

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	681	Personalia.	693
Dr. H. W. Talen, Nieuwe ontwikkelingen in de verf-industrie.		Verenigingsnieuws	693
Laboratoriummededelingen.	689	Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties. — Commissies.	
Ir. J. H. Förch, Een slijpstukafdichting door middel van een waterrand.		Mededelingen van verwante verenigingen.	694
Uit Wetenschap en Techniek	689	Mededelingen van verschillende aard.	694
Waterzuivering: Ir. R. Vrijburg, De invloed van chroomverbindingen op de werking ener rioolwater-zuiveringsinstallatie.		Wij ontvingen.	695
Handel en Economie.	690	Vraag en Aanbod.	695
Dr. E. L. Krugers Dagneaux, De productie van kalium-meststoffen in Europa.		Ingezonden.	695
Boekbesprekingen.	690	Dr. P. G. Meermans, De nieuwe lijst van tabellen.	
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	693	Dr. J. van Alphen, Naschrift.	
		Aangeboden betrekkingen.	696
		Gevraagde betrekkingen.	696
		Agenda van Vergaderingen.	696

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*Nieuwe ontwikkelingen in de Verfindustrie^{*)}

door H. W. Talen.

667.621

Na enige beschouwingen over het wezen van de filmvorming, wordt een overzicht gegeven van de ontwikkeling van nieuwe bindmiddelen, zoals deze in hoofdzaak zich na de tweede wereldoorlog heeft voorgedaan.

After some general considerations on the formation of films a survey is given of the later developments of film forming materials particularly those after the second world war.

1. Inleiding.

Wanneer wij een schilder aan het werk zien bij het schilderen van een huis, een fabriek of een stalen utiliteitsconstructie, of een lakspuiter bij een autobus of in een fabriek van metalen massa-artikelen, en wij vragen ons af, wat deze mensen doen en met welke bedoeling, dan kunnen wij constateren, dat zij bezig zijn een meer of minder dik vloeibare, meestal gekleurde en ondoorzichtige massa met de kwast of de spuit over een oppervlak te verdelen, waarna de aangebrachte laag rustig aan zijn lot wordt overgelaten.

Wanneer wij dan na enige tijd terugkomen, zien wij dat deze vloeibare laag veranderd is in een min of meer vaste substantie. Van deze enkele 10-tallen microns dikke laag wordt dan verwacht, dat zij jarenlang het ermede bedekte object zal beschermen tegen allerlei soorten van verval: inwerking van atmosferische invloeden, temperatuurswisselingen, rotten van hout, roesten van ijzer, enz., en bovendien dit voorwerp een fraai glanzend en gekleurd uiterlijk zal geven.

Ook gebeurt het wel dat hout bedekt wordt met

een transparante laag, waardoor de tekening van de houtnerven zichtbaar blijft, doch overigens eveneens bescherming en verfraaiend effect worden verkregen. In dit geval spreekt men van vernissen.

1.1. Plaats der verffilms tussen andere macromoleculaire systemen.

Alvorens verder in te gaan op de nieuwere ontwikkelingen op verfgebied, is het wellicht nuttig, de plaats dezer materialen te bezien in het geheel van de technologie der macromoleculaire stoffen. Immers de „min of meer vaste substantie" waarvan zo juist gesproken werd, wordt gevormd door organische macromoleculaire systemen, al of niet voorzien van anorganische of organische poeder-vormige stoffen, de pigmenten.

Ook in andere industrietakken heeft men te doen met macromoleculaire systemen, zoals in de rubber-, de plastica- en de vezelindustrieën.

Zeër globaal zou men de rubber- en plastica-, de vezel- en de verftechnologie kunnen onderscheiden in drie gebieden, bepaald door de vormgeving der uiteindelijk verkregen producten, en wel:

- rubber en plastica: drie-dimensionale vormgeving; massieve, resp. dikwandige voorwerpen;
- vezelstoffen: één-dimensionale vormgeving; draden;

*) Naar een lezing voor de Chemische Kring Breda op 10 Maart 1952.

c) verf: twee-dimensionale vormgeving; dunne lagen (tot ca. 100 μ) en bovendien: deze lagen verbonden aan een ander materiaal, de ondergrond.

Fig. 1 moge deze schematische verdeling toelichten: de massieve producten der rubber- en plastica industrieën mogen wij grosso modo als isotroop in alle richtingen beschouwen:

$$x \cong y \cong z.$$

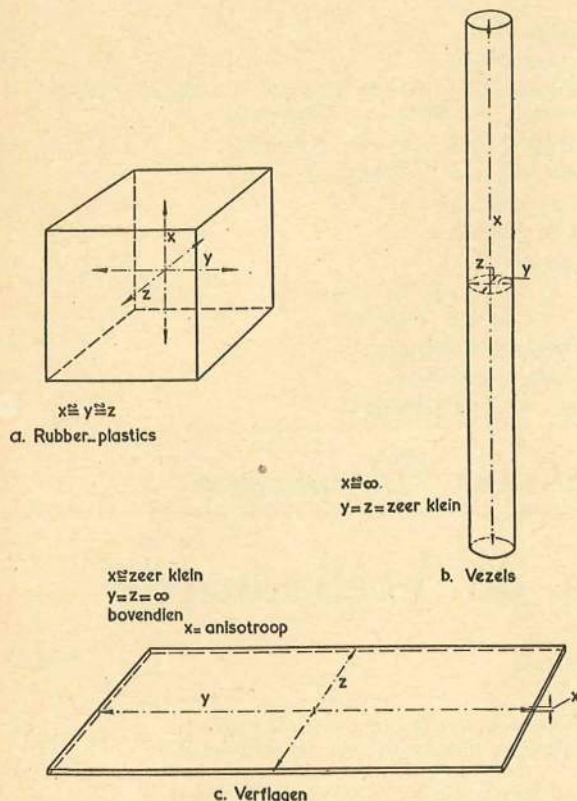


Fig. 1. Schematische verdeling der macromoleculaire systemen.

- Rubber-plastica.
- Vezels.
- Verflagen.

Bij vezels is één richting de dominerende en als oneindig lang te beschouwen; de beide anderen zijn daarentegen uiterst klein en gelijkwaardig:

$$x \cong \infty \\ y \cong z = \text{zeer klein.}$$

Bij een verflaag kunnen we langs de y - en de z -as practisch oneindig voortgaan en deze richtingen zullen in de regel geen verschillen vertonen.

De x -as is echter bijzonder: in één richting wordt spoedig het grensvlak film-lucht bereikt, in de tegenovergestelde richting echter het grensvlak film-ondergrond, waar een principieel andere toestand heerst dan aan de buitenzijde. De beide richtingen langs de x -as zijn dus niet aequivalent, de film is in beginsel anisotroop:

$$x \cong \text{zeer klein, anisotroop} \\ y \cong z \cong \infty$$

Als toelichting voor deze anisotropie kan genoemd worden dat goede lagen na droging aan het luchtoppervlak volstrekt niet kleverig mogen zijn, terwijl zij aan het tegenovergestelde oppervlak een zo sterk mogelijke hechting aan de ondergrond moeten vertonen.

1.2. Wijze van vormgeving.

Nog een belangrijk technologisch verschil is gelegen in de wijze van vormgeving van rubber, plastica en (synthetische) vezels enerzijds en van verf anderzijds. Wanneer in deze drie takken van industrie de te verwerken massa „in bulk” bereid is, dan volgt hierop zowel bij rubber en plastica, als bij vezelstoffen een vormgeving, die een belangrijke en kostbare mechanisch-technologische apparatuur vereist, om tot het gewenste product te komen, nl. vormen, persen, vulcaniseren of polymeriseren enerzijds, spinnen, weven enz. anderzijds.

Bij verf is dit anders: bereid als een vloeibaar halffabrikaat, wordt dit door de schilder, de ambachtsman, met zeer eenvoudige hulpmiddelen verder verwerkt — vaak onder moeilijke omstandigheden, op een steiger in weer en wind — en dan wordt van hem geëist, dat dit werk zodanig geschiedt, dat het eindproduct, de gedroogde laag, aan alle te stellen eisen voldoet.

Alle eigenschappen, die de schilder in staat stellen een fraai gevloeid, goed glanzend, dekkend product te leveren van grote duurzaamheid tegen allerlei weers- en andere omstandigheden, moeten reeds in potentie aanwezig zijn in de vloeibare massa, welke de schilder van de verffabriek ontvangt.

Een ervaring van eeuwen heeft hier de weg gewezen; de moderne chemische wetenschap heeft, vooral in de laatste decennia, in toenemende mate bijdragen voor verdere ontwikkeling geleverd.

2. Samenstelling van verven en vernissen.

Waarop berust nu dit vermogen om te beschermen en te verfraaien?

Een verf is samengesteld uit drie hoofdbestanddelen: het bindmiddel, de pigmenten en de vluchtige oplos- en verdunningsmiddelen.

Bij vernissen ontbreken de pigmenten, bij sommige verven de oplos- en verdunningsmiddelen (olieverven).

3. De bindmiddelen.

Het bindmiddel is het belangrijkste bestanddeel. Dit artikel zal dan ook uitsluitend de bindmiddelen behandelen.

Dit zijn de filmvormende materialen, die de pigmentdeeltjes aan elkaar en aan de ondergrond vastkitten en aan de verflaag de verlangde eigenschappen van duurzaamheid, rekbaarheid, hardheid, glans enz. geven. De overgang van vloeibare toestand in vaste laag kan op twee wijzen geschieden:

- macromoleculaire stof wordt in oplossing gebracht; na het uitstrijken (resp. spuiten, dompelen enz.) verdampt het oplosmiddel en het niet-vluchtige bindmiddel blijft chemisch onveranderd als dunne film achter. Men heeft dan te doen met *physisch-drogende* of *reversibele* bindmiddelen.
- Een product met een betrekkelijk laag molecuulgewicht wordt als zodanig (olie) of gemengd met oplosmiddelen opgebracht en gaat ter plaatse, in dunne laag, door chemische omzetting over in de macromoleculaire eindtoestand, die de eigenschappen van de film bepaalt. Dan heeft men *chemisch* (oxydatief) *drogende* of *irreversibele* bindmiddelen.

3.1. Reversibele bindmiddelen.

Hierbij gaat men uit van polymere stoffen, die in de natuur reeds gevormd zijn, of van monomere chemische producten, die aan een polymerisatie worden onderworpen. Steeds zijn het uit bifunctionele monomeren opgebouwde ketenmoleculen van het type $-A-A-A-$ of $-A-B-A-B-A-$, aangezien oplosbaarheid in organische oplosmiddelen noodzakelijk is.

3.1.1. Reversibele bindmiddelen, afgeleid van natuurproducten.

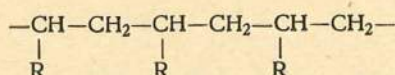
Van de uit natuurproducten afgeleide bindmiddelen zijn bekend de nitrocellulose, doch ook andere cellulosederivaten, zoals acetyl-, aethyl-, benzylcellulose en cellulose-acetobutyrataat worden toegepast. Ook de natuurlijke rubber levert lakbindmiddelen: gechloreerde, gecycliseerde of geoxydeerde rubber. Hierover zal thans niet verder worden uitgeweid.

3.1.2. Polymerisaten.

Nieuwere ontwikkelingen zijn tot stand gekomen door de toepassing van synthetische polymeren.

Polyvinylverbindingen zijn hiervan de meest bekende. Polyvinylchloride, de welbekende grondstof voor plastica, is voor lakdoeleinden minder geschikt, omdat deze stof bijna niet in oplossing te brengen is. Veel beter oplosbaar is polyvinylacetaat, dat echter als zodanig gebruikt, het bezwaar heeft van gemakkelijk te verzeppen en dus niet bijzonder resistent tegen chemische agressie is.

Geschikte producten werden gevonden door copolymerisatie van vinylchloride en vinylacetaat. Bekende handelsproducten bevatten in de polyvinylketen



naast $R = Cl$ ook $R = CH_3 COO-$, (bijv. 13 % acetaat tegen 87 % chloride), waardoor enerzijds een redelijke oplosbaarheid, anderzijds een grote chemische resistentie wordt verkregen.

Verdere verfijningen ter bereiking van bepaalde effecten (bijv. verbetering van de hechting) worden verkregen door enkele acetaatgroepen te verzeppen, zodat ook nog enkele $R = -OH$ groepen aanwezig zijn¹⁾. Ook carboxylgroepen kunnen ingebouwd worden, waardoor reactiviteit met basische pigmenten ontstaat.

Een interessante groep wordt gevormd door de polyvinylacetalen, verkregen uit de reactie van polyvinylalcohol met aldehyden. Van deze groep is bekend het polyvinylbutyral dat het hoofdbestanddeel der z.g. „Washprimers” vormt. Deze bestaan uit een oplossing van polyvinylbutyral, gepigmenteerd met zinktetroxychromaat, en een tweede vloeistof, die fosforzuur bevat. Kort voor het gebruik worden deze twee vloeistoffen gemengd en daarna als eerste „hechtlaag” aangebracht op staal, aluminium en andere metalen. Het fosforzuur werkt beitsend op het metaal en maakt het polyvinylbutyral-zinkchromaatlaagje onoplosbaar. Het zeer dunne laagje hecht bijzonder goed op het metaal, geeft een goede verbinding met de volgende lagen en werkt anti-corrosief. Hierover kunnen verschillende verf-systemen worden aangebracht; vaak zijn deze op

basis van polyvinylchloride-acetaat, gepigmenteerd met inerte pigmenten. Aldus wordt een bedekking verkregen, die, bij kamertemperatuur drogend, uitmunt door bestandheid tegen chemische agressie.

3.1.3. Voor- en nadelen der reversibele bindmiddelen.

Naast de voordelen van het gebruik der fysisch drogende bindmiddelen, nl.:

snelle droging, alleen door verdamping der oplosmiddelen;

grote variatiemogelijkheden in de samenstelling, dus grote mogelijkheden van aanpassing aan het gevraagde doel, bijv. resistentie tegen chemicaliën, rekbaarheid, elasticiteit, hardheid, enz.,

moeten als bezwaren worden genoemd, dat deze stoffen:

vaak moeilijk oplosbaar zijn, en dus dikwijls speciale, kostbare oplosmiddelen vereisen, die na droging geheel verloren zijn;

of wel, wanneer meer alledaagse oplosmiddelen mogelijk zijn, als laag weer gemakkelijk aangetast worden door deze of andere organische stoffen;

bovendien vaak hoog viskeuze oplossingen geven, die dus, om redelijk verwerkbaar te zijn, weinig vaste stof bevatten en dus dunne lagen geven;

of wel, wanneer zij laag viskeuze oplossingen geven, een te laag molecuulgewicht hebben, om films met voldoende mechanische sterkte te geven.

Door het *warm spuiten* kan men ook aan dit laatste bezwaar tegemoet komen: de gewenste viscositeit wordt dan door temperatuursverhoging verkregen, zodat meer niet-vluchtige stof en minder oplosmiddel in de verf aanwezig is.

3.1.4. Suspensies (emulsies) van polymerisaten.

Ter voorkoming van het in wezen oneconomisch gebruik van kostbare oplosmiddelen en ter verhoging van het gehalte aan niet-vluchtig bindmiddel, is bij velen de gedachte opgekomen deze bindmiddelen niet in organische vloeistoffen op te lossen, maar te gebruiken in waterige suspensies. Tegenover de kennelijke voordelen: sparen aan oplosmiddelen en groter gehalte niet-vluchtig, staan als te overwinnen problemen: de stabiliteit dezer latices, welke in de regel gepigmenteerd moeten worden afgeleverd, en de zorg voor een goed filmvorming, die door het aan elkaar kleven van de bolletjes der polymere substantie moet worden verkregen.

Deze richting is thans volop in ontwikkeling. In Amerika en Duitsland worden „emulsie”-verven van dit type in steeds toenemende mate gebruikt, en wel in het bijzonder daar, waar het verkrijgen van een volkomen gesloten film van minder belang is, zoals bijv. bij muurverven²⁾. In Amerika hebben vooral de „omgekeerde” synthetische rubberlatices grote toepassing gevonden. Deze bestaan uit copolymeren van styreen (bijv. 70 %) en butadien (bijv. 30 %), dus juist in de omgekeerde verhouding als in de G.R.S.-rubber.

3.2. Irreversibele bindmiddelen.

De irreversibele, dus door een chemische omzetting drogende bindmiddelen, kunnen in twee klassen worden onderscheiden, nl. de bindmiddelen welke: drogen door omzetting met zuurstof, en drogen door omzetting onder chemische invloed,

hetzij versneld door warmte, hetzij door toevoeging van brugvormende verbindingen of katalysatoren.

Er vindt dus bij deze bindmiddelen groei der moleculen plaats in de reeds aangebrachte film, en het woord „drogen” betekent hier dus:

- verdamping van eventueel aanwezige oplos- en verdunningsmiddelen, en
- het polymeriseren (ev. polycondenseren) van de bindmoleculen tot grotere, driedimensionale complexen.

Geschiedt dit bij hogere temperatuur, dan spreekt men van moffelen.

Teneinde deze groei der moleculen in de aangebrachte laag te kunnen verkrijgen, moeten er nog actieve functionele groepen aanwezig zijn, die op het juiste moment de verbindingen vormen, doch niet eerder, want dan treedt een gelatineren in de bus op, waardoor het product vroegtijdig onbruikbaar wordt. De groei (gelatinering) op het juiste moment kan geschieden door er de brugvormende of katalytisch werkende stoffen kort voor het gebruik bij te doen, of door het oppervlak van de massa, door middel van de vormgeving, zodanig te vergroten, dat het contact met de zuurstof van de lucht vele malen groter is dan bij de massa „in bulk”.

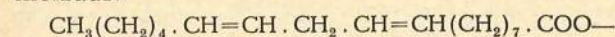
3.2.1. Drogende oliën.

Ook wanneer wij ons willen beperken tot de nieuwere ontwikkelingen, is het nuttig voor het overzicht terug te grijpen naar de aloude lijnolie, die immers sinds de gebroeders *van Eyck* eeuwenlang het voornaamste verfbindmiddel is geweest en dit, zij het meestal na een chemische omzetting, nog is. Bij deze en andere drogende oliën kunnen wij twee soorten van technisch toegepaste polymerisaties onderscheiden:

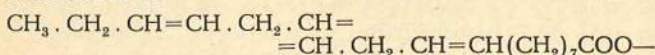
- een thermische, in wezen anaerobe, nl. de standolievorming;
- een oxydatieve, of wellicht beter te noemen aerobe polymerisatie, waardoor ofwel „geblazen olie”, of, in dunne lagen, de gedroogde film ontstaat.

In de laatste decennia is over het chemisme dezer beide polymerisaties veel gewerkt, waardoor het inzicht verhelderd is, al blijven er nog vragen over bij deze ingewikkelde problemen.

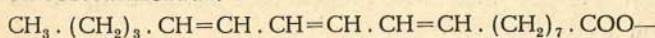
De drogende oliën zijn triglyceriden van onverzadigde vetzuren, waarvan als voornaamste en typische voorbeelden genoemd kunnen worden: linolzuur:



linoleenzuur:



beide in lijnolie voorkomend, en elaeostearinezuur:



het hoofdbestanddeel der triglyceriden van de Chinese Houtolie. Dit is dus een geconjugeerd trieenzuur.

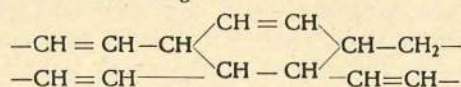
Deze vetzuren zijn tenminste bi-functioneel, zij bezitten nl. de reactieve carboxylgroep, plus een diene-, resp. trieen-complex, dat als tenminste monofunctioneel beschouwd kan worden.

*Bradley*³⁾ beschouwde zelfs de drie geconjugeerde dubbele bindingen van het elaeostearinezuur als één „functie”. Later⁴⁾ echter noemt *Bradley* het elaeostearinezuurtriglyceride hexafunctioneel, waarbij dus de drie geconjugeerde dubbele bindingen als bifunctioneel worden opgevat.

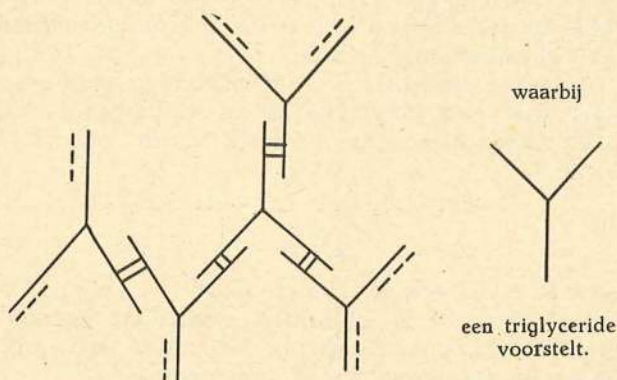
Gecombineerd met een 3- of meer-functionele polyalcohol (bijv. glycerol) moeten volgens de regels van *Kienle* verbindingen gevormd worden, die in staat zijn tot een driedimensionale groei, dus tot de vorming van irreversibele polymere complexen, welke onoplosbaar en onsmeltbaar worden.

3.2.1.1. Thermische polymerisatie van drogende oliën.

De thermische polymerisatie, die bij lijnolie door verhitting op ca. 300° C lijnoliestandolie doet ontstaan, en bij houtolie bij verhitting boven ca. 200° C in korte tijd een gegelatineerde massa geeft, heeft *Kappelmeier*⁵⁾ zich gedacht als een additiereactie volgens *Diels* en *Alder*. Bij elaeostearinezuur kan dit eenvoudig en snel verlopen onder vorming van cyclohexeenverbindingen:



Deze vetzuurketens vormen dus dimeren; wanneer dit intermoleculair geschiedt, kunnen zeer grote moleculen ontstaan:



Een soortgelijke additie schijnt bij lijnolie, waarin geen geconjugeerde dubbele bindingen voorkomen, op het eerste gezicht niet mogelijk. Het is echter gebleken, dat het linol- en linoleenzuur in de lijnolie bij verhitting op ca. 300° C een isomerisatie ondergaan, waardoor een klein percentage geconjugeerde diënen en triënen ontstaan; deze kunnen dan, als bij de houtolie, volgens de reactie van *Diels* en *Adler* polymeriseren tot de macromoleculen van de lijnoliestandolie.

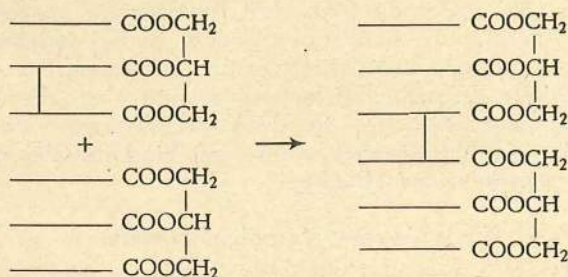
*Petit*⁶⁾ heeft de „standolisatie” van lijnolie zorgvuldig bestudeerd en kon inderdaad de aanwezigheid van 6-ringen aantonen. Bij verzeeping van de gevormde standolie vond hij naast monomere vetzuren, een belangrijk gehalte aan dimere (tweebasische) zuren en een weinig trimeren.

Latere onderzoeken hebben de grondslagen van deze theorie over de standolievorming bevestigd en aangevuld.

In een onlangs verschenen publicatie van *Barker, Crawford* en *Hilditch*⁷⁾ wordt nogmaals bevestigd, dat de standolievorming van oliën met veel linol- en linoleenzuurgroepen bij ca. 300° C aldus verloopt:

1. omzetting der niet-geconjugeerde pentadien- en octatriengroepen in geconjugeerde diënen, resp. triënen; deze reactie verloopt vrij langzaam, zodat de snelheid van deze reactie bepalend is voor de snelheid der standolievorming (verschil met houtolie);
2. snelle verdere additiereacties der geconjugeerde diënen met andere onverzadigde groepen. In het begin is deze reactie meestal intramoleculair, hetgeen o.a. blijkt uit een aanvankelijk slechts langzame stijging van de viscositeit;
3. vorming van intermoleculaire bindingen, waardoor de viscositeit van de olie aanzienlijk gaat stijgen.

Dit laatste zou ook zonder het ontstaan van nieuwe bindingen verklaard kunnen worden door een omestering der mono- en di-zuren volgens het schema:



Sinds Morell⁸⁾ de mogelijkheid van omestering aantoonde, hebben vele onderzoekers deze nader bewezen. Uiteindelijk resulteren dus gemengde glyceriden van één- en twee-basische zuren, die derhalve de structuur van alkydharsen krijgen.

In een recente publicatie van C. Boelhouwer (Diss. Delft Mei 1952) wordt de aanwezigheid van ringsystemen in gepolymeriseerde drogende oliën bewezen door de ringanalyse volgens Waterman van de uit de standoliën bereide mono- en dimere koolwaterstoffen. Ook de monomere fractie bevat ringsystemen. Volgens Boelhouwer is de intramoleculaire reactie der glyceriden slechts van ondergeschikte betekenis vergeleken met de intermoleculaire binding tussen twee vetzuurresten, welke opvatting enigszins afwijkt van die van Barker, Crawford en Hilditch (l.c.).

3.2.1.2. Oxydatieve polymerisatie van drogende oliën.

Inzake de oxydatieve polymerisatie van drogende oliën, eigenlijk het hoofdproces van de gehele verftechniek, is de laatste jaren meer licht gekomen, hoewel hier nog vele onopgeloste problemen aanwezig zijn.

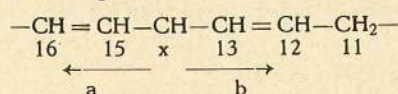
Belangrijke bijdragen tot een beter begrip zijn gegeven door Farmer c.s., Hilditch c.s., Bergström, Bolland en Gee, Wheeler e.a.

Aangetoond werd, dat de in contact met lucht in de lijnolie ontstane peroxyden niet aan de dubbele binding ontstaan, maar aan de nabij de dubbele binding liggende methyleengroep $\text{---CH}_2\text{---}$. Het beeld, dat men zich thans hieromtrent vormt, kan in het kort als volgt beschreven worden:

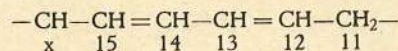
De methyleengroep tussen de beide dubbele bindingen in:

$\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$ staat (thermisch of fotochemisch geactiveerd) een

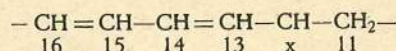
H[•] (proton) af en er ontstaat een vrij radicaal, waardoor een kettingreactie kan starten. Door elektronen-verschuiving volgens a) of b) wordt een conjugatie verkregen:



zodat ontstaat:



of



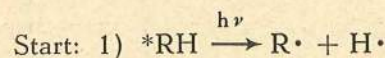
terwijl dan met O₂ het overeenkomstige hydroperoxyde



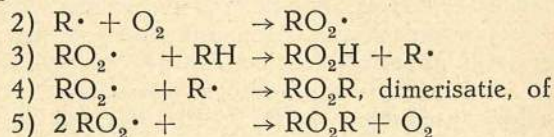
ontstaat, dat dus bij linoleenzuur aan het 9-, 12-, 13-, of 16de C-atoom kan gevormd worden.

Wat hierna gebeurt is nog onbekend⁹⁾, doch gedacht wordt, dat deze peroxyden kunnen reageren op analoge wijze als door Gelissen en Hermans¹⁰⁾ is aangetoond voor benzoylperoxyde en door Hermans en van Eyck¹¹⁾ nader is toegelicht op grond van nieuwe opvattingen over kettingreacties.

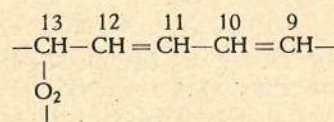
Schematisch heeft men dan:



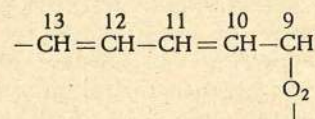
kettingreactie:



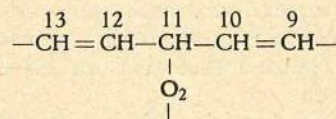
Dergelijke dimerisaties zijn aangetoond bij methyl-linoleaat door Williamson¹²⁾, welke dan kunnen zijn:



of



of

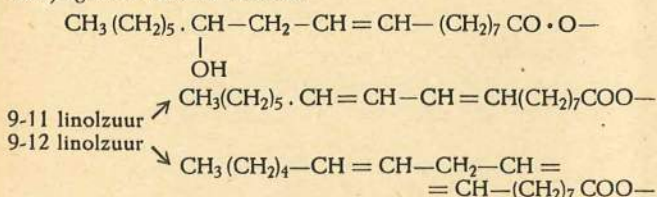


Over de vraag, hoe nu eigenlijk de droging dezer oliën verloopt, is het laatste woord nog niet gezegd, doch de studiën hierover hebben bevruchtend gewerkt op de ontwikkeling van enige nieuwe derivaten van deze oliën, die van technisch belang zijn geworden.

3.2.2. Chemisch veranderde drogende oliën.

Reeds kort voor de 2e Wereldoorlog is de be-

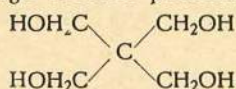
Hierdoor kon de niet-drogende ricinusolie, gekenmerkt door een dubbele band en een —OH groep in het vetzuur, omgezet worden in een triglyceride van diene-vetzuren, waarvan een gedeelte een geconjugeerd diene bevat.



Een andere, nieuwere ontwikkeling is gelegen in de bereiding van z.g. geïsommeriseerde oliën, bijv. uitgaande van lijnolie. De niet-geconjugeerde vetzuren linol- en linoleenzuur worden dan omgezet in vetzuren met geconjugeerde dubbele bindingen, waardoor de olie enigszins gaat lijken op houtolie. Zij drogen sneller, hebben minder wateropnemend vermogen en zijn chemisch resistenter dan de oorspronkelijke natuurlijke olie.

3.2.3. Veranderingen in de polyalcohol.

De vierwaardige alcohol pentaerythritol



Het gebruik van pentaerythritol ter vervanging van glycerol in drogende oliën vormt niet het belangrijkste toepassingsgebied van deze vierwaardige alcohol: deze wordt veel meer gebruikt bij veresteringen van abiëtinezuur (pentaharsesters) en bij de bereiding van alkydharsen.

Belangrijker en reeds sinds een 20-tal jaren in steeds toenemende mate in gebruik zijn — wat men zou kunnen noemen — polymere alcoholen, die zelf weer esters zijn. Hiermede worden in dit verband bedoeld de luchtdrogende alkyl- of phthalaatharsen.

worden; in dit verband echter zij opgemerkt, dat men de luchtdrogende alkydharsen kan opvatten als ester van vetzuren van drogende oliën en polyalcoholen. Immers, wanneer men bijv. 1 mol phthaalzuuranhydride met 1 mol glycerol laat reageren, krijgt men ketenmoleculen, die schematisch de door formule (A) aangegeven structuur hebben.

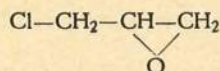
Uit bovenstaande formule blijkt, dat de —OH groepen van deze polyalcoholen ver van elkaar liggen. Dit komt ten goede aan de buig- en rekbaarheid van de gevormde films. Verder blijkt, dat de polyalcohol zelf weer is ongebouwd uit esters, nl. phthaalzuurglyceriden, welke gemakkelijk verzeepbaar zijn, zodat de films der alkydharsen, ondanks een uitstekende weerbestandigheid in het algemeen vrij snel door chemicaliën worden aangetast.

3.2.4. Epoxyharsen als polyalcoholen.

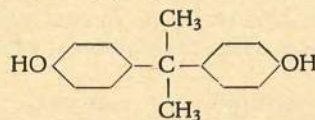
Dergelijke polyalcoholen zijn de epoxy- of aethoxyline harsen. Producten van dit type zijn in de laatste jaren naar voren gekomen onder de handelsnamen epikote- en aralditharsen. Zij bestaan uit lange ketens, waaraan —OH groepen met vrij grote tussenruimte voorkomen. Verder bevatten de ketens vaak

epoxy-groepen $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$, die als twee hydroxyl-
groepen kunnen reageren.

Als voorbeeld van een dergelijke polyalcohol kan genoemd worden het reactieproduct van epichloorhydrine



en dihydroxydiphenylpropan



Een reactieproduct van deze twee stoffen heeft de door formule (B) weergegeven structuur:

686 CHEMISCH WEEKBLAD 48 (1952)



3.3. Filmvorming door andere dan oxydatieve, chemische omzettingen.

Naast de oxydatief drogende zijn er een groot aantal bindmiddelen, die door middel van andere chemische reacties brugverbindingen tussen afzonderlijke moleculen leggen. Veelal, doch niet altijd, is temperatuursverhoging nodig om de reactie binnen voldoende korte tijd te laten verlopen.

Wij zullen nu niet spreken over de reeds langer bekende phenol-, ureum- en melamine-formaldehyde harsen, die in de moffellakken een belangrijke rol spelen.

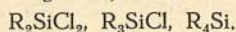
Enige andere, na de oorlog naar voren gekomen bindmiddelen zullen nog in het kort behandeld worden, n.l. de *siliconeharsen*, de *epoxyharsen* en de *isocyanaatderivaten*.

3.3.1. Siliconeharsen.

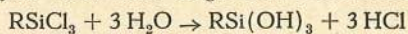
Kipping ²⁴⁾ liet in 1904 SiCl_4 reageren met verbindingen volgens *Grignard*, volgens het schema:



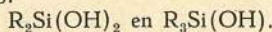
en verder op analoge wijze tot:



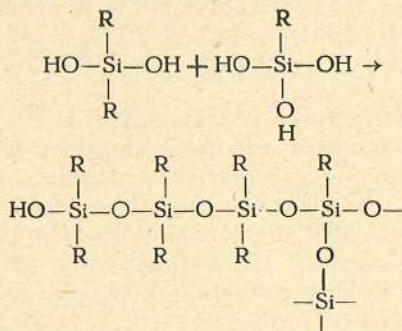
Hydrolyse van deze organochloorsilanen geeft:



en zo eveneens:



Deze organosilanolen, bijv. de diolen, kunnen polycondenseren onder ketenvorming, terwijl hier en daar ingebouwde triolen voor dwarsverbindingen kunnen zorgen, volgens het schema:



De $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ structuur is karakteristiek voor deze verbindingen en geeft hun een glasachtige structuur met hoge warmtebestandigheid.

De organische groepen (R: methyl-, aethyl-, phenyl-, aethoxy- enz.) geven een zekere plasticiteit en oplosbaarheid in organische oplosmiddelen. Door allerlei variaties in de aard en het aantal organische groepen R zijn enige practisch bruikbare typen naar voren gekomen, die door verhitting dwarsverbindingen kunnen geven en aldus geschikt zijn voor moffellakken.

De meest effectieve moffeltemperaturen liggen vrij hoog (200—300° C). De films zijn bestendig van -70° C tot +300° C; met aluminiumpoeder gepigmenteerd kunnen zij temperaturen tot 600° C verdragen. Ondanks hun hoge prijs, in vergelijking met andere lakbindmiddelen, schijnen zij te kunnen concurreren met echte glazuren.

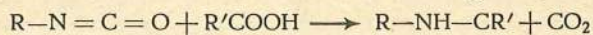
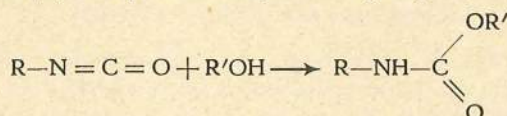
3.3.2. Epoxyharsen.

De epoxyharsen, welke reeds eerder werden besproken als polyalcoholen, die met vetzuren van drogende oliën veresterd kunnen worden, kunnen ook

voor moffellakken worden gebruikt. In dit geval koppelt men de hydroxyl- en epoxygroepen van de polyalcohol met andere polymeren, waardoor brugbindingen tussen de ketens gevormd worden. Hiervoor worden phenol-, ureum-, en melamineformaldehydeharsen aanbevolen ²⁵⁾, terwijl als verhardingsmiddel voor Aralditlakhs genoemd worden oplosbare combinaties van derivaten van cyaanamide en aldehyde-condensatieproducten met veraetherde methylolgroepen ²⁶⁾. De netvorming geschiedt door moffelen bij 180—220° C., en aldus worden chemisch zeer resistente lagen verkregen, die bovendien een uitstekende hechting en flexibiliteit bezitten.

3.3.3. Di-isocyanaten ²⁷⁾.

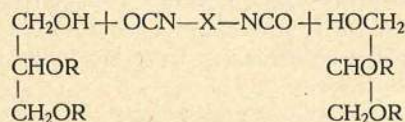
De toepassing der isocyanaten als lakbindmiddelen is gebaseerd op de reeds in 1848 en 1849 door *Wurtz* en *Hofmann* gevonden reactiviteit der isocyanaatgroep met verbindingen met een beweeglijk H-atoom (hydroxyl-, carboxyl-, enz. groepen)



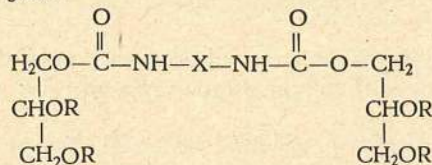
Door nu gebruik te maken van di-isocyanaten heeft *Bayer* gedurende de 2e wereldoorlog laksystemen uitgewerkt, die ook bij kamertemperatuur, maar meestal door moffelen, zeer resistente lagen vormen. Als di-isocyanaat (*Desmodur T*) wordt bijv. gebruikt toluen — 2,4-di-isocyanaat, terwijl het koppelingsproduct *Desmophen* een alkydhars is, dat nog de nodige vrije $-\text{OH}$ groepen bevat.

Wegens de grote reactiviteit der isocyanaatgroep moet ieder spoor water vermeden worden, terwijl oplosmiddelen zoals alcoholen, wegens hun $-\text{OH}$ groepen niet gebruikt kunnen worden.

Door reactie met mono- of diglyceriden van onverzadigde vetzuren (bijv. van lijnolie) kan men z.g. urethaanoliën verkrijgen, bijv.



geeft:



Sjollema heeft een aantal dezer verbindingen practisch onderzocht, o.a. ook met oiticica-olie, ricineen-olie enz. Hierdoor werden bij kamertemperaturen sneldrogende en behoorlijke duurzame producten verkregen.

4. Slot.

Het bovenstaande vormt een uiteraard zeer summier overzicht der ontwikkelingen, die zich vooral sinds de 2e wereldoorlog hebben voorgedaan in de chemie der organische verbindingmiddelen.

Over elk der aangestipte onderwerpen zou nog veel meer mede te delen zijn, doch met dit overzicht is een indruk gegeven van de voortdurende uitbrei-

ding van het aantal bindmiddelen, die aan de verfsamensteller interessante mogelijkheden bieden en die — hoewel dikwijls thans nog te duur of moeilijk leverbaar — de verwachting wettigen, dat in de naaste toekomst nieuwe toepassingsmogelijkheden ook in praktisch te realiseren vorm ontwikkeld zullen worden.

Rijswijk, Verfinstituut T.N.O., Maart 1952.

Laboratoriummededelingen

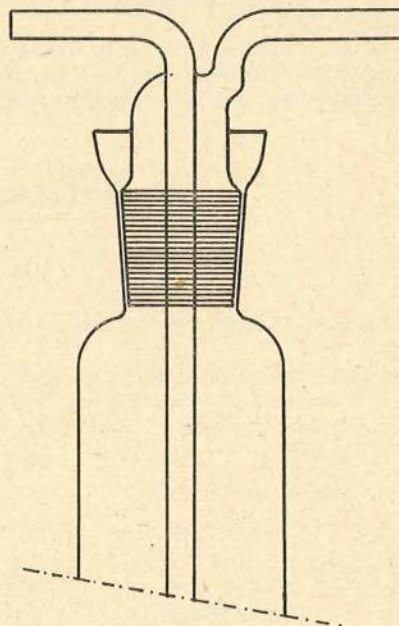
542.231-7

Een slijpstukafdichting door middel van een waterrand.

door J. H. Förch.

Teneinde bij kwantitatief doorleiden van gassen door wasflesjes, zonder gebruikmaking van veelal gasdoorlatend, de reactie storend of later verhardend afdichtingsvet, toch verzekerd te zijn van een controleerbare volkomen afdichting, hebben wij bij Greiner en Friedrichs wasflesjes laten maken met waterrand, als in bijgaande tekening, welke uitstekend voldoen.

Mogelijk kan deze waterrandafdichting, die reeds bekend is voor joodadditiekolven, ook in andere slijpstukverbindingen met voordeel worden toegepast.



Slijpstukafdichting door middel van een waterrand.

- ¹⁾ Quarles, R. W., Official Digest 1949, 699.
- ²⁾ Jordan, L. A., Paint Tech. 16, 521 (1951).
- ³⁾ Bradley, T. F., Ind. Eng. Chem. 29, 440, 579 (1937).
- ⁴⁾ Bradley, T. F., Ind. Eng. Chem. 30, 689 (1938).
- ⁵⁾ Kappelmeyer, C. P. A., Farben Ztg. 38, 1018, 1077 (1933).
- ⁶⁾ Petit, J., Pigm. Peint. Vernis 22, 3, 41, 73, 118 (1946).
- ⁷⁾ Barker, C., Crawford, R. V., Hilditch, T. P., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 34, 229 (1951).
- ⁸⁾ Morrell, R. S., J. Soc. Chem. Ind. 34, 140 (1915).
- ⁹⁾ Wheeler, J., Am. Oil Chem. Soc. 27, 440 (1950).
- ¹⁰⁾ Gelissen, H. en Hermans, P. H., Ber. 58, 285, 476, 480, 764, 765, 770, 984, 2396 (1925).
- ¹¹⁾ Hermans, P. H. en van Eyck, J., J. Polymer Sc. 1, 407 (1946).
- ¹²⁾ Williamson, L., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 34, 122 (1951); zie ook Frank, Farbe u. Lack 1, 16 (1952); Franke, Farb. u. Anstr. 4, 250 (1950); Karsten, Farb. u. Anstr. 4, 250 (1950); Wheeler, Ind. Eng. Chem. 41, 252 (1949); Powers, Ind. Eng. Chem. 41, 304 (1949); Mills, Paint Tech. 14, 487, 535 (1949).
- ¹³⁾ Boekennoogen, H. A., Verfkroniek 23, 77 (1950).
- ¹⁴⁾ Talen, H. W., Verfkroniek 23, 80 (1950).
- ¹⁵⁾ Jordan, A., Oils for the Paint Industry, Teddington 1951, p. 95.
- ¹⁶⁾ Talen, H. W. en Hoog, T., Verfkroniek 24, 313 (1951).
- ¹⁷⁾ Hewitt, D. H. en Armitage, F., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 29, 109 (1946); Hewitt, D. H. en Sleightolme, J., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 31, 437 (1948).
- ¹⁸⁾ Peterson, N. R., Official Digest 1948, 283, 596.
- ¹⁹⁾ Rinse, J. en Korf, C., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 32, 593 (1949); ook Chem. Weekblad 46, 373 (1950).
- ²⁰⁾ Bokhout, A., Chem. Weekblad 46, 836 (1950).
- ²¹⁾ Kappelmeyer, C. P. A. en medew., Verfkroniek 23, 263 (1950); Chem. Weekblad 47, 157 (1951).
- ²²⁾ Bevan, E. A., Verfkroniek 23, 270 (1950).
- ²³⁾ Bus, W. C., Chem. Weekblad 46, 89 (1950).
- ²⁴⁾ Kipping, F. S., Proc. Chem. Soc. 20, 15 (1904); J. Chem. Soc. 91, 209 (1907); 93, 457 (1908); ook: Chapman, F., J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 31, 205 (1948); Hardy, D. V. N., ibid. 32, 202 (1949).
- ²⁵⁾ Techn. Staff Shell Chem. Corp., Paint, Oil & Chem. Rev. 113, 23, 15 (1950).
- ²⁶⁾ Ott, G. H., Schweiz. Archiv 15, 3 (1949).
- ²⁷⁾ Zie o.a. Sjollem, F., Verfkroniek 24, 302 (1951); Robinson, E. B. en Waters, R. B., Waters, J. Oil & Colour Chemists' Assoc. 34, 361 (1951).