

Entwicklung, Umfang, Bedeutung und Chemie der Kunststoffe<sup>1)</sup>.

Von Dr. GEORG KRÄNZLEIN, Frankfurt a. Main-Höchst.

(Eingeg. 26. Oktober 1936.)

Die fast 100 Jahre alte Kunststoffchemie hat mangels wissenschaftlicher Erfassung noch nicht die Ausweitung erfahren wie die Chemie, welche aus dem Teer Tausende und aber Tausende wertvoller Handelsprodukte geschaffen hat. Die Kunststoffchemie holt aber jetzt auf, was sie bisher versäumte. Sie tut dies um so mehr, weil bis zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts sämtliche Kunststoffe lediglich aus gewachsenen pflanzlichen Rohstoffen auf mehr empirischem Wege dargestellt wurden. Man wählte als Ausgangsstoffe diejenigen Naturprodukte, bei welchen der amorphe und kolloide Charakter und die chemisch geeignete Struktur bereits vorlagen. Es waren dies die tropischen Rohstoffe wie Kautschuk, Cellulose, insbes. Baumwolle, Leinöl, Eiweißstoffe einschließlich Casein. Weniger durch

<sup>1)</sup> Beim ersten Reichstreffen des Bundes Deutscher Chemiker in Verbindung mit der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch. in München Anfang Juli 1936 wurde vom V. D. Ch. eine Fachgruppe der Chemie für Kunststoffe gegründet, die in enger Anlehnung an den Ende 1935 vom V. D. I. ins Leben gerufenen Fachausschluß für Kunst- und Preßstoffe arbeiten wird. Zur Klarlegung des Gebietes der Chemie für Kunststoffe wurden vom Verfasser zwei Vorträge gehalten:

1. Ein zusammenfassender Fachvortrag behandelte: „Entwicklung, Bedeutung und Umfang der Kunststoff-Chemie“. Er schilderte vor allem die historische Entwicklung der Kunststoffe in einem nahezu 100jährigen Zeitabschnitt.
2. Der zweite Vortrag leitete die neue Fachgruppe der Chemie für Kunststoffe ein und behandelte im Thema: „Die Chemie der Kunststoffe“ in erster Linie die breite Rohstoffbasis in tabellarischen Übersichten. Gleichzeitig wurde versucht, durch eine Systematik endlich Ordnung in das bisher sehr unübersichtliche Gebiet der Kunststoffe zu bringen, von dem sich jeder seine eigenen Vorstellungen machte. Die Systematik der Kunststoffe ist dem Vortrag vorangestellt.

Beide Vorträge wurden einem allgemeinen Wunsche entsprechend nunmehr verschmolzen, z. T. etwas gekürzt, und werden hiermit der Öffentlichkeit übergeben. Eine während des Reichstreffens der Chemiker im Deutschen Museum von 19 Firmen beschickte Ausstellung von unverformten und verformten Kunststoffen und ihren Ausgangsmaterialien, Bunasorten, Lösungs- und Hilfsmitteln diente zur Veranschaulichung des in den beiden Vorträgen Gesagten und ergänzte die Ausführungen von Dr. O. Nicodemus in seinem zusammenfassenden Vortrag über: „Die neue Entwicklung der Acetylenchemie im Hinblick auf die nationale Rohstoffversorgung, insbesondere auf Kautschuk und Kunststoffe“<sup>2)</sup>), ferner von Staudinger in seinem zusammenfassenden Vortrag über: „Die makromolekulare Chemie“<sup>3)</sup> und nicht zuletzt die Ausführungen von Dr. Konrad, Leverkusen: „Über synthetischen Kautschuk“.

Die Ausstellungssobjekte werden für das 50jährige Jubiläum des V. D. Ch. aufbewahrt und auf der damit verbundenen Achema im Jahre 1937 in Deutschland in erweiterter Form in einer Ausstellung gezeigt werden. Die Ausstellung wird in Frankfurt am Main eine dauernde sein und stetig dem Fortschritt der Wissenschaft und Technik entsprechend ergänzt werden.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Ztschr. **49**, 787 [1936].<sup>3)</sup> Ebenda **49**, 801 [1936].

exakte wissenschaftliche Forschung, als vielmehr durch Auffindung leichterer Verformungsmethoden sollten sie in neue Anwendungsbereiche übergeführt werden und dabei natürliche, vielfach in unzureichenden Mengen vorhandene Rohstoffe ersetzen, wie z. B. Horn, Steinmuß, Elfenbein, Porzellan, Glas, edle Hölzer, Fischbein, Perlmut u. a. m. Man erkannte sehr bald, daß die genannten Produkte synthetisch nicht erzeugt werden konnten; auch sind der Forschung häufig Grenzen gezogen, weil es ihr nicht immer möglich ist, die Naturprodukte so wohlfeil nachzubilden, daß sie konkurrenzfähig sind. In der Verarbeitungs- und Verformungstechnik der natürlich gewachsenen pflanzlichen Rohstoffe auf Kunststoffe waren die angelsächsischen Länder Jahrzehntelang führend. Dies lag daran, daß England und Amerika die oben genannten natürlichen Rohstoffe gewissermaßen aus erster Hand zur Verfügung hatten, für welche sie die Preise diktieren. Es ist notwendig, die historische Entwicklung der Kunststoffe im 19. Jahrhundert auf Basis der natürlichen Rohstoffe zu schildern. Dabei wird man erkennen, daß die auf praktische Ziele gerichtete Zweckforschung den Angelsachsen große Dienste geleistet hat.

Bei dieser historischen Betrachtung der Entwicklung auf dem Gebiete der Kunststoffindustrie soll gleichzeitig die große Rohstoffbasis in zweckentsprechender Weise unterteilt und geordnet werden, was durch Voranstellung der Rohstofftabellen in den einzelnen Kapiteln geschieht.

1. Rohstofftabelle f. Kunststoffe. **Natürliche Rohstoffe.**

## a) Pflanzlicher Herkunft.

A. Kautschuk:	Latex	vulk. Kautschuk	Ebonit
	smoked sheets	Revertex	
	Crepekautschuk	Chlorkautschuk	Pergut, Tornesit, Tegofan, Dartex
B. Cellulose:	Guttapercha, Balata		
	Baumwolle	Nitrocellulose	Celluloid
C. Campher:	Holzzellstoff	Acetylcellulose	Cellon, Trolon
		Methylcellulose	Colloresin, Glutolin, Glutofix
D. Öle:		Äthylcellulose	Lackrohstoffe
	Terpentinöl,	Benzylcellulose	Cellophane, Viscoseschwamm
E. Harze:		Viscose	
	Leinöl	synth. Campher	als Bestandteil des Celluloids
F. Petroleum:	Holzöl	Linoxyn	
	Ricinusöl	Alkydharze	
G. Erdgase:	Schellack	Weichmacher	Linoleum
	Kolophonium		
H. Harze:	Kopale	Öllacke	
	Bernstein		
I. Harze:	Montanwachs	Ester der Montansäure	Schallplatten, Elektrotechnik, Imprägnier- und Poliermittel
		Naphthensäuren	a) Esterharze, b) Albertole, Anibole, Beckacite, c) KM-Harze
J. Harze:	niedere Olefine	Polymerbenzine	I.-G.-Wachse
	höhere Olefine	Schmieröle (Thomas-Hochwaldt-Verfahren)	Soligene
b) Rohstoffe tierischer Herkunft.			
Casein	Kunstmassen, synth. Faser		Galalith, Lanital
Abfallstoffe	Blut	Leim	
	Knochen	Gelatine	Naturindarni
	Häute	Klebstoff	u. andere geformte Massen

## 1. Der erste und älteste Kunststoff ist Hartgummi.

Im Jahre 1839 wurde der Naturkautschuk einer großen Anwendungstechnik erschlossen. Beim Verwalzen des aus dem milchähnlichen Saft der *Hevea brasiliensis* gewonnenen Rohgummis mit Schwefel und Erwärmung erfand der Amerikaner *Goodyear* die Vulkanisation des Kautschuks. Dadurch entstand ein in Wärme und Kälte beständigeres und wesentlich elastischeres Produkt, der sog. Weichgummi, der die Klebefähigkeit und Löslichkeit fast völlig verloren hat. Bei höherem Schwefelgehalt, Zugabe von Füllstoffen und längerer Vulkanisationsdauer bildete sich Hartgummi, der als der erste Kunststoff unter dem Namen *Ebonit* ausgedehnte Anwendung fand und heute noch findet. Durch die Verarbeitung von Ebonit auf Halbfabrikate, wie Platten, Stäbe und Röhren für die Elektrotechnik, ferner für Gebrauchsgegenstände aller Art, z. B. für Kämme, wurde er in der Anwendungstechnik der Kunststoffchemie wegweisend. Besonders trat dies in der Entwicklung technischer Apparaturen, der heizbaren Pressen und Kalander in Erscheinung.

Bei der Verarbeitung des Kautschuks wurden schon frühzeitig Gewebe als Träger verwendet. Man wählte als Überzugsmasse zum Belegen von Baumwollgeweben bzw. Jute ein Gemenge von Kautschuk, Ruß und Erdfarben. Vorher waren schon wachstuchähnliche Stoffe bekannt, bei denen die Auftragsmasse aus Leinölfirnis, Farben und Füllstoffen bestand. Die Wachstuche haben heute noch erhebliche wirtschaftliche Bedeutung. Die Zeit ist nicht mehr fern, in der man das Leinöl für Streichmassen — vor allem in Deutschland — durch synthetisch gewonnene Stoffe anderer Art ersetzen wird<sup>2)</sup>.

## 2. Linoleum:

Als durch die Einführung des Vulkanisationsprozesses der Kautschuk sehr begehrte, knapp und teuer wurde, erfand *Walton* im Jahre 1844 das Linoleum, den bekannten Fußbodenbelag, der durch Aufwalzen eines Gemenges von oxydiertem Leinöl (Linoxyn), Kolophonium, Kopal, Kork, Holzmehl und Farben mit und ohne Weichmacher auf Jute gebildet wird. Die noch sehr große Bedeutung des Linoleums, für dessen Darstellung ganz neuartige Vorschläge in Betracht kommen, ist allgemein bekannt.

## 3. Kunstleder:

Dann kamen in ähnlicher Verarbeitung die Kunstledersorten und Buchbinderleinen mit der Neuheit nachträglicher maschineller Narbung. Das auch in Deutschland noch in großen und stetig steigenden Mengen hergestellte Kunstleder wird durch Aufstreichen einer Lösung von Nitrocellulose, Ricinusöl und Gelatinierungsmittel in Mischung mit Farb- und Füllstoffen auf Stoff- oder Papierbahnen und Narbung auf heißen Kalandern erzeugt. Die hochwertigen Sorten unterscheiden sich äußerlich kaum von echtem Leder, haben aber bei vielen Anwendungsbereichen, insbes. für Autobedachungen und Karosseriebespannungen den Vorzug erhöhter Witterungsbeständigkeit. Es verdient vermerkt zu werden, daß Streichkalander mit Einrichtungen zur Rückgewinnung der Lösungsmittel zur Erzeugung von Kunstleder, Wachs- und Gummitüchen hochentwickelt sind, und daß vor allem in Deutschland neue chemische Rezepte auf Grund synthetischer Hochpolymeren in technischer Ausarbeitung begriffen sind.

## 4. Vulkanfiber:

Eine weitere englische Erfindung ist Vulkanfiber (1859), entstanden durch Zusammkleben von in Chlorzink ober-

<sup>2)</sup> Vgl. dazu auch *Scheiber*, „Fortschritte und Entwicklungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Anstrichstoffe“, diese Ztschr. **49**, 21 [1936].

flächlich verleimtem und durch Wässern säurefrei gemacht Baumwollpapier. Dicke Stücke erfordern einen sehr langwierigen Wässerungs- und Trockenprozeß. Vulkanfiber ist eine zähe, feste, dauerhafte Masse, die sich sägen, bohren, drehen und stanzen läßt. Vulkanfiber hat für Reisekoffer, Zahnräder, Handgriffe, Bandagen, Bremsklötze, Flanschendichtungen, in der Elektroindustrie usw. große Bedeutung erlangt.

Neuerdings wurden auf Grund weiterer Erfahrungen wertvolle Verbesserungen und Verbilligungen eingeführt, so daß dieser Kunststoff auch in Deutschland wieder erhebliche Bedeutung gewonnen hat. Vulkanfiber wird für Sonderzwecke an der Oberfläche mit wasserfesten Schichten überzogen. Die Verleimung der Stoffbahnen erfolgt heute z. T. durch Pergamentieren mit Schwefelsäure, ferner wird Baumwolle durch Zellstoff ersetzt. Vor allem aber ist der maschinelle Prozeß wesentlich vereinfacht und verfeinert. Auch wird Vulkanfiber in weißer Farbe erzeugt oder durch Narbung mit einer lederartigen Oberfläche versehen.

## 5. Celluloid (Zellhorn):

Im Jahre 1865 wurde in England und Amerika durch die Verarbeitung der von *Schönbein* entdeckten Nitrocellulose mit Campher das Celluloid als Urbild der thermoplastischen Massen erfunden, und technisch rasch zu einem hochwertigen Kunststoff herangezüchtet.

Die Nachkriegszeit war der Entwicklung des Celluloids besonders günstig, weil wesentliche Fortschritte bei der Darstellung von Nitrocellulose, ihrer Stabilisierung und der apparativen Verarbeitung mit dem durch Synthese stark verbilligten Campher erzielt wurden. Stark anregend wirkte auch die bedeutende Entwicklung der Filmindustrie, die in der ganzen Welt das Celluloid als Rohstoff fast noch ausschließlich benutzt. Obwohl z. B. in Frankreich seit über 10 Jahren ein Gesetz besteht, das den Celluloidfilm verbietet, hat man noch keinen brauchbaren Ersatz gefunden, abgesehen vom Schmal- und Röntgenfilm aus Acetylcellulose. Es ist das Bestreben der Kunststoffchemiker, hier endlich Wandel zu schaffen durch Erfindung von nicht brennbaren Filmen, um Brandkatastrophen zu verhüten.

Umsatz-Tabelle.

	Weltumsätze	davon die deutschen Firmen	etwa
	kg	kg	kg
1929	27 741 000	etwa 9 000 000	32%
1933	22 250 000	etwa 4 250 000	19%
1935	25 000 000	etwa 4 500 000	18%. (geschätzt)

Wäre es der chemischen Forschung nicht gelungen, aus dem Terpentinöl mit seinem Pinengehalt als billiges Ausgangsmaterial den Campher großtechnisch und sehr billig in Deutschland zu erzeugen, so könnten die heute noch sehr wichtigen Celluloidfabriken des europäischen Kontinents ihre Betriebe schließen, weil Japan im Naturcampher ein einzigartiges Weltmonopol besitzen würde. Dieses Beispiel zeigt, wie durch chemische Forschung und Fabrikation die Beherrschung des Marktes natürlicher Rohstoffe gebrochen werden kann.

In noch weit größerem Maße hat sich die einseitige Beherrschung des Marktes in Baumwolle, Wolle und Naturseide korrigieren lassen durch die in den wichtigsten Kulturstaten errichteten Kunstseidenfabriken, welche durch deutsche Forschung gerade neuerdings durch die Zellwollearten einzigartige Fortschritte aufzuweisen haben.

Karnaubawachs und Schellack spielen seit 1888/89 in der Verformung mit Füllstoffen zu plastischen Ton- aufnahmegeräten und Grammophonplatten eine große Rolle, nachdem *Edison* seine berühmte Erfindung machte. Desgleichen hat Schellack in der Elektroisoliertechnik große Bedeutung erlangt. Der Ersatz dieser Produkte durch synthetische Stoffe ist schon weitgehend in die Wege geleitet worden<sup>3)</sup>.

## 6. Galalith:

Das Jahr 1897 ist das Geburtsjahr des ersten in Deutschland erfundenen Kunststoffes, des Galaliths.

*Kriesche* und *Spitteler* erhielten diesen Kunststoff durch Kondensation von aus entfetteter Magermilch gewonnenem Casein mit Formaldehyd. Die Internationale Galalith- Gesellschaft in Harburg hat diesen Kunststoff, der erstmalig aus einem tierischen Rohstoff gewonnen wurde, zu großtechnischer Bedeutung gebracht. Galalith läßt sich vorzüglich färben und scheint neuerdings auch für die Reklametechnik besondere Vorteile zu besitzen. Auf dem neuen englischen Überseedampfer „Queen Mary“ hat Galalith in verschiedenen Farbtönen für Beschriftungen eine besondere Anwendung gefunden, weil die Wärme des Tons von keinem anderen Kunststoff übertroffen wird. Es muß hier besonders hervorgehoben werden, daß wohl neue Kunststoffe alten Kunststoffen Konkurrenz machen können, daß aber kein neuer Kunststoff die alten vollkommen ersetzen kann, weil die spezifischen Eigenschaften untereinander so verschieden sind, daß für jeden besondere und bestimmte Anwendungsgebiete verbleiben.

Versuche, Casein in anderer Weise zu verformen, wurden bereits vor dem Kriege durch *Todtenhaupt* in Deutschland für die Darstellung einer stickstoffhaltigen Faser eingeleitet. Er fand kein Verständnis und zerbrach an der ihm erteilten Ablehnung. Neuerdings wurden diese Versuche in Italien wieder aufgenommen. Nach der großen Zeitspanne kamen die inzwischen gesammelten wertvollen Erfahrungen bei der Fabrikation von Kunstseide einer erfolgreicher Bearbeitung zugute. Italiens Rohstoffknappheit und der Wille, sie einzuschränken, wirkten ferner fördernd auf die Entwicklung dieser neuen *Lanital- wolle*<sup>4)</sup>.

Aus Hautabfällen, Knochen und anderen tierischen Abfallprodukten werden schon seit vielen Jahrzehnten Leim und Gelatine dargestellt, die als Verbundmittel für geschichtete Materialien, z. B. Furnierholz, große wirtschaftliche Bedeutung erlangten. Es ist dem Scheidemandal-Konzern gelungen, neben Leimtafeln den sehr viel handlicheren

<sup>3)</sup> Nach den frühzeitigen Erfahrungen der Amerikaner auf dem Kunststoffgebiet nahm die Ausbildung des Chemikers und Technikers in Amerika eine ganz andere Richtung als in Deutschland an. Es entwickelte sich an den dortigen Hochschulen vorzugsweise im Gebiet der organischen Chemie der Typ des Ingenieur-Chemikers, der durch Amerikas Reichtum an Petroleum und Erdgasquellen weiterhin gefördert wurde. Auch in Deutschland besteht vielfach der Wunsch zur Nachahmung der amerikanischen Studienverhältnisse. Man hofft hierbei die Ausbildung an unseren Hochschulen so zu leiten, daß beim Abschluß des Studiums ein für die Technik auch ingenieurmäßig ausgebildeter Chemiker zur Verfügung steht.

Werden aber die deutschen bzw. amerikanischen Forschungsergebnisse der organischen Chemie der letzten 100 Jahre miteinander verglichen, so kann bestimmt nicht behauptet werden, daß sich Deutschland bei der Heranbildung seines Chemiker- nachwuchses im Gebiet der organischen Chemie auf einem falschen Weg befindet\*).

<sup>4)</sup> Vgl. dazu auch *Duden*: „Ingenieurarbeit am chemischen Werk.“ RTA-Nachrichten 16, Nr. 22 [1936].

<sup>4)</sup> Vgl. dazu *Grafe*, diese Ztschr. 49, 303 [1936]; Chem. Fabrik 8, 518 [1935], 9, 195 [1936].

verformten und leichter löslichen Perlleim in den Handel zu bringen. Die Zukunft wird jedoch zeigen, wie den alten Leimsubstanzen durch die synthetischen Stoffe erhebliche Konkurrenz erwächst, weil sie wertvollere Eigenschaften besitzen.

Neuerdings werden aus Hautabfällen künstliche Därme erzeugt und z. B. von der Firma Freudenberg in Weinheim unter dem Namen „Naturindarm“ in den Handel gebracht.

## 7. Acetylcellulose:

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts, im Jahre 1908, wurde in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, durch *Eichengrün* und *Becker* die Acetylcellulose erfunden, die zunächst nur Anwendung als Lackrohstoff fand. Im Weltkriege wurde die Acetylcellulose in großem Maßstabe für den Anstrich der Kriegsflugzeuge verwendet. 1918 waren besonders in England bedeutende Mengen vorrätig, die zu den niedrigsten Preisen abgestoßen wurden.

Man übertrug die Erfahrungen beim Verspinnen der Nitrocellulose auf die hochviscose acetonlösliche Acetylcellulose. Deshalb wurde die Acetatseide, welche gegenüber der Viscoseseide besseren Griff und verbesserte Naßechtheit hat, zuerst in England technisch entwickelt. Die Fabrikation der Acetatseide fand auch in den anderen Kulturstaten bereitwillige Aufnahme. Die Großfabrikationen führten zu einem bedeutenden Bedarf an Essigsäureanhydrid, für welches in der Folge in Deutschland wesentlich verbilligte Verfahren entwickelt wurden. Ebenso wurden erfreuliche Fortschritte in der hochentwickelten Verformungstechnik der acetonlöslichen Acetylcellulose gemacht. Da es anfänglich unmöglich war, die neue Kunstseide mit den Tausenden von vorhandenen künstlichen Farbstoffen des Handels zu färben, traten an den Farbenchemiker neue Aufgaben heran, die er heute durch die vielen und sehr echten Acetatseidefarbstoff-Sortimente gelöst hat. An diesen Beispielen ist zu erkennen, daß Nachbargebiete innerhalb der organischen Chemie lediglich durch die neue Verformung hochpolymerer Kunststoffe — in diesem Falle durch Verspinnung — befriedet wurden. Ferner wurde es möglich, Folien, Röhren, Tafeln auf Basis von Acetylcellulose nach den Erfahrungen der Film- und Celluloidindustrie zu erzeugen.

Die in Gegenwart von Weichmachern beobachteten thermoplastischen Eigenschaften der Acetylcellulose führten dazu, die Erfahrungen der Spritztechnik erstmalig von den Metallen auf organische Kunststoffe zu übertragen.

Lösungen von Acetylcellulose in Aceton ermöglichen weiterhin mit oder ohne Trübung- und Färbemittel im Tauch- oder Spritzverfahren die Darstellung von Hohlkörpern, Trinkrörchen usw. (Lonzatub/Lonza). Als Formen beim Tauchverfahren nimmt man Gummihohlkörper, die zur Entfernung der außen aufgetrockneten Schichten evakuiert werden.

Gerade am Beispiel der Acetylcellulose zeigt sich, wie durch Zusammenwirkung von Ingenieur und Chemiker bei an sich bekannten organischen Kunststoffen besondere Verformungsmethoden neue Anwendungsgebiete für die Bekleidungs-, Elektro- und Haushaltungstechnik erschließen.

Aber auch bei der Weiterverarbeitung der schon seit Jahrzehnten bekannten, für die Kunstseide in großem Maßstabe aus Cellulose und Schwefelkohlenstoff dargestellten Viscose wurden durch neue Verformungsmethoden gewaltige Fortschritte gemacht. So ist es dem Ingenieur *Brandenburger* gelungen, die Viscose, welche bisher nur auf Kunstseide verarbeitet wurde, in einem neuartigen Fabrikationsprozeß

zu breiten Bahnen zu verarbeiten. In einer klug erdachten und geschickt angeordneten Apparatur, auf der sich Walzen in den verschiedenen hintereinander geschalteten Waschbädern bewegen, gelang es ihm, durchsichtige Cellulosebahnen zu erhalten, welche auf der Apparatur getrocknet und aufgerollt werden. So entstand in mühevollen Konstruktionen eine komplizierte Maschine und mit ihr die „Glashaut“, das Cellophane, welches die bekannte Verwendung als hygienisches Einwickelpapier und als Umhüllungsfolie gefunden hat.

Cellophane wird in steigendem Maße aber auch schon anderen Verbrauchswecken zugeführt, so in geflochtener Form für Hüte und Bekleidungen in der Damenmode, ferner auch für Lampenschirme und viele andere Zwecke. Bekannt ist der Ozaphan-Film auf Cellophangrundlage für das Hauskino. Bedeutung besitzt Cellophane als Träger für lichtempfindliche Schichten. Wursthäute auf Cellophangrundlage werden viel verwendet. Bekannt sind auch die Bika-Kapseln aus Viscose als Flaschenverschlüsse.

Aus derselben Viscose wird in einem eigenartigen Verformungsverfahren, bei dem Chemiker und Ingenieur Pate standen, ein wertvoller Viscoseschwamm dargestellt, der in Deutschland als Ersatz für Natur- und Gummischwamm verwendet wird.

Die pflanzliche Cellulose der Baumwolle und des Holzes wurde auch nach anderer Richtung hin chemisch abgewandelt, z. B. durch Behandeln mit Halogenalkylen. Die Methylcellulose ist überraschenderweise in Wasser löslich. Sie wird heute schon in ganz großem Maßstabe für die Klebstoff-Industrie als Glutofix, für die Textilindustrie als Appretan, zum Strecken von Seifen als Tylose und in Verbindung mit Substraten für Innenaufstriche als Glutolin verwendet. Letzteres besitzt eine vorzügliche Haftfestigkeit und geht beim Anstreichen in einen thixotropen Zustand über, wodurch eine besondere Streichfähigkeit gewährleistet ist. Als Flaschenverschluß, auf besonderer Methylcellulose aufgebaut, ist noch die Flaka-Kapsel erwähnenswert.

Äthyl- und Benzylcellulose sind im Gegensatz zu Methylcellulose in Wasser unlöslich, dagegen sehr gut löslich in organischen indifferenten Lösungsmitteln. Sie eignen sich infolge ihres sehr guten Filmbildevermögens für die Darstellung von Folien und für hochwertige Lacke in der Flugzeugindustrie und für Unterwasseranstriche. Benzylcellulose findet in der Spritztechnik für solche Gegenstände Verwendung, bei denen im Gegensatz zur Acetylcellulose besondere Anforderungen chemischer Art gestellt werden, z. B. für Akkumulatorenkästen.

In das Kapitel der chemisch-physikalischen Verformungstechnik gehört ferner die Überführung des natürlichen Kautschuklatex durch physikalische Eindampfmethoden in den hochkonzentrierten Revertex der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M.

Die Konzentrierung des natürlichen Gummilatex erfolgt aber noch auf andere Weise. Durch Zugabe besonderer wasserlöslicher Kunststoffe, welche das Gleichgewicht der natürlichen Kautschukemulsion durch Abstoßen von Wasser stören, wird die Kautschukemulsion konzentriert. Diese Aufrahmung der natürlichen Emulsion wird z. B. erreicht durch den wasserlöslichen hochpolymeren synthetischen Kunststoff Latecol. Hier treten selbstverständlich andere physikalische Gesetze in Erscheinung als beim üblichen Entrahmen der Butter aus der Kuhmilch durch mechanisches Zentrifugieren.

Mit Hilfe der konzentrierten Naturlatices sind ganz neue Möglichkeiten der Verarbeitung auf Weich- und Hartgummiwaren geschaffen worden durch die leichte Art und

Weise, in der man Füll- und Hilfsstoffe dem konzentrierten Latex einverleiben und diesen ohne organische Lösungsmittel auf Fertigprodukte verarbeiten kann. Es liegt hier ein neues Arbeitsgebiet vor, das auch für die synthetischen Latices neue Möglichkeiten eröffnet.

Besonders wertvoll sind die Halogenierungsprodukte des Naturkautschuks geworden, welche durch geeignete Chlorierung im Lösungsmittel unter den verschiedensten Bedingungen erzeugt werden. Allein die Tatsache, daß Chlorkautschuk von mehreren Fabriken erzeugt wird, ferner das große Interesse, welches das Ausland diesem Gebiete zuwendet und die umfangreiche Patentliteratur zeigen, daß hier beachtenswerte neue Stoffe vorliegen. Trotz ihres erstaunlich hohen Chlorgehaltes von über 60% zeigen sie bei sachgemäßer Aufarbeitung und Stabilisierung hohe Beständigkeit und spalten keine korrodierende Salzsäure ab.

Die neuen Produkte sind nicht mehr so hochpolymer wie der Ausgangsstoff, zeigen infolgedessen besonders gute Löslichkeit und eignen sich durch ihre Eigenschaft, chemisch widerstandsfähige Filme zu bilden, in besonderem Maße für die Lackindustrie. Handelserzeugnisse dieser neuen Lackrohstoffe sind: Pergut, Tegofan, Tornesit und Dartex.

In der weiteren Veredlung natürlich vorkommender Rohstoffe hat die Firma Albert, Biebrich, schon viel früher einen bedeutsamen Fortschritt durch die Veresterung des Kolophoniums mit Phenol-Formaldehyd-Harzen zu den weltbekannten Albertolen mit hochwertigen Kopal-eigenschaften erzielt und hier Pionierarbeit geleistet. Diese auch heute noch sehr wertvollen, veredelten Lackrohstoffe werden auch von ausländischen Firmen als Amberole und Beckacite in den Handel gebracht.

Die bekannten Esterharze aus Kolophonium und Glycerin erfuhren neuerdings in den höher als diese kondensierten KM-Harzen und gewissen Albertoltypen eine wertvolle Verbesserung.

Einen vollen Erfolg in der Auswertung einheimischer Rohstoffe brachte die Veredlung des aus der Braunkohle stammenden billigen Montanwachses durch oxydative Überführung in helle Montansäure und Veresterung mit den verschiedenartigen Alkoholen. Auf diese Weise entstehen die wertvollen I. G.-Wachsarten, die im In- und Ausland stärkste Konkurrenz für das Carnaubawachs wurden und darüber hinaus noch wertvollere Eigenschaften besitzen.

In die Veredlungsindustrie gehören auch die aus dem Petroleum gewonnenen Naphthensäuren in Form ihrer Schwermetallverbindungen. Diese Soligene sind wertvolle Trockenstoffe für Öllacke.

Damit kann das Gebiet der Naturstoffe für die Darstellung organischer Kunststoffe verlassen werden. Wir wenden uns nunmehr dem **Steinkohlenteer** als Ausgangsbasis für Kunststoffe zu, der bisher als Reservat für die kristallisierten künstlichen Farbstoffe und pharmazeutischen Produkte galt.

Nicht mehr kristallisierbare Stoffe, die sich vielfach von Teerzwischenprodukten ableiten, liegen in den wasserlöslichen Gerbstoffen, Netzmitteln und Textilhilfsmitteln vor, die aber noch nicht als hochpolymer im eigentlichen Sinne anzusprechen sind.

Die aus den Phenolen des Steinkohlenteers mit Formaldehyd gewonnenen Phenoplaste befinden sich ebenfalls außerhalb des Bereiches der sonst üblichen kristallisierten Substanzen der Steinkohlenteerabkömmlinge. Sie sind wasserunlöslich und gehören in die Klasse der hochmolekularen Kondensationsprodukte.

2. Rohstofftabelle für Kunststoffe. **Rohstoffe des Steinkohlenteers.**

Phenole und Kresole	Phenolpreßharze ➤ Öllackharze ➤ Cyclohexanon	➤ Bakelite usw. } Albertole usw. ➤ Anonharz
Anilin	➤ Anilinharz	
Naphthalin	➤ Phthalsäureanhydrid   ➤ chloriert   ➤ mit Formaldehyd kondensiert	+ Glycerin + trocknende oder nichttrocknende Öle ➤ Nibrenwachs ➤ Lackrohstoffe
Diphenyl	➤ chloriert	➤ Arochlor, Clophen.
Cumaron	Inden	Cyclopentadien

Schon im vorigen Jahrhundert wurde erkannt, daß die Bestandteile des Steinkohlenteers und die davon abgeleiteten Derivate bei chemischen Reaktionen nicht immer Endprodukte in kristallisierter Form lieferten. Häufig wurde in der Literatur geklagt, daß unerwünschte Schmieren und undefinierbare Harze im Forschungsgebiete der organischen Chemie auftraten, so z. B. im Falle der Kondensation des Phenols mit Formaldehyd im Jahre 1872 durch A. v. Bayer. Erst sehr viel später kam man zur Erkenntnis, daß es möglich wäre, sog. Kunstharze synthetisch zu erzeugen.

Man versuchte, Phenol mit Formaldehyd zu hellen Kunstharzen zu kondensieren und sie als Schellackersatzprodukte in den Handel zu bringen. Diese Hoffnung hat sich auf die Dauer nicht verwirklichen lassen, da die erhaltenen Phenol-Formaldehyd-Harze vor allem nicht lichtecht waren. Versuche, sie als Lackrohstoffe für Öllacke zu verwenden, scheiterten an der mangelhaften Löslichkeit. Die Öllöslichkeit läßt sich aber durch Einführung von Methylgruppen verwirklichen, indem Phenol durch Kresol und Formaldehyd durch Acetaldehyd ersetzt wurden. Allein sämtliche Kunstharze waren lichtunecht und erst die Veresterung der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte mit Kolophonium zu den Albertolen brachte den einstweiligen Vorteil des teilweisen Ersatzes der Naturharze durch Kunstharze mit bemerkenswerten Eigenschaften.

Wie die folgenden Ausführungen beweisen werden, entstehen durch Kondensation zweier verschiedener chemischer Stoffe meist unter Wasseraustritt hochmolekulare Körper. Im Jahre 1908 gelang es dem Belgier Baekeland, die klassische und schon vielfach studierte Reaktion der Erzeugung von Kunstharzen durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd unter Einhaltung alkalischer Reaktion abzuändern. Er erhielt als Vorstufe der Kondensation eine Masse, die durch Weiterkondensation in eine Zwischenstufe übergeht. Für diese Produkte suchte er Absatz auf dem europäischen Markt. Hier fand er kein Verständnis, und so ging er mit seiner Beobachtung nach Amerika, dem klassischen Land der Kunststoffe. Die großen Erfahrungen Amerikas auf dem Gebiete der Härtung des Naturkautschuks durch Vulkanisation mit Schwefel unter gleichzeitiger Einverleibung von Füllstoffen in vorhandenen Spezialmaschinen, wie Kalandern und Heißpressen, gaben nun die Veranlassung, den synthetischen Kunststoff von größter Bedeutung: „Bakelit“ aus der Taufe zu heben. So kam es zu der durch Patentprozesse berühmt gewordenen Verarbeitung der Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, den härtbaren Phenoplasten, die mit und ohne Füllstoffe, durch Hitze und Druck oder nur durch Hitze unter endgültiger Verformung in die Endstufe übergeführt

werden und die sich für viele Verwendungszwecke einen Weltmarkt von ungeahnter Bedeutung erobert haben, weiter erobern werden und zu immer noch netten Fabrikgründungen in der ganzen Kulturwelt auch heute noch Veranlassung geben.

Die Bakelite oder Phenoplaste der verschiedensten Art, Formgebung und Farbe sind als erste und bedeutendste Vertreter der rein synthetischen Kunststoffe anzusprechen und heute wohl jedermann bekannt. Sie enthalten in den üblichen Gegenständen, wie Schalterdosen, Telephonhörern, Unter-

sätzen usw., bis zu 50% Holzmehl und sonstiges Fasermaterial. Wenn heute der Volksempfänger zu so niedrigem Preise geliefert werden kann, dann ist dies der in Deutschland außerordentlich hochentwickelten Kunststoffindustrie — vor allem der Erzeugung von Bakelit und Phenoplasten — zu danken, die gerade in der begonnenen Rundfunkepoché weiteren Aufschwung nimmt. Als Füllstoffe für Sonderpreßzeugnisse kommen für technische Zwecke vor allem Asbest, Baumwolle, Zellstoff mit oder ohne Farbstoffe in Betracht.

Hell oder zart gefärbte, durchsichtige, mattierte oder gemaserte Phenoplaste sind von großer Bedeutung für die Schmuckindustrie geworden. Sie werden als Halbfabrikate in Form von Blöcken und Stangen oder Röhren zum Drehen, Drechseln oder Sägen geliefert. Auf der Strangpresse lassen sich Röhren oder Profile in unvergleichlicher Mannigfaltigkeit und Schönheit für Dekorationszwecke erzeugen. Stranggepreßte Röhren der Phenoplaste sind infolge Gleichrichtung der Makromoleküle besonders elastisch.

So gelingt es, um nur ein Beispiel zu nennen, Vorhangsstäbe aus Messing durch solche aus Bakelitfüllstoff zu ersetzen.

Darüber hinaus wird Schichtenmaterial erzeugt durch Zusammenkleben von Papier mit Phenoplasten in vielfach aufeinandergeschichteten Lagen unter Hitze und Druck. Das so erzeugte Hartpapier findet für geräuschlos laufende Zahnräder und für weitere neue Anwendungsbereiche immer größere technische Bedeutung. Auch Hartleinen bürgert sich für viele Zwecke in den verschiedensten Dicken als Kunststoff hoher Festigkeit ganz besonders ein. Es ist unter Hitze und Druck geschichtetes Material aus mit Phenoplasten imprägnierten Leinenbahnen.

Man geht heute schon dazu über, Autotüren und Karosserien aus besonders hochwertigen Bakelit- oder Phenoplast-Preßformlingen zu erzeugen, welche infolge ihrer hohen Elastizität und Duktilität den selbst im laufenden Band durch Pressen erzeugten Stahlblechstückchen durch erhöhte Sicherheit überlegen sind.

Die im Handel befindliche Tegofolie der Firma Goldschmidt, Essen, dient als mit Phenoplast imprägnierte Papierfolie zum Verkleben von Holz in der Sperrholzindustrie. Das Verfahren besitzt gegenüber der seitherigen Furnierholzdarstellung aus Leim- und Gelatinelösungen den Vorteil der Ersparung eines Trocknungsvorganges und der Entstehung wasserbeständiger Verbunde.

Werden mit Phenoplasten imprägnierte trockene Buchenholzfolien aufeinandergeschichtet und unter Hitze und Druck gepreßt, so entsteht ein spezifisch schweres Holz ohne Poren. Es ist z. B. als Lignifol ein sehr wertvoller Ersatz für die exotischen Edelhölzer geworden.

Webschützen, Bremsbacken, Lagerschalen, Filterrahmen und -platten und viele technische Fabrikate werden hiernach erzeugt.

Unter den Rohstoffen, welche sich im Steinkohlenteer befinden, ist das **Naphthalin** einer der in großen Mengen zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffe.

Infolge der billigen Darstellung des Phthalsäure-anhydrids aus Naphthalin durch katalytische Oxydation mittels Vanadinkatalysator im großtechnischen Maßstabe ist es in bevorzugtem Maße als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Kunststoffen geeignet. Phthalsäure-glycerinester lassen sich in einem Härtungsprozeß auf Kunststoffe verarbeiten.

Die Phthalsäureglycerinester erlangten jedoch ihre hohe Bedeutung besonders für Deutschland heute erst durch die Feststellung, daß wertvolle Lackrohstoffe erhalten werden, wenn Phthalsäureanhydrid mit Glycerin in Gegenwart von trocknenden Ölen, wie Leinöl, Holzöl oder nicht-trocknendem Ricinusöl u. a. m. kondensiert wird. Die so erzeugten Alkydäle, Duxalkyde, Alphthalate, Beckacite usw. wirken in der Anstrichtechnik stark einsparend an nach Deutschland eingeführten Ölen. Sie wurden bisher im großen Überschuß zur Verkochung von natürlichen und künstlich erzeugten Lackrohstoffen angewandt. Geringe Mengen von Ölen können aber jetzt mit in Deutschland erzeugten Komponenten angewendet werden<sup>5)</sup>.

Es ist neuerdings gelungen, die Alkydharze nicht nur in organischen Lösungsmitteln zu verarbeiten, sondern sie in Wasser zu dispergieren, so daß auch noch mit Füllstoffen haltbare Emulsionen entstehen, welche im Oberflächenschutz der Wandanstriche der Bauchemie als Membranite ausgedehnte Verwendung finden.

Von großer Bedeutung für die Kunst- und Lackrohstoff-industrie sind noch die Chlorierungsprodukte gewisser Bestandteile der Teerindustrie.

Durch Chlorieren des Naphthalins entstehen wachsartige Perchlornaphthaline. Auf diese Weise wird Nibrenwachs („Nicht brennbar“) erzeugt, das infolge seines hohen Chlorgehaltes unbrennbar und für elektrische Isolierung von Drähten zur Vermeidung von Kurzschluß besonders wertvoll ist.

Naphthalin kann auch in anderer Weise, nämlich durch geeignete Kondensation mit Formaldehyd, in ein Kunstharz übergeführt werden. Der so erzeugte Lackrohstoff besitzt besondere Vorteile für den Oberflächenschutz von aus Blech gefertigten sog. Mauserfässern, welche für den Versand von Farbstoffpasten Verwendung finden.

Durch Chlorieren von Diphenyl, welches technisch durch Dehydrieren bei dunkler Rotglut aus Benzol hergestellt wird, entsteht ein chlorhaltiges Derivat, das als Clophen bzw. Arochlor einen indifferenten Weichmacher darstellt.

Die im Steinkohlenteer vorhandenen Stoffe: Cumaron, Inden, Cyclopentadien liefern durch saure Katalysatoren die bekannten Cumaronharze. Ein hochwertiges Cumaronharz ist das TC-Harz. Es handelt sich hier erstmalig um Polymerisationsprodukte, die noch nicht zu den Hochpolymeren zählen, aber als Lackrohstoffe bereits Bedeutung erlangten.

Wichtige Kondensationsprodukte für die Kunststoff-industrie sind die sog. **Aminoplaste**. Ihre praktische Bedeutung begann durch die Harnstoffharze. Dadurch hat die folgende neue Rohstoffquelle eine überragende Bedeutung gewonnen.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu *Jordan*, „Entwicklung der Anstrichmittel“, diese Ztschr. 49, 815 [1936].

### 3. Rohstofftabelle für Kunststoffe.

#### Rohstoffe aus den 3 wichtigsten großtechnischen Hydrierungsverfahren.

##### a) Ammoniaksynthese:

[Harnstoff] Kaurit  
Pollopas  
Plastopal

##### b) Methanolsynthese:

Formaldehyd + Phenol  
Harnstoff  
Anilin Harze und Preßmassen  
Isobutylen → Polymerisate

##### c) Kohlehydrierung:

Als Quelle ungesättigter aliphatischer Verbindungen.

Im Jahre 1921/22 erfand der Österreicher *Pollak* die aus Harnstoff und Formaldehyd entstehenden Kondensationsprodukte.

Es war ein besonders glücklicher Zeitpunkt; denn es standen die beiden Rohstoffe durch die soeben großtechnisch entwickelten Hydrierungsverfahren billig zur Verfügung. Die Primärprodukte für Harnstoff und Formaldehyd sind Kohlendioxyd, Ammoniak und Methanol. Letztere beiden entstammen der Hydrierungstechnik des Stickstoffs bzw. der gerade technisch ausgearbeiteten Hydrierung des Kohlenoxyds zu Methanol. Es war ein glücklicher Umstand, daß zu gleicher Zeit das billige großtechnische Verfahren für die Darstellung von Harnstoff durch Druckumsetzung von Ammoniak mit Kohlensäure soeben aufgefunden und technisch entwickelt wurde.

Als Vorstufe der Reaktion zwischen Harnstoff und Formaldehyd entsteht der wasserlösliche Klebstoff Kaurit, der für Holzverleimungen stetig steigende Bedeutung erlangt. Die ihm zugrunde liegenden wasserlöslichen Methylolaharnstoffe haben in speziellen technischen Handelsprodukten ausgezeichnete Verwendung erlangt. Das Knitterfestmachen von Kunstseide und Leinen ist auf dieser Basis aufgebaut und ist unter dem Namen Tootal-Broadhurst-Verfahren am meisten bekanntgeworden.

Durch anders geleitete Kondensation von Harnstoff und Formaldehyd entstehen die Plastopale als wertvolle Lackrohstoffe und Schellackersatzprodukte.

Plastopal läßt sich mit Nitrocellulose für Lacklösungen ausgezeichnet kombinieren. Es veredelt die Nitrocellulose-anstriche durch Erhöhung der Lichtechnik und Elastizität ähnlich, wie dies manche der neuen Polymerisationsprodukte tun, von denen später die Rede ist. Im Zeichen der Ölknappheit in Deutschland kann daher auf die im Lande erzeugte Nitrocellulose und die neuen Kunsthärze mit besonderem Vorteil als Lackrohstoff-Kombinationen zurückgegriffen werden. Plastopal ist vor allem berufen, Schellack in der Lackindustrie zu ersetzen.

Von besonderer Bedeutung sind die wasserlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, welche auf gebleichtem Holzzellstoff harzartig niedergeschlagen werden. Nach verschiedenen und speziellen Aufarbeitungsmethoden gelangt man hier zu weißen oder zartgefärbten Preßpulvern. Sie gehören in die Gruppe der Aminoplaste, welche ähnlich wie die Phenoplaste nach dem Hitzepreßverfahren in den bereits vorhandenen Maschinen auf helle oder zart gefärbte, in dünnen Schichten durchscheinende und lichte Gegenstände verarbeitet werden. Durch die Pollopaspulver und deren Formgebungen erfuhr das Gebiet der Kunststoffe eine ungemein wertvolle Bereicherung. Pollopas kommt, geformt in Teller, Tassen, Knöpfe, Radiokästen und viele andere Gebrauchsgegenstände, in den Handel.

Die Kunststoffpreßmassen vom Phenol- bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Typus liegen heute schon im starken Wett-

bewerb mit den Sparmetallen. Deshalb lohnt hier eine historische Betrachtung. Der erste plastisch formbare und bei hoher Temperatur zu einheitlicher Masse sinterbare „Kunststoff“ des täglichen Gebrauches ist das anorganische, von Böttger aus weißem Kaolin zu Beginn des 18. Jahrhunderts dargestellte weiße Hartporzellan mit muscheligem Bruch. Dies hat in der Folge die noch im 19. Jahrhundert im Gebrauch befindlichen Zinnsteller verdrängt. Böttgers große Erfahrung, das ehrwürdige Gebrauchsporzellan, erfährt nun durch form- und fließbare organische Stoffe nebst Füllstoffen der nicht so zu Bruch neigenden Preßpulver, vor allem infolge der schnellen Arbeitsmethodik der neuen Maschinen, bereits eine gewisse Konkurrenz in Tassen und Untersätzen u. a. m. Selbst gläserne Trinkbecher werden durch Kunststoffbecher ersetzt.

Hartpapier auf Harnstoffbasis hat gegenüber dem Phenolhartpapier den Vorteil der Kriechstromfestigkeit, was für die elektrotechnische Industrie von besonderer Bedeutung ist.

Auch aus Anilin und Formaldehyd lassen sich Kondensationsprodukte darstellen, welche sich mit Füllstoffen zu härtbaren Aminoplasten aller Art verarbeiten lassen und Kriechstromfestigkeit zeigen.

Nunmehr kommen wir zu der modernen Chemie der durch Polymerisation erzeugten synthetischen Kunststoffe, welche ihren Ausgang zunächst vom Acetylen als Rohstoffquelle nahm<sup>6)</sup>.

#### 4. Rohstofftabelle für Kunststoffe. Acetylen (aus Carbid bzw. Methan) als Ausgangsmaterial

##### Acetylen

+ Wasser	→ Acetaldehyd	→ Wackerschellack
+ organische Säuren	→ Vinylester	→ Vinnapase, Mowilithe
+ Halogenwasserstoff	Vinylacetat	Vinylchloracetat
	Vinylchlorid	→ Igelite, Vinylite
+ Alkohole	→ Vinylalkyläther	
+ Mercaptane	→ Vinylthioäther	
<i>Äthylenpolycarbonsäuren, z. B.:</i>		
Maleinsäureanhydrid und Derivate	→	Alkydharze
Aceton	● Methacrylnitril	Mischpolymerisate
	→ in sich polymerisiert	→ Methacrylsäureester
+ Acetylen	→ Vinylacetylen + H <sub>2</sub>	→ Cupren
	→ + H <sub>2</sub> O	→ Butadien
	→ + HCl	→ Vinylmethylketon
	→ Divinylacetylen	→ Chlorbutadien

Aus der Literatur war der Polymerisationsvorgang ungesättigter Verbindungen schon vor etwa 100 Jahren bekannt, z. B. durch Licht- und Wärmepolymerisation beim Styrol, Vinylchlorid, Acrolein und vielen anderen Substanzen. Mit derartigen Produkten wußte man jedoch in früheren Zeiten nichts anzufangen.

Eine neue Epoche in der Chemie der Hochpolymeren und synthetischen Kunststoffe wurde durch die chemische Fabrik Griesheim-Elektron eingeleitet. Hier gelang es Dr. Klatte kurz vor dem Weltkrieg, anorganische und organische Säuren an Acetylen in Gegenwart von Quecksilber zu Vinylestern anzulagern. Er addierte Salzsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Benzoesäure an Acetylen und gelangte zu den nach genialen technischen Verfahren dargestellten Produkten des Vinylchlorids und der noch unbekannten organischen Vinylester. Ferner entdeckte

er, daß diese meist neuen Olefine in Gegenwart von Superoxyden oder ähnlichen aktivierenden Substanzen sehr reaktionsfähig sind. Unter diesen Voraussetzungen entstehen beim Erwärmen oder im Sonnenlicht in exothermer Reaktion neue hochviscose harzartige Stoffe als meist glasklare hochpolymere Kolloide. Damit wurde der Anstoß für eine ganz moderne Richtung der Kunststoffe gegeben. Diesen kann nach unseren heutigen Erfahrungen durch die neuen technischen Kunststoffe der Mowilithe, Vinnapase, Igelite, Vinylite usw.<sup>7)</sup> eine bedeutende Zukunft vorausgesagt werden.

Die Kondensation des Acetylens mit sich selbst führt zu dem bekannten korkähnlichen Cupren, dessen Darstellung in der Fabrik Lonza noch keinen größeren Umfang angenommen hat, weil ein größeres Anwendungsgebiet hierfür noch nicht gefunden wurde.

Es ist ein Verdienst amerikanischer Forscher, die niedrigpolymeren Produkte des Acetylens aufgefunden zu haben. Durch Aneinanderlagerung von zwei Molekülen Acetylen entsteht Vinylacetylen, das durch Hydrierung in Butadien, durch Wasseranlagerung in Vinylmethylketon, durch Salzsäureanlagerung in  $\beta$ -Chlorbutadien und durch weitere Addition von Acetylen in Divinylacetylen übergeführt wird. Die Vinylacetylene sind außerdem meist sehr aktive Substanzen, da sie leicht Sauerstoff aufnehmen und dann zu gefährlichen Sprengstoffen werden, welche bereits bei geringstem Stoß oder Schlag, ja sogar durch leichtes Kratzen in heftigster Weise explodieren.

Von der Konstitution der aus den Klatteschen Oleinen durch Polymerisation darstellbaren Kunststoffe hatte man sich im Anfang ihrer Bearbeitung noch keinen Begriff machen können. Die wissenschaftliche Erforschung derartiger kolloider Substanzen ist daher hoch bedeutsam.

Die durch Bestimmung der Endgruppen in Polyoxymethylenen erbrachte Erkenntnis des fadenförmigen, molekularen Baues veranlaßte Staudinger, die in einer Kettenreaktion erzeugten Klatteschen kolloiden organischen Stoffen der Vinylreihe zu studieren. Staudingers weitere Forschungen auf dem Gebiete der Naturstoffe — der Cellulose und des Kautschuks — lieferten uns wertvolle Bausteine zu den Grundanschauungen, die wir heute über Aufbau und Synthese der Kunststoffe haben<sup>7)</sup>.

Wir haben es im Gebiete der Hochpolymeren bzw. der Makromoleküle mit Kondensations- und Polymerisationsreaktionen zu tun. In beiden Fällen handelt es sich um exotherme Kettenreaktionen. Bei den Kondensationsprodukten treten i. allg. 2 verschiedene Komponenten zunächst in Primärreaktion durch Bildung eines Zwischenproduktes zusammen, z. B. bei Phenol-Formaldehyd zu Oxybenzylalkoholen, bei Harnstoff-Formaldehyd zu Methyolharnstoffen u. a. m. Diese Zwischenprodukte sind befähigt, sich in vielfachen Aneinanderlagerungen unter Wasserabstritt in Kettenreaktionen zu vereinigen, wobei unter Nichtbeachtung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen unkontrollierbare Reaktionen, unzulässige Temperatursteigerungen und Verfärbungen auftreten können.

<sup>6)</sup> Vgl. hierzu auch Nicodemus, „Entwicklung der Acetylenchemie“, diese Ztschr. 49, 787 [1936].

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu Staudinger, „Über die makromolekulare Chemie“, diese Ztschr. 49, 801 [1936].

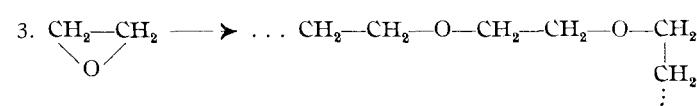
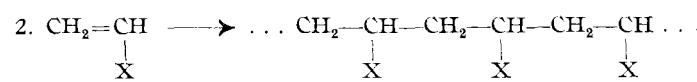
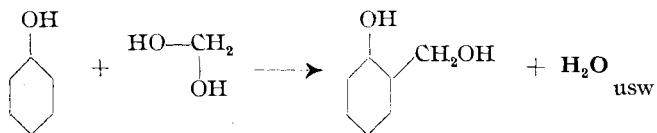
Ein Beispiel hierfür ist auch die Kondensation des aus Acetylen durch Anlagerung von Wasser in Gegenwart von Quecksilber entstehenden Acetaldehyds bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Katalysatoren. Wird hierbei nicht besonders vorsichtig gearbeitet, dann entstehen über Aldolisierungsreaktionen sehr dunkel gefärbte Harze, die schon längst bekannt waren und mit denen nichts anzufangen war. Es ist ein Verdienst der Firma Wacker & Co., München, bei der Verharzung des Acetaldehyds und der Isolierung des entstandenen Kolloids die Bedingungen so sorgfältig ermittelt zu haben, daß ein wertvolles Kunstharsz, der sog. Wackerschellack, entsteht, der auch in der bekannten Blättchenform des Naturschellacks in den Handel kommt.

Die in Kettenreaktion durch Kondensation entstehenden Hochmolekularen können reaktionskinetisch gesteuert werden, und zwar ist es möglich, Zwischenstufen abzufangen, welche sich als sehr wertvoll für die Technik der Verarbeitung herausgestellt haben. Das Abfangen dieser Zwischenstufen wird dadurch erleichtert, daß bei den Kondensationsprozessen meist Wasser austritt, das die starke exotherme Reaktion puffert.

Bei der Polymerisation der Olefine, wie sie in der Rohstofftabelle 4 angegeben sind, treten in diesem Sinne keine sog. Zwischenprodukte auf. So kann es kommen, daß bei der Polymerisation größerer Mengen von Olefinen die exotherme Kettenreaktion zu lebhaft erfolgt. Die Bildung der ohne Zwischenphase erzeugten Endstufe der Hochpolymeren entbindet dann solche Energien, daß die Monomeren von selbst zum Sieden kommen und hochviscose Massen aus den Reaktionsgefäßen heraussprudeln bzw. das Gefäß zerstören. Bei Kondensationsreaktionen, die meist unter Wasseraustritt erfolgen, kann dies nie eintreten. Der Unterschied zwischen Kondensation und Polymerisation wird dadurch besonders leicht verständlich.

Folgende 3 Formelsysteme sollen erläutern, weshalb die Kondensation zu 1 unter Wasseraustritt und Fassung von Primärprodukten sehr viel leichter lenkbar ist als die spontane Kettenreaktion zu 2 und 3.

1. Kondensation zweier verschiedener Moleküle unter Wasseraustritt:



Bei der Polymerisation zu wertvollen hochpolymeren Kolloiden ist es erforderlich, von reinsten Produkten auszugehen und den Polymerisationsverlauf durch bestimmte Maßnahmen zu regeln. Wird dies nicht beachtet, dann treten Polymerisationen entweder überhaupt nicht ein, oder sie verlaufen zu spontan oder gar explosionsartig. Wir wissen, daß schon bei 2 g Substanz Versuche z. B. nach Formel 3 aus Äthylenoxyd im Schießofen zu solchen Detonationen führten, daß eiserne Umhüllungen wie bei einer Granate zerfetzt wurden. Trotz schwerster Rückschläge haben wir die Technik der Polymerisationen kennen und meistern gelernt.

Die Aktivatoren müssen in stets derselben Konzentration und Reinheit angewendet werden, wenn ein gleichmäßiger

Polymerisationsgrad erhalten werden soll. Zur Darstellung der Hochpolymeren können auch sog. Regler verwendet werden. Dadurch ist man imstande, von ein und demselben Ausgangsmaterial eine Anzahl von Typen zu erzeugen. Abgesehen von der Polymerisation der Monomeren für sich kann diese auch in Gegenwart organischer Lösungsmittel oder in Emulsion durchgeführt werden. Durch diese Variationen können die Eigenschaften der neu dargestellten Hochpolymeren in solchem Maße beeinflußt werden, daß durch die veränderten physikalischen Eigenschaften stets neue Anwendungsgebiete erschlossen werden.

Die Chemie der Vinylester, der Anlagerungsprodukte von Säuren an Acetylen, hat eine erhebliche Erweiterung erfahren. Es gelang zunächst, das Polyvinylacetat durch besonderen Ausbau der Polymerisationstechnik in allen möglichen Abarten herzustellen. So werden heute Produkte vom niedrigsten bis zum höchsten Polymerisationsgrad erzeugt. Jede Polymerisationsstufe, die einem bestimmten Handelstyp entspricht, hat stets dieselben Eigenschaften und zeigt in den einzelnen Prüfungen weitgehend gleichbleibende Löslichkeit und Viscosität.

Durch die Art der Polymerisation können die neuen Kunststoffe in verschiedener Form hergestellt werden. Neben maschinell zerkleinerter Form kennen wir die Pulver-, Perl-, sowie die Platten- und Blockform, ferner Lösungen und Emulsionen.

Wenn der Polymerisationsprozeß nicht sehr gleichmäßig durchgeführt wird, können wohl auch Produkte entstehen, die sich von einem typgemäßen Handelsprodukt äußerlich nicht unterscheiden. In der Lösung zeigen sich jedoch gequollene oder ungelöste Teile, die derartige Produkte vielfach wertlos machen. Die Polyvinylacetate kommen als Mowilithe, Vinnapase, Gelvar usw. in den Handel. Sie werden immer weiteren Anwendungsgebieten in der Lackindustrie, entweder allein oder in Verbindung mit Nitrocellulosen, Chlorkautschuk oder sonstigen künstlichen bzw. natürlichen Lackrohstoffen zugeführt. Infolge ihrer hohen Lichtechnik und glasklaren Farbe eignen sich die künstlichen Hochpolymeren auch für die Darstellung von Sicherheitsglas (Pekaglas), wobei auch die Verformungstechnik neuerdings eine große Rolle spielt.

Die vielseitige Forschung im Gebiete der organischen Chemie stellt immer neue ungesättigte Verbindungen zur Verfügung.

Das wissenschaftliche Studium der Polymerisationschemie zeigt ein weiteres interessantes Ergebnis. Bei der Bildung der Hochpolymeren aus den Monomeren wurde erkannt, daß der kettenförmige Aufbau nicht nur auf das Aneinanderreihen gleichartiger Olefine beschränkt bleibt, sondern daß sich an dem Aufbau eines Makromoleküls verschiedenartige Olefine z. B. alternierend beteiligen können.

Solche Mischpolymerate bezeichnet man auch mit dem Namen „Heteropolymere“. Bei den Mischpolymeraten treten nicht etwa die Eigenschaften auf, welche sich aus einem Gemisch von Polymeraten der beiden Komponenten ergeben würden. Es liegen vielmehr neue einheitliche Stoffe mit spezifischen und nicht erwarteten Eigenschaften vor, wie man sie z. B. bei Mischkristallen aktiver pharmazeutischer Präparate beobachtete, wo man eine Akkumulierung der Eigenschaften beider Mischkomponenten feststellte. Die Erfahrungen bei der Mischpolymerisation mehrerer ungleicher monomerer Vinylkörper haben ferner gezeigt, daß man aus der Polymerisationsfähigkeit des einzelnen Monomeren gar keine Schlüsse auf den Polymerisationsverlauf ziehen kann. So ist es z. B. möglich, eine an sich nicht polymerisierfähige Komponente mit einer anderen

zu einem Makromolekül zu vereinigen. Typische monomere Vertreter, welche sich allein nicht polymerisieren lassen, sind die Crotonsäure, Maleinsäure bzw. ihre Derivate.

Durch unsere neue Chemie sind wir auf der Spur von Kolloiden und hochpolymeren Stoffen, welche die Natur nicht erzeugt. In vielen Fällen haben sie aber schon Ähnlichkeit mit den durch den Lebensvorgang im pflanzlichen und tierischen Organismus auf bisher noch unbekannte Weise entstandenen Kolloiden, deren Größe und Umfang uns aber schon sehr geläufig geworden ist. Wir haben es heute in der Hand, aus einem Olefin eine Vielheit von Makromolekülen mit den verschiedensten Eigenschaften und Anwendungszwecken darzustellen. Monomere können in größter Mannigfaltigkeit erzeugt und nach vielen Methoden polymerisiert werden. Durch Mischpolymerisation können weitere Vielfältigkeiten für neue Kunststoffe in die Wege geleitet werden. Allerdings muß den Optimisten gesagt werden, daß hier eine jahrzehntelange Forschung und Entwicklung angeschnitten wurde, die erst langsam zum Erfolge heranreift, wie wir sie in der Entwicklungs geschichte der Teerfarbenindustrie bereits kennen.

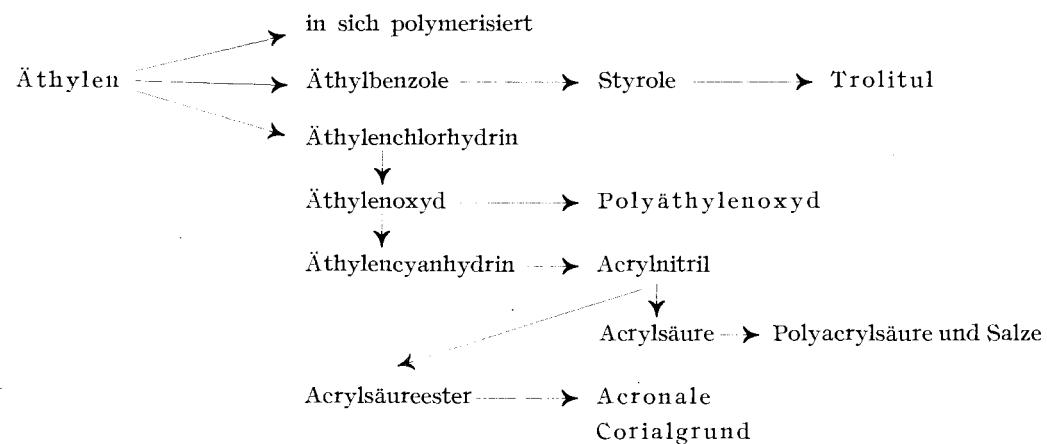
Nicht nur Erschließung neuer Rohstoffquellen, neuer Verfahren, Verbilligung der alten, Ermittlung der physikalischen Eigenschaften und Gütekriterien, sondern vor allem neue technische Verfahren und Maschinen in der Anwendung seitens des Ingenieurs verhelfen dem Chemiker zum Erfolg.

Sehr interessante Verbindungen sind die erstmalig von der Firma A. Wacker, München, aus den Polyvinylacetaten durch Verseifen dargestellten Polyvinylalkohole, welche infolge ihrer Wasserlöslichkeit bereits Anwendung zum Schlichten von Kunstseide gefunden haben. Polyvinylalkohol läßt sich für die Darstellung von hochelastischen, treibstofffesten Schläuchen verarbeiten, die z. B. als KB-Schlauch in den Handel kommen.

Durch Kondensation der Polyvinylalkohole mit Aldehyden und Ketonen, entstehen acetalähnliche Produkte. Ihre Eigenschaften können weitestgehend variiert werden, je nach der Verwendung des Aldehyds bzw. Ketons. Auch diese Produkte sind interessant für die Lackindustrie, für Schichtenglas und für manche Anwendungsbereiche, die sich noch nicht ganz klar abheben. Hierher gehört zunächst das Piloform.

Technisch wichtig ist das Vinylchlorid, entstanden durch Addition von Salzsäure an Acetylen. Da Vinylchlorid bei  $-15^{\circ}$  siedet, benötigt man für die Polymerisation für sich oder in Mischung mit anderen Olefinen besondere Apparaturen. Auf Basis von Vinylchlorid sind heute bereits mehrere Kunststoffe als Igelite im Handel. In Amerika sind auf gleicher Basis ähnliche Produkte entwickelt worden, z. B. dient ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid und Vinylacetat als Vinylit 80 für das Auslackieren der jetzt gebräuchlichen Bierkanister. Die erwähnten Igelite haben für Kabelisolierungen, Röntgenfilme und Folien, Tonaufnahmeplatten von besonderer Güte und ganz allgemein als thermoplastische Massen für nicht riechende und schwer brennbare celluloidähnliche Produkte ganz neuer Art bereits Interesse gefunden.

## 5. Rohstofftabelle für Kunststoffe. Äthylen als Ausgangsmaterial für Polymerisate.



### Propylen und höhere Olefine für Polymerisate.

Welch komplizierter Wege sich die Kunststoffchemie bei der Darstellung der Monomeren bedient, ist insbes. ersichtlich an dem Beispiel des **Acrylsäureesters**. Seine Bildungsweise erfolgt durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Äthylen zu Äthylenchlorhydrin, Abspaltung von Salzsäure zu Äthylenoxyd, Anlagerung von Blausäure zu Äthylencyanhydrin, Abspaltung von Wasser zu Acrylnitril, Verseifen zu Acrylsäure und Veresterung zu Acrylsäureester. Die Polyacrylsäureester — für deren Erschließung die Firma Röhm & Haas auf Grund beharrlicher Forschung des Firmenleiters Dr. Otto Röhm besonders zu erwähnen ist — haben u. a. große Bedeutung gewonnen für L.u- und Si-Glas. Hierfür hat vorgenannte Firma das Plexigum eingeführt, das auch in der Lackindustrie Verwendung findet und als Klebstoff geschätzt ist. Es ist eine Lösung von Polyacrylsäureestern in organischen Lösungsmitteln.

Durch Polymerisation von Acrylsäureestern in Emulsion entstehen neue Hilfsstoffe für die Kunstleder- und Lederindustrie zur Erzeugung wertvoller Oberflächenschichten der Narbenseiten. Derartige Emulsionen sind bekanntgeworden unter dem Namen „Corialgrund“.

Durch Polymerisation der Acrylsäure bilden sich wasserlösliche hochpolymere Substanzen, die mancherlei Anwendungsbereichen zugeführt werden konnten.

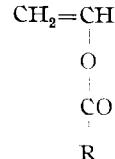
Das aus Aceton durch Blausäureanlagerung und Wasserabspaltung erhaltene Methacrylnitril und der daraus gewonnene Methacrylsäureester der Firma Röhm & Haas A.-G., Darmstadt, ist ein wertvolles monomeres Ausgangsmaterial. Die Polymerisate sind infolge klarer Durchsicht und Lichtechtheit als organisches Glas „Plexiglas“<sup>8)</sup> besonders geeignet.

Die Anlagerung von Äthylen an Benzol ergibt das Äthylbenzol, aus welchem durch Dehydrierung Styrol gewonnen wird. Durch Polymerisation entsteht hieraus ein glasklarer Kunststoff, das Trolitul. Noch viel ausgeprägter als Acetylcellulose zeigt das Polystyrol die wertvolle Eigenschaft, sich zu komplizierten Gebilden verspritzen zu lassen. Infolge seiner unerreichten elektrischen Isolierfähigkeit eignet sich Polystyrol in besonderem Maße für die Hochfrequenztechnik, z. B. Radioindustrie. Durch seine Farblosigkeit, billige Verarbeitungsmöglichkeit und sehr gute Anfärbarkeit hat Trolitul bereits eine bedeutsame Anwendung für Gebrauchsartikel gefunden, z. B. in der Knopfindustrie, für Tubenverschraubungen, Füllfederhalter, ferner für Akkumulatorenkästen u. a. m. Interessant ist, daß durch neue Verformung auch die physikalischen Eigen-

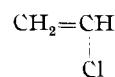
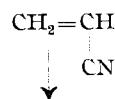
<sup>8)</sup> Vgl. Röhm, „Organisches Glas“, Chem. Fabrik 9, 529 [1936].

## Polymerisationsfähige Verbindungen.

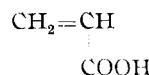
Vinylester:

Mowilithe  
Vinnapase

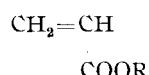
Vinylchlorid:

—CH<sub>2</sub>—CH—  
Cl Igelite  
VinyliteVinylcyanid:  
(Acrylnitril)

für Polymerisationsprodukte

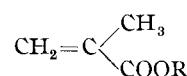
Vinylcarbonsäure:  
(Acrylsäure)

für polymere Carbonsäuren

Vinylcarbonsäureester:  
(Acrylsäureester)

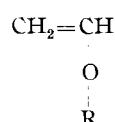
Polyacrylsäureester

Methacrylsäureester:

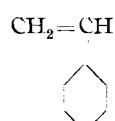


Polymethacrylsäureester

Vinyläther:



für Polymerisationsprodukte

Vinylbenzol:  
(Styrol)

Polystyrol

Divinyl:  
(Butadien)—CH<sub>2</sub>—CH=CH—CH<sub>2</sub>—  
synth. Kautschuk

schaften des Polystyrols so beeinflußt werden können, daß aus dem spröden Polystyrol elastische Folien und Fäden im Zieh- und Streckprozeß erhalten werden können.

Ein neues Polymerisationsprodukt ist das Luvican. Dieses läßt sich in ähnlicher Weise wie Polystyrol verspritzen, zeigt aber gegenüber diesem eine erheblich gesteigerte Wärmebeständigkeit. Das Produkt kam vor kurzem in den Handel und hat bereits, besonders in der Radioindustrie, großes Interesse gefunden.

Das durch die Kohlenoxydhydratisierung gewonnene Methanol wird im großen Maßstab zu Formaldehyd verarbeitet, der für die Phenol- und Aminoplaste von ganz besonderer Bedeutung wurde, weil er billig dargestellt werden kann, neuerdings sogar durch direkte Oxydation von Methan. Der bei der Methanol-Synthese erhaltene Isobutylalkohol läßt sich leicht in Isobutylethen überführen, das gut polymerisierbar ist.

[A. 148.]

## Zur Untersuchung von Lösungszuständen hochpolymerer Naturstoffe.

Von Dr. M. ULLMANN, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung K. Heß, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 49. Hauptversammlung des V. D. Ch.

in München am 10. Juli 1936.

(Eingeg. 10. Juli 1936.)

Wichtige Einblicke in die Konstitution und den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe gewährt die Untersuchung ihrer Lösungen. In erster Linie interessiert die Teilchengröße bzw. das Molekulargewicht des gelösten Stoffes. Methoden, die sich bei der Bestimmung von Molekulargewichten niedermolekularer Stoffe bewährt haben, sind im Falle der hochpolymeren Naturstoffe nur bedingt anwendbar. Unübersichtliche Lösungszustände lassen häufig keine sichere Entscheidung zu, ob die für die Anwendung einer bestimmten Methode der Teilchengrößen-Bestimmung notwendigen Voraussetzungen erfüllt sind. Wohl lassen sich bei größeren Verdünnungen übersichtlichere Lösungsverhältnisse erwarten, hier wachsen aber naturgemäß die experimentellen Schwierigkeiten.

Es gelang im Institut von Prof. Heß eine Methode der isothermen Destillation so weit auszubauen, daß sich in der Untersuchung von Lösungszuständen hochpolymerer Naturstoffe ein grundlegender Fortschritt erzielen ließ. Die Methode der isothermen Destillation unter Verwendung einer porösen Platte, durch die sich eine zwischen der zu untersuchenden Lösung und dem reinen Lösungsmittel vorliegende Dampfspannungsdifferenz meßbar gestalten läßt, bietet weitgehende Untersuchungsmöglichkeiten. In Abb. 1 ist das Schema der Versuchsanordnung wiedergegeben; der Destillationsvorgang wird bei a kathetometrisch verfolgt, nachdem ein bestimmter Zug (negativer Druck) a-b auf das unter der porösen Platte befindliche reine Lösungsmittel eingestellt ist. Aus dem bestimmten osmo-

tischen Druck der Lösung wird mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung das Molekulargewicht des gelösten Stoffes errechnet. Die ausgearbeitete Methode hat sich als frei von methodischen Fehlerquellen erwiesen und ist empfindlich genug, um auch sehr verdünnte Lösungen der Messung zugänglich zu machen. Grundsätzlich ist die Versuchsanordnung von der Wahl des Lösungsmittels unabhängig, das Lösungsmittel muß nur einheitlich destillieren.

Es wurden Lösungen einer großen Zahl von konstitutiv bekannten und unbekannten Substanzen in Wasser, Eisessig und Aceton bei 20° untersucht. Im besonderen ist das neue Verfahren mit anderen Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, vor allem mit der Membranmethode verglichen worden. Wie aus Tabelle 1 zu ersiehen ist, führt bei Lösungen von Cellit (technische Acetylcellulose) in Aceton die Methode der isothermen Destillation und die Membranmethode zu entsprechenden Ergebnissen. Dasselbe gilt für höher konzentrierte Lösungen von Cellit in Eisessig, wenn auch bei diesen Lösungen die Methode der isothermen Destillation unsicher wird (osmotischer Druck etwa 1 mm Hg)<sup>1)</sup>. Bei größerer Verdünnung läßt die Methode der isothermen Destillation einen stufenweisen Zerfall größerer Moleküleinheiten in kleinere erkennen, während die Membranmethode versagt. Es treten Störungen auf, die sich in der Einstellkurve des osmotischen Druckes charakteristisch äußern. Während im Normalfalle

<sup>1)</sup> Durch entsprechende Änderung der Apparatur werden sich aber auch diese Lösungen messen lassen.