

## Synthetische Kunststoffe.

Von Prof. Dr. J. SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 23. April 1935.)

Vorgetragen am 2. März 1935

im Bezirksverein Sachsen und Anhalt des V. d. Ch. in Halle (Saale).

„Kunststoffe“ sind künstlich erzeugte Produkte, die neben glasartig amorpher Beschaffenheit und Transparenz oder Durchsichtigkeit bemerkenswerte chemische und physikalische Eigenschaften besitzen und insbesondere infolge vorhandener Plastizität auf vielfache mechanische Weise (Gießen, Prägen, Pressen, Spritzen), namentlich auch in Gegenwart von Füllstoffen, exakt verformt werden können. Sie stellen infolgedessen das gegebene Material zur Herstellung von Massenartikeln, auch komplizierter Art, dar; dies ist besonders wertvoll, weil bei den meisten in Betracht kommenden Produkten die Rohstoffbasis auf Inlandsprodukte beschränkt bleibt.

Ihrem Wesen nach sind Kunststoffe solche festen kolloidalen Lösungen, bei denen die eingelagerte kolloidale Phase kettenartige Struktur besitzt. Ausgehend von natürlichen hochkolloidalen Produkten (Kautschuk, Cellulose, Eiweiß) kann man durch zusätzliche Schaffung einer gewöhnlichen festen Lösung („Harzphase“) Kunststoffe im Wege einer „rationalen Synthese“ gewinnen. Man kann aber auch zunächst niedermolekulare Stoffe in geeigneter Weise in „Harze“ überführen und anschließend im Schoße dieser Produkte die zusätzliche kettenförmige kolloidal verteilte Phase erzeugen („reguläre Synthese“). Beide Wege werden praktisch beschritten und führen jeder für sich zu Produkten spezifischer Eigenart.

Bei Durchführung der rationalen Synthesen erzeugt man die zusätzliche Harzphase teils durch entsprechende Abbauprozesse der Naturkolloide, teils aber auch durch besondere Zusätze. Die Abbaureaktionen werden dabei durch mechanische Vorbehandlung (Walzen, Kneten in der Wärme) bzw. durch chemische Umsetzungen bewirkt. Meist arbeitet man im kombinierten Verfahren, d. h. man unterwirft die Ausgangsstoffe erst mechanischen Deformationen und läßt dann anschließend geeignete chemische Agenzien einwirken. Die spezielle praktische Ausführungsform dieser prinzipiellen Methoden ist von Fall zu Fall verschieden. So erzielt man Hartgummi durch Vorwalzen von Kautschuk (mechanische Molekülzertrümmerung) und anschließende Umsetzung mit reichlichen Mengen Schwefel. Bei Chlorkautschuk wirkt vor allem die Einlagerung des Chlors kettenstreuend. Besonders vielseitig sind die Verfahren zur Herstellung von Cellulosekunststoffen, indem hierbei teils auf Verschweißung der möglichst intakt bleibenden nativen Fasern, teils aber auf mehr oder weniger weitgehende Ausbildung eines arteigenen Harzanteils durch Micell- bzw. Molekülabbau hingearbeitet wird. Im ersten Fall erhält man transparente Produkte, wie Vulkanfaser, im letzten glasklare Folien (Cellophan) und Fäden (Kunstseiden). Bei Erzielung solcher transparenten Produkte spielen Gitteraufweitungen durch Alkali in Verbindung mit Löseprozessen (in Kupferoxyd-Ammoniak bzw. als sog. Xanthogenat zu Viscose) eine maßgebliche Rolle. Darüber hinaus kann man bei Cellulosen aber noch durch Veresterung bzw. Verätherung einen so weitgehenden Abbau erzielen, daß haltbare Lösungen anfallen, die sogar innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete annähernd normales Verhalten aufweisen. Auf Basis solcher Cellulosederivate gelangt man zu besonders vielseitig verwendbaren Kunststoffen, wenn man sie mit festen bzw. praktisch unflüchtigen Quellungsmitteln kombiniert. Produkte dieser Art sind vor allem als

Celluloid (Nitrocellulose-Campher) bzw. als Cellon (Acetylcellulose-Trikresylphosphat usw.) bekannt. Auch als Bindemittel für zugesetzte Füllstoffe können solche Quellungen von Nitrocellulose bzw. Acetylcellulose in geeigneten nichtflüchtigen „Weichmachern“ benutzt werden („Trolit“-Produkte).

Verhältnismäßig einfach ist demgegenüber die Verarbeitung von Eiweißprodukten, namentlich Casein, zu Kunststoffen, die als Zellhorn bezeichnet werden. Denn hierbei beschränkt man sich auf im wesentlichen rein mechanische Molekül- und Micellzertrümmerungen durch lange fortgesetzte Knetprozesse in Gegenwart von Wasser in der Wärme. Anschließend wird zwecks Verbesserung der Wasserfestigkeit mit Formaldehyd gehärtet, ein Verfahren, das äußerst langwierig und umständlich ist und trotzdem nur bedingt zum Ziele führt.

Für die reguläre Synthese von Kunststoffen kommen von vornherein nur solche Reaktionen in Betracht, welche sich mindestens partiell bis zur Bildung von Makromolekülen fortsetzen lassen. Dabei hängt außerdem die Summe der Eigenschaften der anfallenden Produkte maßgeblich davon ab, ob die zur Ausbildung gelangenden Kettenkomplexe einfache oder aber verzweigte Gebilde darstellen. Soweit ersichtlich, entstehen Produkte der ersteren Art immer dann, wenn als molekülvergrößernde Ursache eine Polymerisation anzunehmen ist. Dagegen sind verzweigte Ketten bisher nur durch Kondensationsprozesse erzielbar.

Alle bekannten Polymerisationskunststoffe werden aus geeigneten Vinylverbindungen erhalten, als deren gemeinsames Symbol die Formel  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{X}$  anzusehen ist. X bedeutet ein negatives Atom (Chlor) bzw. eine negative Gruppe ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} \cdot \text{COO} \cdot$ ,  $\cdot \text{COOH}$ ,  $\cdot \text{COOR}$ ,  $\cdot \text{CH} = \text{CH}_2$  oder  $\cdot \text{CX} = \text{CH}_2$ ). Die Polymerisation kann durch die verschiedensten Mittel (Wärme, Licht, Katalysatoren, wie Zinn-4-chlorid, labile Sauerstoffverbindungen, Natrium usw.) bewirkt werden und führt in erster Phase zu Polymerisatgemischen vom Charakter fester Lösungen und weiterhin zu typisch kolloidalen Produkten.

Obwohl es in vielen Fällen möglich ist, die Polymerisation bis zu praktischer Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit treiben zu können, wird hiervon aus praktischen Gründen doch abgesehen, weil derartigen Hochpolymeren die für Verwertung als Kunststoffe erforderliche Plastizität abgeht. Man beschränkt sich also auf mittlere Polymerisationsstufen, was zwar die gewünschte Plastizität sichert, aber zugleich Löslichkeit bzw. Quellbarkeit der Produkte in gewissen Lösungsmitteln bedingt.

Als zurzeit wichtigste Polymerisationskunststoffe sind folgende zu nennen: Polystyrole (Trolitul), die infolge ihrer homöopolaren Beschaffenheit ausgezeichnete elektrische Eigenschaften aufweisen und insbesondere im Wege des Spritzgusses verarbeitet werden; Polyvinylchloride bzw. Mischpolymerisate aus Vinylchlorid und Vinylacetat (z. B. Vinylith 80) oder Acrylsäureester (Troluloid), die als elektrisch neutrale Produkte geschätzt sind; Polyvinylacetate (Vinnapas, Mowilith), die als Lackrohstoffe (insbesondere in Verbindung mit Nitrocellulosen) verwendet werden; Acrylsäureesterpolymerisate (Acronale, Plexigum), die als lichtbeständige Zwischenfolien für Sicherheits-

glas (Luglas) bzw. als Lackrohstoffe dienen; Butadienpolymerisate, welche teils für sich, teils als Mischpolymerisate mit anderen Vinylverbindungen die Grundlage der synthetischen Kautschuke bilden.

Eine besondere Rolle spielt der Polyvinylalkohol, den man durch Verseifung von Polyvinylacetat erhalten kann. Als „Vinarol“ bzw. als „Supraschlichte“ dient er direkt als Kunstseidenschlichte. Durch Umsetzung mit Aldehyden bilden sich aus Polyvinylalkoholen die sogen. Polyvinylacetale, unter denen das sog. „Mowital“ (Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd) wegen absoluter Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit hervorzuheben ist. Spaltet man aus solchen Acetalen Alkohol katalytisch ab, dann erhält man Polyvinyläther, die teils kautschukartige, teils wachsartige Beschaffenheit aufweisen.

Unter den Kondensationskunststoffen stehen die Produkte aus Phenolen und Formaldehyd (Phenoplaste) und aus Harnstoff und Formaldehyd (Aminoplaste) im Vordergrund des Interesses. Als dritte Gruppe hierhergehöriger Produkte wären die Kondensationsprodukte aus z. B. Glycerin und z. B. Phthalsäure (Glyptale) zu nennen, die indes weniger als Kunststoffe, wie als Lackrohstoffe (nach entsprechender Modifikation durch Umsetzung mit ungesättigten Fettsäuren) eine Rolle spielen.

Die betreffenden Kunststoffe bilden sich aus harzartigen Vorprodukten, die allgemein als „A“-Harze oder Anfangsprodukte angesprochen werden. Beim Erhitzen entstehen zunächst „B“-Harze oder Zwischenprodukte, bei denen die Löslichkeit im allgemeinen verschwunden ist und auch keine eigentliche Schmelzbarkeit mehr besteht; an deren Stelle ist Thermoplastizität getreten. Setzt man das Erhitzen noch weiter fort, dann bilden sich die sog. „C“-Harze oder Endprodukte, bei denen weder Löslichkeit noch Schmelzbarkeit mehr vorliegt. Speziell im Fall der Phenoplaste bezeichnet man die betreffenden Stufen als „Resole“, „Resitole“ bzw. „Resite“.

Alle diese Umwandlungen setzen namentlich bei Phenoplasten und Aminoplasten schlagartig ein und unterscheiden sich hinsichtlich ihres Ablaufes grundsätzlich von den Änderungen, die auf dem Wege einer Polymerisation erzielbar sind. Da die Endprodukte typische feste Gele darstellen, muß es trotzdem zur Ausbildung entsprechender Makrokomplexe gekommen sein, und es erhebt sich die Frage, auf welche Weise ihre Entstehung zu deuten sein mag.

Die einfachste Erklärung, die auf Grund neuerer Untersuchungen speziell an Phenoplasten gegeben werden kann, lautet dahin, daß sich primär Kettenkomplexe bilden, bei denen die einzelnen Phenolmoleküle durch Methylenbrücken miteinander verkettet sind. Durch Versuche bei p-Kresol ist festgestellt, daß solche Ketten sich unschwer aufbauen lassen, wobei die Zahl der Kettenglieder bis auf sieben gebracht worden ist, ohne daß ein Ende der Reaktionsmöglichkeit erkennbar war. Immerhin ist im praktischen Fall der Resitbildung nicht mit einer besonders weitgehenden einfachen Verkettung zu rechnen, was sich zwingend daraus ergibt, daß p-Kresol einer eigentlichen Resitbildung nicht fähig ist. Die Annahme, daß eine weitere Verkettung durch eintretende Ringbildung verhindert würde, ist nicht stichhaltig. Denn der gleiche Effekt kann auch durch zunehmende Schwierigkeiten der Orientierung erklärt werden, die bei Ketten, welche lediglich an den Anfangs- und Endgliedern reaktionsfähige Stellen aufweisen, automatisch einsetzen müssen. Solche Hemmungen entfallen indes, wenn Ketten aus solchen Phenolkomplexen vorliegen, die trotz Inanspruchnahme zweier Bindungsstellen durch Methylenbrücken noch eine dritte reaktionsfähige Stelle

aufweisen, wie dies insbesondere bei den Produkten aus Phenol bzw. m-Kresol zutrifft. Denn während z. B. eine Fünferkette aus p-Kresol nur an 2 Stellen weiterwachsen kann, vermag dies eine entsprechende Kette aus Phenolmolekülen an nicht weniger als 7 Stellen. Im ersteren Fall gibt es daher für den Zusammenschluß zu einer Zehnerkette nur 3 verschiedene Orientierungen, während im zweiten Fall 28 Möglichkeiten vorliegen. Noch krasser sind die Unterschiede aber beim Weiterwachsen der Ketten. Denn für eine Zehnerkette aus p-Kresol gibt es für die Bildung einer Zwanzigerkette wieder nur 3 günstige Orientierungen, während die entsprechende Phenolkette infolge ihrer 12 reaktionsfähigen Stellen 78 Möglichkeiten der gegenseitigen Orientierung aufweist. Es liegt also im letzteren Fall ein direkter Anreiz zur Ausbildung immer größer werdender Komplexe vor, da irgendwelche Orientierungsschwierigkeiten nicht bestehen.

Selbstredend werden sich nicht nur Ketten gleicher Gliederzahl zusammenschließen, sondern es bestehen vielmehr alle Freiheiten, wobei kurzgliederige Ketten als Verfestigungselemente eine besondere Rolle spielen dürften.

Die auf die angedeutete Weise zur Ausbildung gelangenden Makrokomplexe können gegebenenfalls schließlich die gesamte Harzmasse umfassen und entbehren natürlich jeder besonderen bestimmten Struktur. Sie sind vielmehr in jedem Fall Zufallsgebilde, bei deren Entstehung lediglich ein bestimmtes Aufbauprinzip wirkt. Es ist also völlig ausgeschlossen, etwa aus einem Resit irgendwelche definierte Produkte isolieren zu können. Trotzdem erkennt man, daß alle maßgeblichen Resiteigenschaften durch die angenommene Aufbauweise eine völlige Erklärung finden. So wird zunächst klar, weshalb die Resitbildung tatsächlich schlagartig einsetzt. Weiter ist verständlich, daß die Produkte eine enorme thermische Festigkeit, völlige Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit und sogar trotz intakter Phenolhydroxyle eine mindestens praktische Unlöslichkeit in Alkalien aufweisen müssen.

Das für Phenoplaste nunmehr als wahrscheinlich anzusehende Aufbauprinzip dürfte in völlig gleicher Weise auch bei Aminoplasten und Glyptalen vorherrschen. Für erstere sind bereits Ringkettenformeln aufgestellt worden, die indes deshalb unwahrscheinlich sind, weil ihr Aufbau mindestens von einer gewissen Stufe an (die noch weit unterhalb der Grenze der auch hier zweifellos auftretenden Makromolekülbildung liegt!) wegen schnell zunehmender Orientierungsschwierigkeiten praktisch unterbrochen werden dürfte. Entsprechende Einwendungen können gegen die jetzt entwickelte Vorstellung nicht erhoben werden, indem es ja ausdrücklich dem Zufall überlassen bleibt, an welchen Stellen die weiteren Verkettungen einsetzen, so daß kein Grund gegen die Annahme vorliegt, daß es hier schließlich infolge Einbaus aller Ketten zur Ausbildung eines einzigen Makrokomplexes kommen kann.

Wenn das neue Aufbauprinzip auch für Glyptale als wahrscheinlich hinzustellen ist, so bestehen trotzdem gewisse Hemmungen gegen seine restlose Auswirkung. Die Ursache ist darin zu sehen, daß als Verkettungsreaktion eine Esterifizierung wirkt, die bereits als solche gewisse Zeit braucht. Außerdem aber setzen unter den Umwandlungsbedingungen auch Esterspaltungen ein, die praktisch auf einen mindestens partiellen Zerfall von vorher gebildeten Makrokomplexen hinauslaufen. Es bestehen also zwei Ursachen, daß die schließliche Umwandlung von Glyptalen verhältnismäßig langsam bzw. nur unvollständig erfolgt, selbst wenn man von an sich wahrscheinlichen sonstigen Reaktionshemmungen (sterische Hinderung, Gleichgewichtsverschiebung usw.) absieht.

[A. 44.]