werden die dielektrischen Verluste, abgesehen vom Leitfähigkeitseinfluss der Kondensationsmittel, durch die im Molekül orientierungsfähige Phenolhydroxylgruppe verursacht. Die Kresolharze ergeben bessere dielektrische Eigenschaften ohne dass über die Ursache schon etwas ausgesagt werden könnte. Durch geeignete Veränderung im molekularen Aufbau der Phenoplastmoleküle ist es möglich, die Orientierungsfähigkeit der Phenolhydroxylgruppe derartig festzulegen, dass kaum mehr eine Frequenz- und nur eine äusserst geringe Temperaturabhängigkeit festzustellen ist.

Abteilung für industrielle Forschung am Institut für
techn. Physik an der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.
