

SYNTHETISCHE POLYMERE, IV.*

ÄNDERUNG DER KONDENSATION UND DER MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PHENOPLAST-GIESSHARZEN ALS FUNKTION DER ZUSAMMENSETZUNG

R. BALLÓ und I. GÉCZY

Institut der Kunststoff- und Gummiindustrie an der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 30. Oktober 1957)

Der Härtungsvorgang der Gießharze wurde durch HULTZSCH [1] untersucht. Er stellte fest, daß außer den Methylenbrücken auch in beträchtlicher Menge Methylenätherbrücken vorhanden sind. Bei einer Härtung unter 100° C ist mit der Entstehung von Chinonmethyldgruppen nicht zu rechnen.

Beim Herstellen von Gießharzen variiert — den Angaben der Literatur gemäß — das Molverhältnis Phenol : Formaldehyd stark, bezüglich der Eigenschaften und der Härtungszeit des entstehenden Produktes aber scheint das Molverhältnis 1 : 1,75—3 am geeignetsten zu sein. Laut APLEY bestehen bei einem Phenol : Formaldehyd-Molverhältnis 1 : 3 alle gebildeten Bindungen aus Methylenätherbrücken [2].

Die bisherigen Forschungen erstrebten im allgemeinen eine Verbesserung der Eigenschaften der Produkte, so außer der Erhöhung von Festigkeit und Elastizität [3] besonders die Steigerung der Lichtechtheit [4], Farblosigkeit und Durchsichtigkeit [3, 5, 6].

Verfasser befaßten sich mit dem Einfluß des Molverhältnisses und der Katalysatorenmenge hinsichtlich der Menge und der mechanischen Eigenschaften bei den entstehenden Produkten. Zu diesem Zweck wurden bei konstantem Phenol : Formaldehyd-Molverhältnis die Menge des basischen Katalysators bzw. bei gleicher Katalysatorenmenge das Molverhältnis variiert. Der Verlauf der Kondensation wurde auf Grund der Bestimmung des Brechungsindex (mit einem ABBÉschen Refraktometer, 25° C) und des Harzgehaltes nach THINIUS [7] verfolgt. Die Viskosität wurde durch die Ausflußzeit der 20%igen alkoholischen Harzmischung mit einem OSTWALDschen Viskosimeter (25° C) gemessen.

Die Viskosität der bei gleicher Katalysatorenmenge hergestellten Harze von verschiedener Zusammensetzung weicht kaum voneinander ab (Tab. I) [8].

Die Kondensationszeit steigt mit dem Formaldehydüberfluß. Die Änderung des Molverhältnisses beeinflußt kaum den Harzertrag, der Formaldehydüberfluß erhöht ihn aber in kleinem Maße (Tab. I und Abb. 1 und 2).

Die Änderung der Katalysatorenmenge (Tab. I sowie Abb. 3 und 4) beeinflußt eher die Kondensationszeit (die zum Erreichen des entsprechenden

* Synthetische Polymere, III.: M. Tud. Ak. Kém. Oszt. Közleményei 8, 247 (1957.)

Tabelle I

Zahl der Versuche	1	2	3	4	5	6	7
Phenol : Formaldehyd Molverhältnis	1 : 1,5	1 : 2	1 : 2,5	1 : 3	1 : 2,5	1 : 2,5	1 : 2,5
NaOH % (auf Phenol berechnet)	1	1	1	1	1,5	2,5	3,5
Siedezeit, Min.	55	60	62	67	50	42	35
Harzertrag %							
a) auf Phenol berech.	144	155	170	171	168	169	172
b) auf das Gesamtmaterial berech.	55,0	49,5	47,0	41,0	46,3	46,5	47,1
Ausflußzeit, Sec.	26,0	26,2	26,8	26,5	28,4	28,9	28,6
Kerbzähigkeit kg cm/cm ²							
a) ohne Glycerin	1,96	2,10	2,25	2,18	2,23	2,21	2,27
b) mit Glycerin	2,05	2,35	2,45	2,49	2,46	2,42	2,46
Härte B° 2,5/31,2/60							
a) ohne Glycerin	44,7	47,5	53,1	43,7	57,6	50,5	44,9
b) mit Glycerin	55,0	53,0	67,9	49,1	45,4	41,2	38,1
Bruchdehnung %							
a) ohne Glycerin	59	60	62	62,5	62	62	60
b) mit Glycerin	56	58	58	57	56,5	55	54,5
Wärmebeständigkeit nach VICAT, C°							
a) ohne Glycerin	112	131	133	127	142	150	150
b) mit Glycerin	122	135	147	134	148	145	141

Kondensationsgrades notwendige Zeit) als die Qualität des entstehenden Harzes. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist im Anfang groß und nimmt allmählich ab (s. die Änderung der Harzgehaltenes des Reaktionsgemisches in der Zeit : Abb. 3 und 4).

Ähnlich ändert sich der Brechungsindex des Reaktionsgemisches in der Zeit (Abb. 5 und 6). Der Bruchpunkt der Zeitkurve fällt auf einen etwas späteren Zeitpunkt als die Verlangsamung der Kondensationsgeschwindigkeit.

Der Einfluß des Molverhältnisses und der Katalysatormenge auf die mechanischen Eigenschaften der Produkte wurde ebenfalls untersucht, indem die Kerbzähigkeit, Bruchdehnung, BRINELL-Härte und Wärmebeständigkeit an Prüfstücken aus nach 72stündiger Härtung bei 80° C hergestellten Harzen (unter eventueller Zugabe von Glycerin) gemessen wurden. Die Kerbzähigkeit (Tab. I) als Funktion des Phenol-Formaldehyd-Molverhältnisses bzw. der Katalysatormenge ist aus den Abb. 7 und 8 ersichtlich.

Das Phenol : Formaldehyd-Molverhältnis der Gießharze erhöht die Kerbzähigkeit ein wenig (wenn das Molverhältnis von 1 : 1,5 auf 1 : 2,5 steigt),

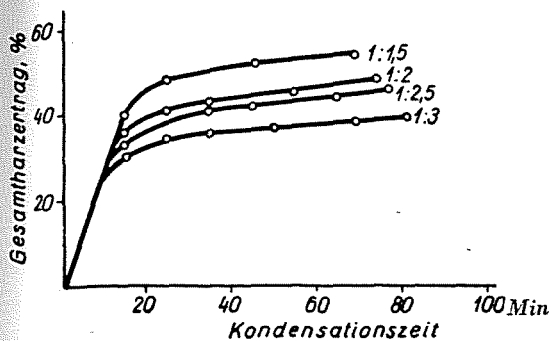


Abb. 1. Änderung des Harzgehaltes als Funktion der Kondensationszeit. Katalysator: 1% NaOH, Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis: 1:1,5—3,0.

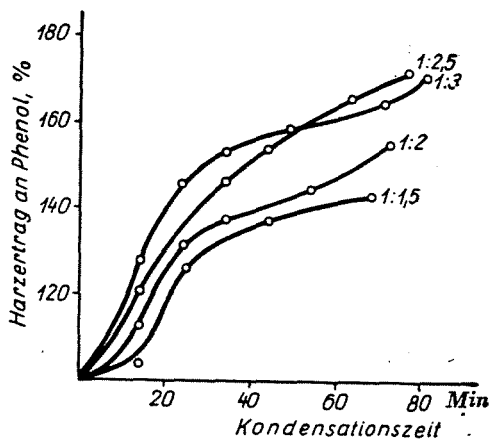


Abb. 2. Änderung des auf Phenol berechneten Harzgehaltes als Funktion der Kondensationszeit. Katalysator: 1% NaOH, Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis: 1:1,5—3,0.

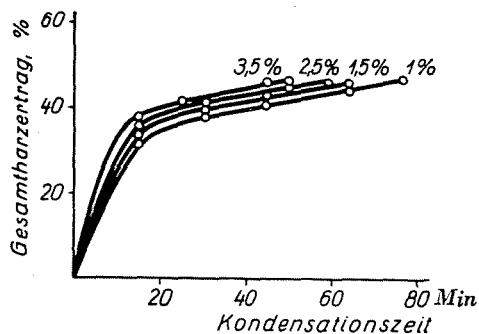


Abb. 3. Änderung des Harzgehaltes des Reaktionsgemisches als Funktion der Kondensationszeit. Molverhältnis: 1:2,5; Katalysator: 1—3,5% NaOH

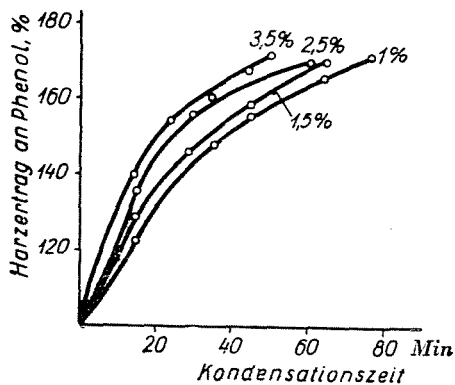


Abb. 4. Änderung des auf Phenol berechneten Harzgehaltes als Funktion der Kondensationszeit. Molverhältnis: 1:2,5; Katalysator: 1—3,5% NaOH

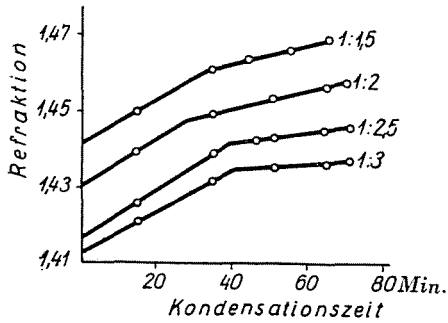


Abb. 5. Änderung des Brechungsindex von Gießharzgemischen, die mit veränderlichen Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis, 1% NaOH-Katalysator hergestellt wurden als Funktion der Kondensationszeit

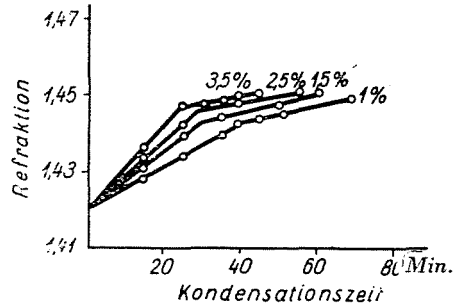


Abb. 6. Änderung des Brechungsindex von Phenoplast-Gießharzgemischen, die mit einem Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis von 1:2,5 und mit veränderlicher NaOH Katalysatormenge hergestellt wurden, als Funktion der Kondensationszeit

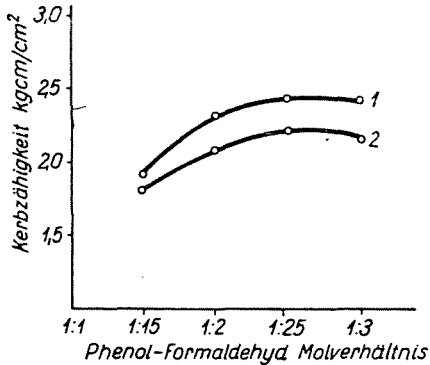


Abb. 7. Änderung der Kerbzähigkeit als Funktion des Phenol:Formaldehyd-Molverhältnisses an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

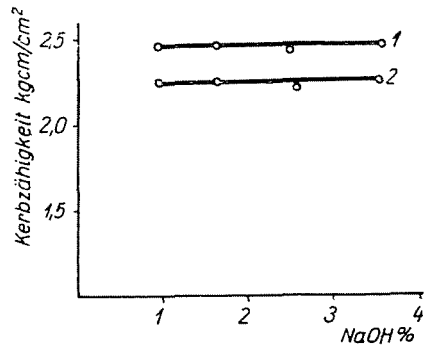


Abb. 8. Änderung der Kerbzähigkeit als Funktion der Katalysatormenge an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

das Verhältnis 1 : 3 vermindert sie aber bereits. Durch Anwendung von Glycerin erhöht sich die Kerbzähigkeit im Falle eines Molverhältnisses von 1 : 1,5 in einem kleineren Maße als bei einem Verhältnis von 1 : 3 (Abb. 7).

Die Kerbzähigkeit wird durch die Änderung der Katalysatormenge nicht beeinflusst (Abb. 8).

Die Bruchdehnung steigt mit der Erhöhung des Phenol : Formaldehyd-Molverhältnisses nur in geringem Maße, vermindert sich aber mit der Zunahme der Katalysatormenge (Abb. 9 und 10).

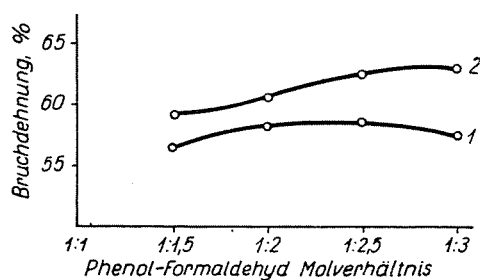


Abb. 9. Änderung der Bruchdehnung als Funktion des Phenol : Formaldehyd-Molverhältnisses an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

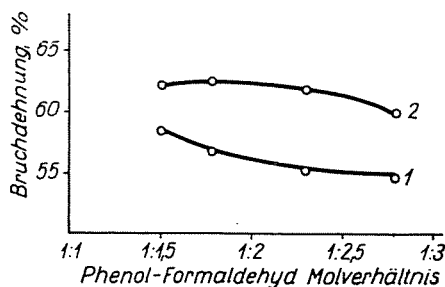


Abb. 10. Änderung der Bruchdehnung als Funktion der Katalysatormenge an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

Die Anwesenheit von Glycerin vermindert die Bruchdehnung, obwohl die Elastizitätskurven der Harze mit und ohne Glycerin in ihrem Charakter voneinander abweichen. Die Elastizität der ohne Glycerin hergestellten Harze erreicht ihren maximalen Wert bei einem Molverhältnis von 1 : 2,5—1 : 3, die der Harze mit Glycerin aber bei 1 : 2—1 : 2,5. Danach vermindert sich die Elastizität.

Die BRINELL-Härte der hergestellten Harze (Tab. I) wird als Funktion des Molverhältnisses bzw. des Katalysatorenverhältnisses in den Abb. 11 und 12 veranschaulicht.

Die BRINELL-Härte der mit Glycerin hergestellten Harze ist bei Anwendung von 1% Katalysatormenge größer als die der ohne Glycerin hergestellten. Die Steigerung der Katalysatormenge vermindert die BRINELL-Härte : die der Glycerin enthaltenden Harze (bei einer Katalysatormenge von mehr als 1%) in kleinerem Maße als solcher, die kein Glycerin enthalten.

Die BRINELL-Härte der Harze mit und ohne Glycerin ändert sich als Funktion des Phenol : Formaldehyd-Verhältnisses nach einer Minimum—Maximumkurve (Abb. 11 bzw. 12).

Die härtesten Harze mit Glyceringehalt können bei einem Phenol : Formaldehyd-Molverhältnis von 1 : 2,25—2,75 und mit 1% Katalysator her-

gestellt werden, die Harze ohne Glycerin bei einem Molverhältnis von 1 : 2,5 mit 1,5% Katalysator.

Die Änderung der Wärmebeständigkeit der hergestellten Harze (nach VICAT bestimmt, Tab. I) durch Steigerung des Phenol : Formaldehyd- bzw. des Katalysatorenverhältnisses veranschaulichen Abb. 13 und 14.

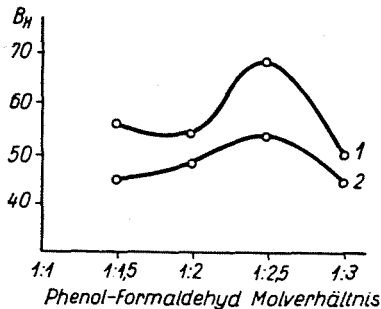


Abb. 11. Änderung der BRINELL-Härte als Funktion des Phenol : Formaldehyd-Molverhältnisses an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

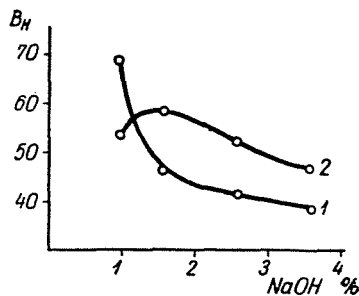


Abb. 12. Änderung der BRINELL-Härte als Funktion der Katalysatorenmenge bei gleichem Molverhältnis an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

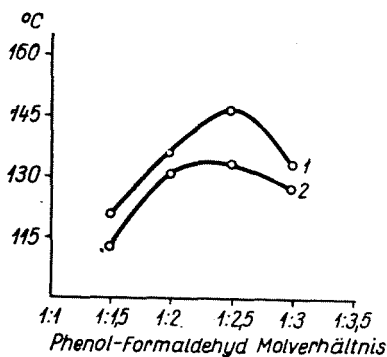


Abb. 13. Änderung der VICAT'schen Wärmebeständigkeit als Funktion des Phenol : Formaldehyd - Molverhältnisses an Phenoplast-Gießlingen die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

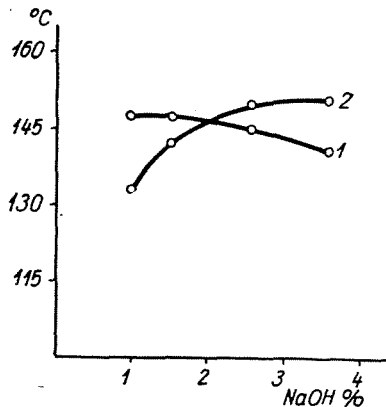


Abb. 14. Änderung der VICAT'schen Wärmebeständigkeit als Funktion der Katalysatorenmenge (bei einem Phenol : Formaldehyd-Molverhältnis von 1 : 2,5) an Phenoplast-Gießlingen, die mit (Kurve 1) bzw. ohne Glycerin (Kurve 2) hergestellt wurden

Die Wärmebeständigkeit erreicht ein Maximum bei einem Molverhältnis von 1 : 2—2,5. Der Glyceringehalt erhöht die Wärmebeständigkeit (Abb. 13), doch wird sie durch Steigerung des Katalysatorenverhältnisses vermindert.

Es ist bemerkenswert, daß die Bruch-, Druck- und Schlagfestigkeit der Phenoplast-Gießharze schon durch THOMPSON [9] als Funktion des Phenol : Formaldehyd-Molverhältnisses, der Art und Menge des Katalysators, der Reaktionszeit und des Entwässerungsgrades untersucht wurden. Diese Festigkeitseigenschaften zeigen ebenfalls ein Maximum. Die optimalen Werte zeigten sich aber in allen drei Fällen auch bei seinen Untersuchungen bei verschiedenen Phenol : Formaldehyd-Molverhältnissen.

Beschreibung der Versuche

Zu den Versuchen wurden zweimal destilliertes synthetisches Phenol und 32,5%ige wäßrige Formaldehydlösung verwendet; als Katalysator 5n NaOH.

Herstellung der Gießharze : Das zweimal destillierte Phenol, das neutralisierte Formaldehyd und die erwünschte Katalysatormenge wurden in einem mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer versehenen Rundkolben auf einem Ölbad unter stetigem Rühren, binnen 15 Minuten bis zum Rückfluß erhitzt, danach in gleichmäßigem Sieden gehalten, bis eine auf 38° C abgekühlte Probe infolge Harzabscheidung opalisierend wurde. Nach Beendigung der Kondensation wurde das Gemisch binnen 10 Minuten auf 40° C abgekühlt, das Harz wieder angesäuert und in einem Vakuum von 20 mm entwässert.

Zur *Bestimmung des Harzgehaltes* wurde 1—1,5 g flüssiges Produkt in ein Wäagegläschen eingewogen, bei 120° C 3,5 Stunden getrocknet und nach Abkühlen im Exsiccator der Gewichtsverlust gemessen. Der Rückstand wurde als Harzertrag, einerseits auf das Gesamtmaterial berechnet, andererseits auf das angewandte Phenol bezogen.

Im weiteren wurde das Harz in einem Trockenschrank bei 80° C 72 Stunden lang in aus parallelen Glasplatten hergestellten Formen gehärtet. Die mechanischen Eigenschaften wurden an Prüfstücken untersucht, die aus den gehärteten Gießlingen gefertigt waren (10 × 15 × 120 mm). Zur Messung der Kerbzähigkeit wurden in die Prüfstücke, in die Mitte ihrer 15 mm Fläche, senkrecht auf die Längsriefe, eine Nut von 3,3 mm Tiefe gefräst.

Die Härte wurde nach BRINELL (2,5 mm Durchmesser, 31,2 kg Last, 60 sec) gemessen.

Die Werte der Tab. I bzw. die Punkte der Abbildungen 7—14 stellen Durchschnittswerte von 3 Bestimmungen dar.

Versuch 1.

Einwaage : 47,00 g Phenol (0,5 Mol)
 69,23 „ Formaldehyd (32,5%ig) (0,75 Mol)
 0,47 „ NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH-Lösung (auf Phenol berechnet 1%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 2,5 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 7,8.

Tabelle II

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4395	—
15	1,4490	39,51%
25	—	48,49%
35	1,4625	—
45	1,4645	52,50%
55	1,4696	—
65	1,4711	—
70	—	55,02%

Nach Beendigung der Kondensation war das pH des abgekühlten Gemisches 7. Es wurde durch eine Zugabe von 2 ml Milchsäure auf $pH = 5$ gebracht und die so gewonnene milchige Harzemulsion im Vakuum entwässert. Da zurückgebliebene flüssige Harz wurde, in Formen gegossen, bei $80^{\circ} C$ gehärtet
Versuch 1a.

Ist dem Versuch 1 gleich, mit der Modifikation, daß bei der Vakuumdestillation zum Gemisch 7 g Glycerin* gegeben und die Entwässerung fortgesetzt wurde.

Versuch 2.

Ist die Analogie des Versuchs 1 mit Anwendung eines größeren Formaldehydverhältnisses.

* Diese Quantität ist immer 14,9% der Phenolmenge und 10,3% des flüssigen Harzes im Versuch 1a, 9,6% im Versuch 2a und 8,8% in den weiteren Versuchen.

Einwaage : 47,00 g Phenol (0,5 Mol)
 92,30 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1 Mol)
 0,47 „ NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH-Lösung (auf Phenol
 berechnet 1%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 3,47 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 7,8.

Tabelle III

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4281	—
15	1,4403	36,02%
25	—	42,04%
35	1,4503	44,00%
50	1,4560	—
55	—	46,41%
65	1,4581	—
70	1,4595	—
75	—	49,52%

Versuch 2a.

Ist dem Versuch 2 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation.

Versuch 3.

Weitere Steigerung des Formaldehydverhältnisses.

Einwaage : 47,00 g Phenol (0,5 Mol)
 115,38 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1,25 Mol)
 0,47 „ NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH (auf Phenol
 berechnet 1%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 4,32 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 7,8.

Versuch 3a.

Ist dem Versuch 3 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation.

Tabelle IV

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4200	—
15	1,4260	33,01%
35	1,4395	40,07%
45	1,4435	42,30%
50	1,4450	—
65	1,4472	45,31%
70	1,4480	—
77	—	47,03%

Versuch 4.

Weitere Steigerung des Formaldehydverhältnisses.

Einwaage: 47,00 g Phenol (0,5 Mol)

139,23 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1,5 Mol)

0,47 „ NaOH = 2,26 ml 5 n NaOH (auf Phenol berechnet 1%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 5,2 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 7,8.

Tabelle V

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4132	—
15	1,4217	30,50%
25	—	34,81%
35	1,4330	36,22%
50	1,4368	37,90%
65	1,4381	—
70	1,4388	39,00%
82	—	41,03%

Versuch 4a.

Ist dem Versuch 4 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation.

Versuch 5.

Ist eine Analogie des Versuches 1 mit Steigerung des Gewichtsverhältnisses des basischen Katalysators.

Einwaage : 47,00 g Phenol (0,5 Mol)
 115,38 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1,25 Mol)
 0,705 „ NaOH = 3,38 ml 5 n NaOH-Lösung (auf Phenol berechnet 1,5%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 4,32 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 8.

Tabelle VI

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4196	—
15	1,4305	34,82%
25	1,4390	—
30	—	39,80%
35	1,4450	—
45	—	43,22%
50	1,4488	—
60	1,4503	—
65	—	46,30%

Nach Beendigung der Kondensation war das pH des Gemisches 7,5. Das auf 40° C abgekühlte Material wurde mit 3 ml Milchsäure angesäuert (pH = 5) und im Vakuum entwässert.

Versuch 5a.

Ist dem Versuch 5 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation.

Versuch 6.

Weitere Erhöhung des Gewichtsverhältnisses des Katalysators.

Einwaage : 47,00 g Phenol (0,5 Mol)
 115,38 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1,25 Mol)
 1,175 „ NaOH = 5,65 ml 5 n NaOH-Lösung (auf Phenol berechnet 2,5%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 4,32 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 8,8.

Tabelle VII

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	—	—
15	1,4340	36,90%
20	—	39,31%
25	1,4426	—
30	—	42,50%
40	1,4492	43,41%
50	1,4508	44,20%
55	1,4510	—
57	—	46,52%

Die Harzlösung ($pH = 7,8$) wurde binnen 10 Minuten auf $40^\circ C$ abgekühlt und mit Milchsäure angesäuert ($pH = 5$) (Starke Aufschäumung).

Versuch 6a.

Ist dem Versuch 6 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation.

Versuch 7.

Noch weitere Erhöhung des Gewichtsverhältnisses des Katalysators.

Einwaage: 47,00 g Phenol (0,5 Mol)

115,38 „ Formaldehyd (32,5%ig) (1,25 Mol)

1,645 „ NaOH = 7,9 ml 5 n NaOH-Lösung (auf Phenol berechnet 3,5%).

Zur Neutralisierung des Formaldehyds wurden 4,32 ml n NaOH verbraucht.

Das pH des Ausgangsgemisches war 9,5.

Tabelle VIII

Kondensationszeit Min.	Brechungsindex	Harzgehalt
	des Kondensationsgemisches	
0	1,4199	—
15	1,4360	37,80%
25	—	42,02%
30	1,4485	—
35	1,4490	43,80%
45	1,4498	45,52%
50	—	47,10%

Das Harzgemisch ($pH = 8,5$) wurde nach Abkühlen mit 8 ml Milchsäure angesäuert (starkes Aufschäumen), sodann in üblicher Weise entwässert.

Versuch 7a.

Ist dem Versuch 7 gleich + 7 g Glycerin bei der Vakuumdestillation

Verfasser danken Fr. E. BÖDI für ihre freundliche Mitwirkung bei den Experimenten.

Zusammenfassung

Verfasser beschäftigten sich mit dem Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis und der Rolle der Katalysatormenge als einigen der eigenschaftbestimmenden Faktoren der Phenoplast-Gießharze.

Es wurde festgestellt, daß die Kerbzähigkeit, Härte, Bruchdehnung und Hitzebeständigkeit bei den — mit mehr als 1:2 Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis — hergestellten Harzen größer bzw. besser sind als bei den mit weniger als 1:2 Phenol:Formaldehyd hergestellten. Die meisten der erwähnten Eigenschaften zeigen als Funktion des Phenol:Formaldehyd-Molverhältnis ein Maximum, und zwar meistens bei 1:2,5 oder in der Nähe dieses Wertes. Um ein Harz mit den maximalen Werten der erwähnten Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, das Molverhältnis von 1:2,5 mit 1–1,5% Katalysator anzuwenden.

Weitere Erhöhung der Katalysatormenge beeinflußt die mechanischen Eigenschaften bei gleichem Molverhältnis meistens nur unbedeutend.

Literatur

1. HULTZSCH, K.: *Kunststoffe* **32**, 69 (1942).
2. APLEY, P.: *Plast. Inst. Trans.* **41**, 36 (1952).
3. Chem. Fabr. Kurt Albert G. m. b. H.: D. R. P. 494, 778.
4. POLLAK, F.: D. R. P. 394.253.
Bakelit Ges.: D. R. P. 377.188.
Regal & Co; I. KOSTAL und I. NOVAK: D. R. P. 429.043.
5. STORY, W. H.: D. R. P. 173.990.
6. POLLAK, F.: D. R. P. 363.109; U. S. P.: 1,854.600.
7. THINIUS, K.: *Analytische Chemie der Plaste*. Springer Verlag, Berlin, 1952.
8. KLAASSENS, K. H.—HOUWINK, R.: *Kolloid Z.* **76**, 217 (1936).
9. THOMPSON, W. R.: *Chem. Ind.* **48**, 450 (1941).

Prof. R. BALLÓ }
I. GÉCZY } Budapest XI. Budafoki út 4—6. Ungarn