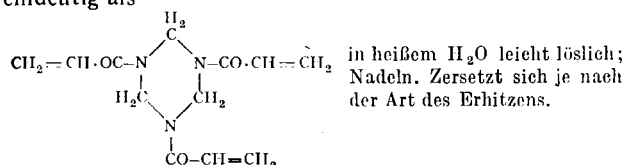
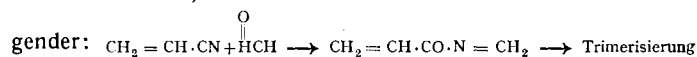


Da man aus den nunmehr leicht zugänglichen Chlor-hydrozimsäuren bequem HCl abspalten kann, ist somit eine neue interessante Zimtsäure-Synthese aufgefunden worden.

Bei dem Versuch, in bekannter Weise Formaldehyd an die Doppelbindung des Acn anzulagern, entstand beim Erhitzen von Acrylnitril mit Paraformaldehyd in Essigsäureanhydrid + etwas Schwefelsäure bei etwa 60–100° ein Produkt, das überraschenderweise eindeutig als



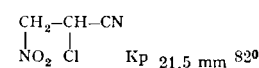
erkannt wurde²⁵⁷). Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender:



Es stellte sich heraus, daß alle Nitrile diese Reaktion eingehen. Diese neue trifunktionelle Acrylsäure-Verbindung ist für Polymerisationszwecke besonders interessant, da sie zu starken Vernetzungen führt. Im übrigen addiert sie in wäßriger Lösung spielend Ammoniak-Basen, Schwefelwasserstoff (d. h. sie gibt alle

²⁵⁷) R. Wegler u. A. Ballauf (I. G. Leverkusen, DRP.-Anm. J 71855 v. März 1942; Chem. Ber. 81, 527 [1948]; M. A. Gradsten u. M. W. Pollock, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3079 [1948].

Additionsreaktionen des Acn und führt dabei mit diesen bifunktionellen Verbindungen zu höchst molekularen völlig vernetzten Stoffen²⁵⁸). Da Nitrylchlorid praktisch an alle Doppelbindungen anlagert, gelingt diese Addition selbstverständlich auch an Acn^{258a}). Es entsteht



Die oben beschriebenen Additionsreaktionen des Acn lassen sich zum größten Teil auch auf die Acrylsäure und ihre funktionellen Derivate übertragen, wenngleich diese schon schwerer als Acn reagieren.

Auch andere stark aktivierte Doppelbindungen, wie im Vinylmethylketon²⁵⁹), Maleinsäure-Abkömmlinge, reagieren vielfach analog. Die α- oder β-substituierten Acrylnitrile, wie z. B. α-Chlor²⁶⁰), α-Methyl-, α-Acetoxy²⁶¹), α-Dimethylamino-acrylnitril²⁶²), Allylcyanid und Crotonsäurenitril geben nur noch in wenigen Fällen dem Acn analoge Addukte.

Eingeg. am 20. Februar 1949 [A 196].

²⁵⁸) DRP.-Anm. J 71988 v. Nov. 1942, I. G. Leverkusen (R. Wegler u. O. Bayer).

^{258a}) H. Brintzinger u. K. Pfannstiel, Z. anorg. Chem. 255, 325 [1948].

²⁵⁹) A. Treibs, diese Ztschr. 60, 289 [1948].

²⁶⁰) Versuche Dr. P. Kurtz, I. G. Leverkusen (mit HCN).

²⁶¹) I. G. Höchst, DRP. 736504 v. Nov. 1938 (aus Keten + HCN). Am. P. 2395930 v. Febr. 1944 (Carbid Carbon Chem.).

²⁶²) DRP.-Anm. J 60426 v. Febr. 1938 (I. G. Höchst); DRP. 732620 v. Mai 1939 (I. G. Höchst).

Die Polyacrylnitril-Faser

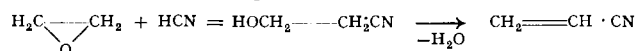
Von Dr. H. REIN, Augsburg*)

Die in USA als „Orlon“ angekündigte Polyacrylnitril-Faser wurde in Deutschland entwickelt. Ihre vorzüglichen Eigenschaften werden sie, bei einer normalen wirtschaftlichen Entwicklung, zu einer der wichtigsten Kunstfasern machen.

Wie bereits mitgeteilt¹), sind die jüngst in den USA angekündigten neuen Fasern auf Polyacrylnitril-Basis²), denen in verschiedener Hinsicht überlegene Eigenschaften gegenüber Nylon zukommen sollen, und die deshalb offensichtlich in Anlehnung an diesen in der ganzen Welt bekannt gewordenen Begriff den Handelsnamen „Orlon“ erhalten haben, hier bereits 1940–1943 entwickelt. Aus den inzwischen zugänglich gewordenen amerikanischen Patenten³) geht hervor, daß die früheste amerikanische Teilmeldung am 17. 6. 1942 erfolgte, das Gros der Anmeldungen sogar erst vom 23. 6. 1943 und 4. 11. 1944 datiert. Zu diesem Zeitpunkt waren nicht nur alle deutschen Anmeldungen eingereicht, sondern bereits auch einzelne französische und belgische Patente erteilt worden⁴). Es erhebt sich die Frage inwieweit die den amerikanischen Anmeldern erst 1946 und später in den USA, England und Frankreich erteilten Patente unter der Londoner Deklaration überhaupt ein gültiges Recht darstellen.

Nachdem nunmehr auch die Unterlagen über die seinerzeitigen Entwicklungsarbeiten wenigstens zum Teil wieder gesammelt bzw. rekonstruiert werden konnten, sollen Entwicklungsgeschichte, hauptsächlichste Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten dieser Polyacrylnitril-Fasern⁵) bekanntgegeben werden, soweit dies im Hinblick auf die augenblickliche Patentlage zweckmäßig erscheint.

Obwohl Polyacrylnitril bereits seit rund 25 Jahren bekannt⁶) und eins der wenigen Vinyl-Polymerisate mit hohem Erweichungspunkt ist, wurde es für sich allein bisher nicht verwendet, da es an geeigneten Verformungsverfahren fehlte. Nur das Mischpolymerisat aus Butadien-Acrylnitril hatte als Perbunan technische Bedeutung erlangt und aus diesem Grunde war das monomere Acrylnitril schon lange ein organisches Großprodukt, das aus Äthylenoxyd hergestellt wurde:



Der hohe Erweichungspunkt, die weitgehende Unempfindlichkeit gegen Lösungsmittel und chemische Einflüsse zusammen mit dem wirtschaftlichen Gesichtspunkt, daß das verhältnismäßig billig einsethende Monomere bereits in Fabrikation war,

*) Die beschriebenen Entwicklungsarbeiten wurden in dem bis 1945 unter Leitung des Verfassers stehenden Pe Ce-Betrieb der I. G. Farbenindustrie A. G. Kunstseidenfabrik Wolfen, durchgeführt. Der Bericht faßt den größten Teil der hier bereits Ende 1943 gewonnenen Erkenntnisse auf diesem Gebiet zusammen, ist aber in verschiedenen Punkten unvollständig, weil die Originalunterlagen aus zeitbedingten Gründen nicht mehr vollständig greifbar sind.

¹) Diese Ztschr. 60, 159–161 [1948].

²) J. V. Sherman, Textile World 97, Nr. 3, 101 und 215 [1947].

³) du Pont, US-Patente 2404713–728.

⁴) F. P. 883763, 883764, 893461, 905038/39 u. a.

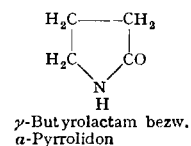
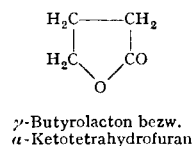
⁵) Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf Fasern aus reinem Polyacrylnitril oder Mischpolymerisaten mit mindestens 85% Acrylnitril, nicht aber auf Vinyon N, welches ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid-Acrylnitril 60:40 ist und aus Acetonlösung versponnen wird.

⁶) DRP. 580351 v. 26. 7. 1929; DRP. 654989 v. 18. 2. 1930 u. a. I. G. Farben.

ließen das Polyacrylnitril von jeher zur Herstellung von Fasern interessant erscheinen. Bis 1939 führten aber alle unternommenen Versuche zu keinem technisch und wirtschaftlich befriedigenden Ergebnis⁷). Erst die Erkenntnis, daß genau wie bei Nylon die alten Spinnverfahren zu verlassen und neue Wege einzuschlagen wären, brachte die endgültige Lösung.

Erfahrungen mit den verschiedensten Polyvinylchloriden und anderen Polymerisaten hatten gezeigt, daß das Lösevermögen von Äthern und Ketonen durch Ringschluß ganz erheblich gesteigert werden kann. Hierbei ist der Hetero-Fünfring besonders ausgezeichnet, weil er im allgem. die analogen Sechsering-Verbindungen im Lösevermögen übertrifft und dabei zugleich wasserlöslich zu sein pflegt. Solche Lösungsmittel sind also nicht nur für das Trocken-, sondern auch für das Naßspinnen verwendbar. Besonders markante Beispiele sind das Tetrahydrofuran sowie das Cyclopentanon, die beide ihre aliphatischen Gegenstücke Diäthyläther und Diäthylketon um ein Mehrfaches übertreffen⁸).

Diese Erfahrungen auf das Polyacrylnitril-Gebiet und das Studium weiterer Fünfringsysteme zu übertragen – im besonderen solcher, die die als besonders lösekräftig bekannte Ester- sowie Amid-Gruppe enthalten – erschien interessant. Besonders, da derartige Verbindungen durch die von W. Reppe und Mitarbeitern entwickelten Synthesen aus Acetylen und Formaldehyd gerade auch technisch zugänglich geworden waren. Verbindungen der eben genannten Art sind das γ-Butyrolacton bzw. α-Keto-tetrahydrofuran sowie das γ-Butyrolactam oder α-Pyrrolidon.



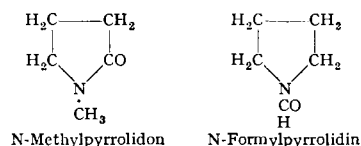
Daß der eingeschlagene Weg richtig war, zeigte sich sofort, denn beide Produkte erwiesen sich als die ersten organischen Verbindungen, die Polyacrylnitril und mehr als 85% Acrylnitril enthaltende Mischpolymerisate glatt zu lösen vermochten⁹), wenngleich die sonstigen Eigenschaften des Butyrolactons und

⁷) DRP. 631756 v. 22. 8. 1934, H. Rein, I. G. Farben; Am. P. 2117210 u. 2140921.

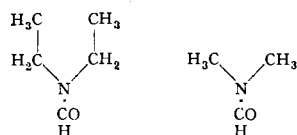
⁸) F. P. 857142, I. G. Farben; DRP.-Anm. Nr. 74965, H. Rein, I. G. Farben.

⁹) DRP.-Anmeldung Nr. 69994 v. 4. 7. 1941, H. Rein, I. G. Farben; DRP. Anmeldung Nr. 69995 v. 4. 7. 1941, H. Rein, I. G. Farben.

α -Pyrrolidons selbstverständlich noch weit davon entfernt waren, den Forderungen zu genügen, die aus technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten an ein brauchbares Spinnlösungsmittel gestellt werden müssen. Weiter ergab sich jedoch sehr bald, daß wider Erwarten auch das N-Methylpyrrolidon gutes Lösevermögen besaß. Damit tauchte zwangsläufig die Frage auf, ob etwa bei Vertauschung der N-ständigen Carbonyl- und Alkyl-Gruppen, die zum N-Formylpyrrolidin führen mußte, diese Eigenschaft ebenfalls noch erhalten bleibt.



Tatsächlich erwies sich auch das N-Formylpyrrolidin als gutes Lösungsmittel, was einen entscheidenden Schritt vorwärts bedeutete, da diese Verbindung wesentlich stabiler ist als die Lactone oder Lactame, und damit den Anforderungen an ein technisch brauchbares Lösungsmittel schon eher entsprach. Wertvoller noch war die damit gewonnene Erkenntnis, daß das Lösevermögen nicht, wie ursprünglich vermutet, in erster Linie von der Ringstruktur bestimmt sein konnte, sondern daß hier noch andere bis dahin nicht voll erkannte Einflüsse eine Rolle spielen. Schon der nächste Schritt sollte dies eindrucksvoll bestätigen, denn beim Übergang zum analog gebauten aliphatischen Diäthylformamid und weiteren Abstieg zum Dimethylformamid zeigte sich, daß beim Diäthylformamid das Lösevermögen für Polyacrylnitril weitgehend verschwindet, um beim Dimethylformamid verstärkt wieder zu erscheinen. Diese Beobachtung, daß Methyl-Verbindungen für das Lösevermögen von Polyacrylnitril eine Sonderstellung einnehmen, bestätigte sich noch des öfteren.



Im Dimethylformamid war das erste technisch brauchbare Lösungsmittel für Polyacrylnitril gefunden, da diese Verbindung sowohl in chemischer als auch in preislicher Hinsicht allen Forderungen weitgehend entsprach¹⁰⁾. Zur patentrechtlichen Abriegelung des erschlossenen Gebietes war jedoch nunmehr eine Weiterführung dieser Arbeiten auf breiterer Grundlage unerlässlich, was sich aus kriegsbedingten Gründen nicht an Ort und Stelle durchführen ließ. In dankenswerter Weise übernahm es daher Dr. W. Zerweck mit den von ihm geleiteten wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Mainkur der I. G., die notwendigen präparativen Arbeiten durchführen zu lassen, so daß bis Mitte 1943 ein gewisser Abschluß der Untersuchungen erzielt und eine Reihe weiterer Verbindungsgruppen als Lösungsmittel für Polyacrylnitril unter Patentschutz gestellt werden konnten¹¹⁾. Herrn Dr. Zerweck sowie den anderen a. a. O. genannten Herren sei auch an dieser Stelle für ihre kollegiale Zusammenarbeit bestens gedankt.

Vergleicht man die deutschen und die bis jetzt vorliegenden amerikanischen Patente, so ist festzustellen, daß diese sich weitgehend decken und es keiner Seite gelungen zu sein scheint, sich irgendwelche besondere Vorteile zu sichern. Sehr wahrscheinlich ist, daß das Gebiet also bereits weitgehend patentrechtlich ausgeschöpft ist und die Aussichten, noch unabhängige Wege zu finden, dürften dementsprechend gering sein.

Weiter zeigt sich, daß man in den USA bei der Herstellung der Orlon-Faser ebenfalls Dimethylformamid als Lösungsmittel benutzt, da es von allen unter Schutz gestellten Produkten die meisten Vorzüge in sich vereinigt.

Dimethylformamid als Spinnlösungsmittel bedingt bei dem im Vergleich zu den bisher üblichen Lösungsmitteln hohen Siedepunkt von ca. 150° naturgemäß besondere Spinnrichtungen, wenn nicht nach dem Naßspinnverfahren gearbeitet wird. Auf diese apparativen Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. In dem Bericht von Sherman²⁾ ist das Herstellungsverfahren in großen Zügen umrissen, und es wird auch erwähnt, daß die Polyacrylnitril-Faser zur Erzielung der Festigkeit während des Herstellungsprozesses eine 8–12fache Verstreckung bei ca. 175° erfährt. Die Faser besitzt dementsprechend ausgeprägte Faserstruktur, wie nebenstehende Röntgenaufnahme zeigt.

Die übrigen wichtigsten Eigenschaften der Polyacrylnitril-Faser sind¹²⁾:

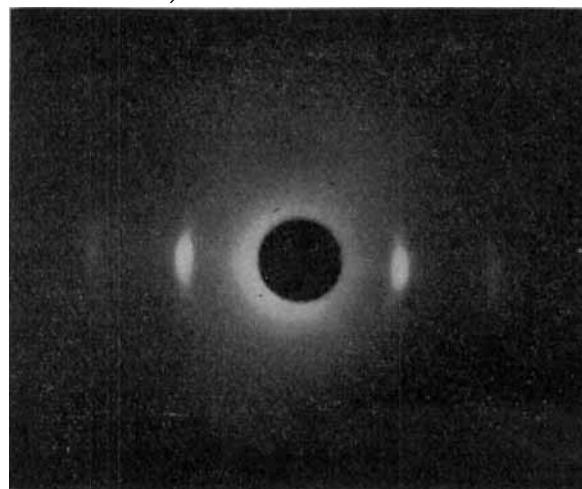


Bild 1
Röntgendiagramm von Polyacrylnitril-Faser

Spezifisches Gewicht:

Polyacrylnitril-Faser 1,17–1,22	Cellulosefasern	1,5
Nylon, Perlon	PeCe 120, Saran	1,65
Eiweißfasern	Glasfasern	2,5
PeCe Fasern		1,4

Aussehen und Griff: Polyacrylnitril-Faser kommt im Charakter und insbesondere in ihrem vollen und warmen Griff von allen bisher bekannten Fasern der Naturseide bei weitem am nächsten, ebenso sind Elastizität, Federkraft und Erholungsvermögen ausgezeichnet. In diesem Zusammenhange sei auf die interessanten Untersuchungen von L. G. Ray¹³⁾ verwiesen, der die Young-Moduli sowie das Erholungsvermögen der verschiedensten Textilfasern experimentell bestimmte und hierbei die weitgehende Ähnlichkeit zwischen Polyacrylnitril-Faser und Naturseide in diesen für das textile Verhalten ausschlaggebenden Eigenschaften bestätigt fand.

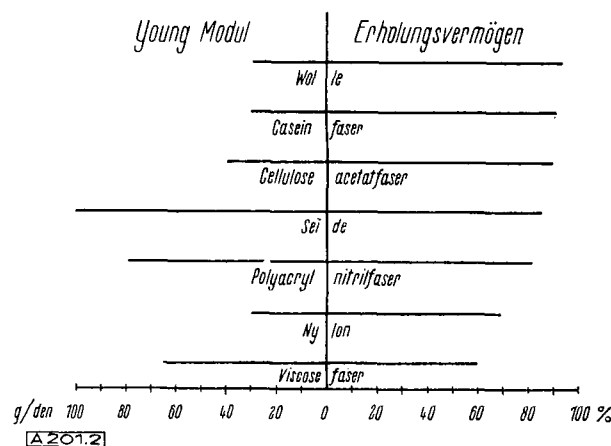


Bild 2

Festigkeit und Dehnung:	Trockenfestigkeit		Dehnung	Naßfestigkeit
	g/den.	kg/mm ²		
Polyacrylnitril	3,3–5	35–52	8–20%	90–98%
Nylon, normal	4,5–5,7	45–58	18–25%	85%
Naturseide	2,8–5	35–58	13–20%	80%
	Schlingenfestigkeit		Knotenfestigkeit	
Polyacrylnitril	75%		65–70%	
Nylon, normal	75%		70%	
Naturseide	75%		70%	
Wasser- aufnahme:	65% rel. Luftfeuchtigkeit		in Wasser	
Polyacrylnitril	< 1%		< 3%	
Nylon	4%		10–11%	
Naturseide	11%		30%	

¹²⁾ Soweit es notwendig erschien, sind in jedem Falle Vergleichszahlen anderer Textilfasern aufgeführt, um auch dem der Materie Fernerstehenden in die Lage zu versetzen, Vergleiche ziehen zu können.

¹³⁾ Textile Research J. 17, 1 [1947].

¹⁰⁾ DRP.-Anmeldung 72024 v. 13. 4. 1942, II. Rein, I.G. Farben.

¹¹⁾ Diese Ztschr. 60, 159–161 [1948].

Die Zug-Dehnungskurven von Polyacrylnitril und Nylon ähneln sich außerordentlich (s. Bild 3).

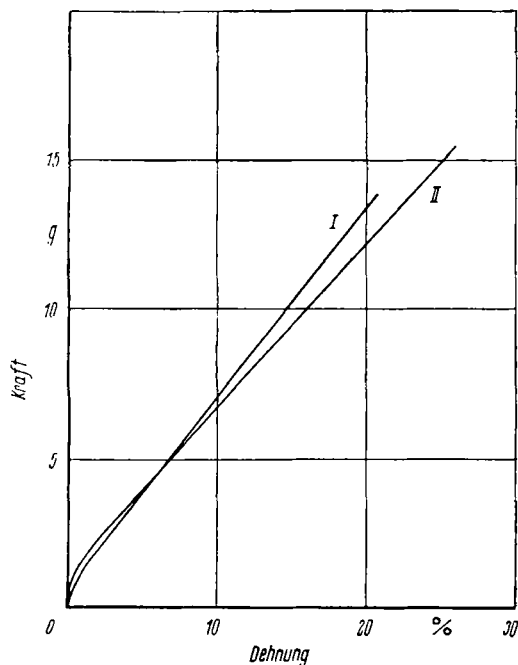


Bild 3
Zugdehnungs-Diagramme von Einzelfasern aufgenommen mit Feinfaserprüfgerät „Schopper“
I Polyacrylnitril E. T. 3.1 den. = R. F. 4,5 g/den, 20,6 % Dehnung
II Nylon E. T. 3.2 den. = R. F. 4,9 g/den, 26 % Dehnung

Wärmebeständigkeit: Die Polyacrylnitril-Faser beginnt bei 225–250° klebrig zu werden. Es tritt aber kein Schmelzen, wie bei Polyamiden, ein. In der Praxis wird man, da die Festigkeit genau wie bei Polyamiden mit steigender Temperatur allmählich abfällt, mit einer Gebrauchstüchtigkeit bis optimal 180° rechnen können, was für alle normalen Verwendungszwecke völlig ausreichend sein dürfte. Bild 4 zeigt, daß die Festigkeit/Temperaturkurve für Polyacrylnitril bis ca. 125° mit den Polyamiden praktisch symbar läuft, bei höheren Temperaturen aber

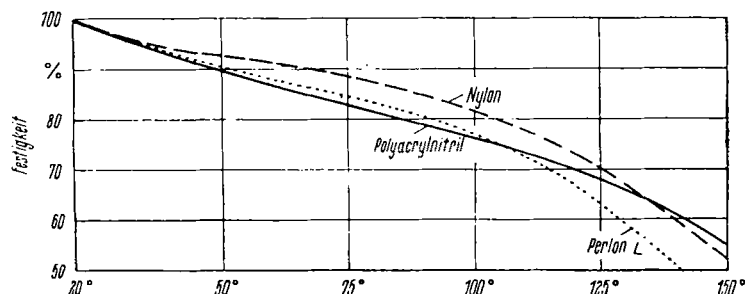


Bild 4. Festigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

Perlon hinter sich läßt, was auf die niedrigeren Schmelzpunkte dieser Verbindungen im Vergleich zu Nylon zurückzuführen ist. Perlon U Fp ca. 185°; Perlon L Fp ca. 210°; Nylon Fp ca. 255°.

In der Dauerwärmebeständigkeit übertrifft die Polyacrylnitril-Faser Nylon und Perlon bei weitem. Während Polyamid-Fasern allgemein bei längerer Erwärmung in Luft auf Temperaturen zwischen 100 bis 120° innerhalb kurzer Zeit ihre Festigkeit total verlieren, halten Polyacrylnitril-Fasern wochenlang 120° ohne Festigkeitsverlust aus und selbst bei noch höheren Temperaturen entwickelt sich die Schädigung sehr langsam (s. Bild 5).

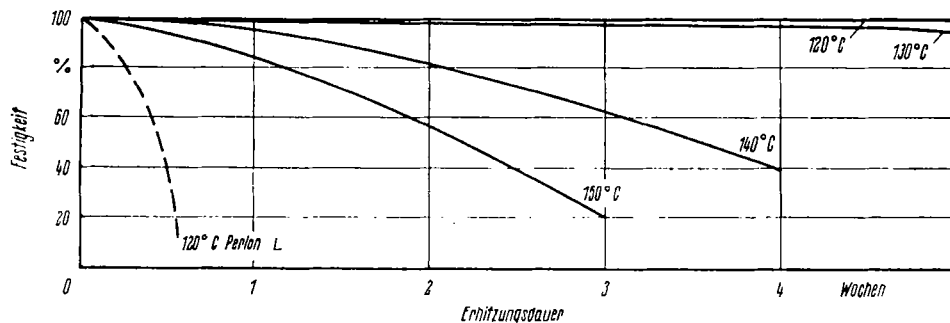


Bild 5

Dauerwärmebeständigkeit der Polyacrylnitril-Faser im Vergleich zu Polyamiden

Brennbarkeit: Polyacrylnitril brennt ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit wie Cellulose-Fasern.

Fäulnisfestigkeit: Polyacrylnitril steht der PeCe-Faser kaum nach. Bei forciert Prüfung durch Eingraben von Mustersträngchen in stets feucht gehaltene und auf 20–25° temperierte Komposterde wurden nach 4 Monaten folgende Festigkeitsverluste festgestellt:

Polyacrylnitril	– 2%	PeCe	0%
Perlon L	– 24%	Baumwolle	verfault

Insektenfestigkeit: Soweit sich bisher übersehen läßt, besitzt Polyacrylnitril die gleiche ausgezeichnete Insektenfestigkeit wie Nylon oder PeCe, d. h. eine Schädigung dürfte nur bei außergewöhnlichen Umständen zu erwarten sein.

Wetterbeständigkeit: Die hervorstechendste Eigenschaft der Polyacrylnitril-Faser ist ihre vorzügliche, bei einer Textilfaser bisher unbekannte Wetterfestigkeit, d. h. Lichtbeständigkeit bei gleichzeitiger Fäulnis- und Säurefestigkeit. Bild 6 zeigt das Ergebnis eines unter optimal ungünstigen Bedingungen durchgeführten Bewitterungsversuches. Die Faserproben waren dabei innerhalb des Werksgeländes in nächster Nähe zweier Kesselhäusern (SO₂-Gehalt!) offen dem Wetter ausgesetzt. Daß die Baumwolle sich in dieser Versuchsreihe dem PeCe zunächst

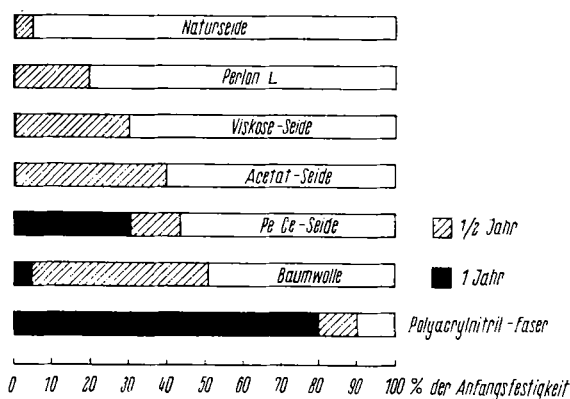


Bild 6

Festigkeit von Polyacrylnitril-Faser im Vergleich zu anderen Fasern nach 1/2- und 1-jähriger Bewitterung

scheinbar überlegen erwies, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß es sich bei dem Muster um Rohbaumwolle handelte und außerdem der Versuch im Frühjahr begonnen wurde, weshalb im ersten Halbjahr die Schädigung hauptsächlich durch UV-Einwirkung bedingt war, während im zweiten Halbjahr erst die Fäulnis- und Säurefestigkeit mehr in Erscheinung treten konnte.

Scheuerfestigkeit: Polyacrylnitril übertrifft die bisherigen Kunstfasern beträchtlich und erreicht verschiedene Naturfasern, besonders naß, durchaus. Für die bisherigen synthetischen Fasern dürfte im großen und ganzen nachstehende Rangordnung gelten: Nylon > PeCe 120 > Polyacrylnitril > PeCe.

Chemikalienfestigkeit: Gegen organische Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe, Chlor-Kohlenwasserstoffe, Ketone und andere in der täglichen Praxis verwendete Verbindungen verhält sich Polyacrylnitril ähnlich indifferent wie Cellulose-Faser, d. h. derartige Textilien können unbedenklich jeder Art chemischer Reinigung unterworfen werden.

In der Widerstandsfähigkeit gegen Säuren erreicht Polyacrylnitril auf Grund seiner chemischen Konstitution PeCe naturgemäß nicht, übertrifft aber Nylon sehr erheblich:

Nylon wird geschädigt durch kalte	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
	< 2 %	< 2 %	< 2 %
Polyacrylnitril geschädigt durch kalte	> 50 %	> 50 %	> 30 %

Abgesehen davon, daß bei Polyacrylnitril erst wesentlich höhere Säurekonzentrationen schädigen, ist auch die Geschwindigkeit der Schädigung infolge der Hydrophobie der Polyacrylnitril-Faser ungleich langsamer als bei Polyamiden. Im Verhalten

gegen kochende Ätzalkali-Lösungen, die je nach ihrer Konzentration mehr oder minder schnell verseifend wirken, ähnelt Polyacrylnitril der Wolle. Kalte und mäßig warme Laugen werden jedoch bis zu mittleren Konzentrationen ohne weiteres getragen.

Waschbarkeit: Polyacrylnitril nimmt eine Sonderstellung ein, da die Faser sich besonders leicht reinigen läßt. Selbst öl- und fetthaltiger Schmutz wird nicht eingesaugt, sondern nur oberflächlich fixiert, so daß die Waschmittel keine Tiefenwirkung zu entfalten brauchen.

Färbbarkeit: Da die Kriegsverhältnisse eine eingehende koloristische Durchprüfung nicht erlaubten, liegen bisher nur allgemeine Erfahrungen vor. Einzelne Versuche ergaben, daß eine Reihe von Acetat-Farbstoffen bei üblicher Ausfärbung Pastelltöne, bei Verwendung von Quellmitteln, wie sie beim Färben von PeCe-Faser verwendet werden, auch Mitteltöne zu liefern vermögen. Die Waschechtheit war sehr gut, während die Reibechtheit beim Arbeiten mit Quellungsmitteln noch zu wünschen übrig ließ.

Nach amerikanischen Verlautbarungen sollen tiefe Farbtöne durch Kochfärbung unter Druck erzielbar sein und ebenso sollen eine Reihe von Küpenfarbstoffen unter Druck oder bei Verwendung basischer Quellungsmittel die Faser durchfärben. Für das Drucken werden, den gleichen Quellen zufolge, Acetat-, basische und ausgesuchte Küpenfarbstoffe empfohlen, die nach üblichen Methoden gedruckt werden können. Zur Durchfärbung sind wieder Zusätze von basischen Quellungsmitteln oder anschließende Druckdämpfung erforderlich.

Auf Grund ihrer Eigenschaften stehen der Polyacrylnitril-Faser mindestens die gleichen unbegrenzten Anwendungsmöglichkeiten offen wie Naturfasern oder Nylon und damit wird mit dem langgehegten und oft kolportierten Vorurteil aufgeräumt, daß aus Polymerisationsprodukten allgemein verwendbare Fasern nicht herzustellen seien. Zur Beleuchtung der wirtschaftlichen Bedeutung, die dieser Erkenntnis zukommt, erscheint es zweckmäßig, einige statistische Betrachtungen über die Weltfasererzeugung in den letzten Jahrzehnten voranzustellen, weil das betreffende Zahlenmaterial infolge der fast zehnjährigen hermetischen Absperrung unserer Wirtschaft bisher nur einem kleinen Kreise bekannt sein dürfte.

Wertet man die zuverlässigsten Schätzungen über die Gesamtwelt-erzeugung an Textilfasern aus, so zeigt sich, daß die Produktion an Cellulose-Kunstfasern, d. h. Kunstseiden und Zellwollen, seit 1925 mindestens auf das Fünzfach gestiegen ist und damit mengenmäßig ungefähr die Weltwollerzeugung erreicht oder sogar überschritten hat. Dessen ungeachtet läßt die Weiterzeugung an Baumwolle und Wolle in diesen zwei Jahrzehnten, abgesehen von gewissen jährlichen Schwankungen, keinen Rückgang erkennen, sondern hielt sich im Durchschnitt konstant auf ungefähr 5,5 Millionen Jatos bei Baumwolle und 1,1 Millionen Jatos bei Wolle. Dies bedeutet, daß die gesamten in diesem Zeitpunkt erzeugten Kunstfasermengen, die immerhin in den Jahren 1939–1943 jährlich mindestens 1,1–1,2 Millionen Tonnen betragen haben, rein zusätzlich in den Verbrauch geflossen sind und ausschließlich zur Deckung des durch die Zunahme der Weltbevölkerung sowie den Wandel im modischen Geschmack entstandenen erhöhten Textilfaserbedarfs gedient haben. Von einer echten Konkurrenz zwischen Baumwolle und Cellulose-Kunstfasern kann also bisher in keiner Weise gesprochen werden. Höchstens hat das Aufkommen der Kunstfaserindustrien verhindert, daß der Baumwollanbau nicht noch weiter vergrößert und damit wertvolles Agrarland der Nahrungsmittel-Erzeugung entzogen werden mußte, bzw. die Baumwollpreise infolge zu starker Nachfrage nicht schon früher die Höhe erreichten, auf der sie sich unter dem Einfluß der Kriegs- und Nachkriegskonjunktur neuerdings bewegen. Trotzdem scheint aber ein beträchtlicher Teil der Baumwollerzeuger sich durchaus darüber im Klaren zu sein, daß mit jedem weiteren Fortschritt auf dem Gebiet der chemischen Fasererzeugung die bisherige beherrschende Stellung der Baumwolle in Zukunft unsicherer wird, denn sonst wären bei dem bekannten Optimismus der amerikanischen Geschäftswelt wohl kaum die folgenden düsteren Zukunftsprognosen auf dem 8. Jahreskongreß für Baumwollforschung in Dallas gestellt worden.

Unter der Voraussetzung, daß die Baumwolle auch weiterhin ihren jetzigen hohen Preis von ca. 70 Dollarcent pro Kilo behalten sollte, wurden für das Jahr 1955 folgende Absatzschätzungen bekannt gegeben.

- | | |
|---|----------------------|
| 1) Wenn augenblickliche Überlegenheit der Baumwolle gegenüber Kunstfasern weiterhin bestehen sollte | 7,9 Millionen Ballen |
| 2) Wenn Kunstfasern hinsichtlich Wasch- und Kochfestigkeit Baumwolle erreichen sollten | 6,6 Millionen Ballen |
| 3) Wenn Kunstfasern hinsichtlich Strapazierfähigkeit Baumwolle erreichen sollten | 5,1 Millionen Ballen |
| 4) Wenn Kunstfasern hinsichtlich 2) und 3) Baumwolle erreichen sollten | 2,8 Millionen Ballen |

- 5) Wenn Kunstfasern Baumwolle vollkommen erreichen sollten

Bei den Verhandlungen in Dallas wurde außerdem noch ein weiterer für den Absatz einer Textilfaser ausschlaggebender Punkt, dessen Bedeutung häufig zu übersehen werden pflegt, diskutiert, nämlich der künftige Baumwollpreis, wobei der Baumwollkongreß für das Jahr 1950 zu folgenden Absatzschätzungen gelangte.

- | | |
|-------------------------|--|
| 1) Bei 12 Cents per lb. | 9,6 Millionen Ballen Absatzmöglichkeit |
| 2) „ 25 „ „ „ 7,7 „ „ „ | |
| 3) „ 40 „ „ „ 5,2 „ „ „ | |

Auf diese Verhältnisse und Zusammenhänge einzugehen, erschien zum Verständnis des Folgenden notwendig, da nach Entwicklung der Polyacrylnitril-Faser der von den Baumwollerzeugern erwartete und befürchtete Augenblick voranzusehen ist, wo es zu einem unmittelbaren Kampf zwischen Natur- und Kunstfaser um die Absatzmärkte kommen wird.

Sofern man die besonders ins Auge springenden Eigenschaften mit schlagwortartiger Prägnanz hervorheben will, kann man die Polyacrylnitril-Faser als die Faser für die Tropen sowie der leichten Waschbarkeit bezeichnen, da sie in diesen beiden Eigenschaften alle übrigen Fasern, gleichgültig ob es sich um Natur- oder Kunstfasern handelt, weit übertrifft. Schon allein diese beiden Eigenschaften prädestinieren die Faser für eine Unzahl von Verwendungszwecken, wie beispielsweise, um nur einige aufzuzählen, Markisen, Sonnensegel, Fenstervorhänge, Planen jeder Art, Sportsegel, Autoverdeck-Stoffe, Zelte, Gartenschirme, Bespannungen für Strandkörbe und Gartenstühle, Fußbodenbeläge jeder Art, Flaggen usw.

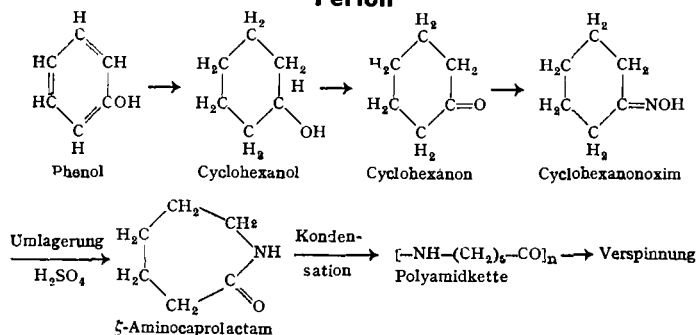
Die leichte Reinigungsmöglichkeit dürfte ferner bei Tropen- und Arbeitsbekleidung sowie Bett-, Tisch- und Leibwäsche aus Polyacrylnitril-Faser als ein außerordentlicher Vorzug empfunden werden, zumal die Faser infolge ihrer geringen Quellung in Wasser und ihrer ungewöhnlichen Elastizität fast knitterfrei trocknet, so daß die gewaschenen Stücke in vielen Fällen keines Bügelns bedürfen. Die geringe Quellbarkeit in Wasser bietet ferner Vorteile bei der Verarbeitung zu Badeanzügen, Regenbekleidung, Schirmstoffen und dergl. Die hohe Elastizität, das starke Erholungsvermögen sowie der warme, von der Naturseide kaum zu unterscheidende Griff dürften der Polyacrylnitril-Faser in der gesamten Strickerei- und Wirkereiindustrie weite Anwendungsmöglichkeiten eröffnen und selbst dem Nylonstrumpf dürfte durch einen an Ferse und Spitze mit Nylon verstärkten Orlonstrumpf beträchtliche Konkurrenz erwachsen, da letzterer vom Naturseidenstrumpf praktisch nicht zu unterscheiden ist. Weitere Verwendungsgebiete, die der Polyacrylnitril-Faser zu einem nicht unerheblichen Teil zufallen werden, sind u. a. folgende: Filtergewebe, Diaphragmen, Preßtücher, Arbeits-Schutzkleidung und vor allem Staubfilterschläuche, wo die gute Dauerwärmebeständigkeit und Säurefestigkeit den Ausschlag geben dürften. Ferner Vor- und Mitläufertuche in Druckereien, Transportbänder, Wäscherei- und Färbereinetze, Tauwerk, Fischereinetze, Isolierungsspinnung von Drähten für Elektromotoren und schließlich nicht anfärbendes Effektgarn zur Musterung anderer Gewebe.

Die Aufzählung der Verwendungsmöglichkeiten allein würde jedoch für die Praxis wenig bedeuten, da wir an dem Beispiel der Baumwolle gesehen haben, daß die Verwendungsbreite einer Textilfaser nicht ausschließlich von ihren Eigenschaften, sondern zu einem wesentlichen Teil auch von ihrem Preis bestimmt wird. Abschließend muß deshalb auch auf diesen Punkt eingegangen werden.

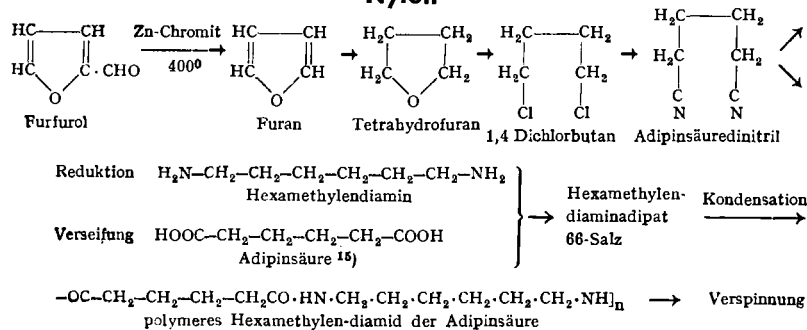
Bei Betrachtung der bisherigen Entwicklung auf dem Gebiet der synthetischen Fasern ist bis vor kurzem ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Arbeiten in USA und Deutschland unverkennbar. Während Nylon mehr oder minder zufällig im Zuge einer zunächst rein wissenschaftlichen Untersuchung entdeckt wurde, waren die hier durchgeführten Entwicklungsarbeiten vom ersten Tage an darauf angelegt, sich möglichst billiger Ausgangsmaterialien zu bedienen, da nur auf diesem Wege synthetische Fasern herzustellen sind, die auf breiter Basis den Wettbewerb gegen Baumwolle und andere billige Naturfasern aufnehmen können. Obwohl von vornherein feststand, daß dieser Weg langsam und mühevoll sein würde, wurde er doch in zehnjähriger Entwicklungsarbeit konsequent eingehalten und führte in gerader Linie von der ersten PCU-Faser über PeCe und PeCe 120 zum Polyacrylnitril. Die Überlegenheit der Polymerisatfasern in

preislicher Hinsicht gegenüber solchen aus Kondensationsprodukten kommt vielleicht am klarsten zum Ausdruck, wenn man die Zahl der bis zur Verspinnung zu durchlaufenden Vorstufen für beide Fasergruppen gegenüberstellt¹⁴⁾.

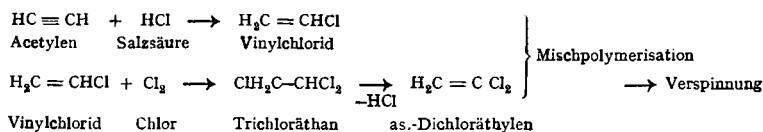
Perlon



Nylon



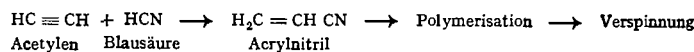
Pe Ce 120



¹⁴⁾ Die Gegenüberstellung beschränkt sich auf die synthetischen Fasern, die in Zukunft eine wesentliche wirtschaftliche Rolle spielen werden. Die alte PeCe-Faser kann bereits heute als technisch überholt angesehen werden und ebenso dürfte Vinyon kaum jemals größere Bedeutung erlangen.

¹⁵⁾ Adipinsäure ist außerdem durch oxydative Spaltung von Cyclohexanol zugänglich und dürfte technisch überwiegend auf diesem Wege hergestellt werden.

Polyacrylnitril



Solange derart viele Vorstufen der Verspinnung vorgeschaltet sind und keine einfachen Wege der Synthese gefunden werden, wird der Preis von Nylon und Perlon stets verhältnismäßig hoch bleiben und keinen Wettbewerb mit billigen Fasern auf breiter Basis zulassen.

Durch die von O. Bayer und P. Kurtz¹⁶⁾ entwickelte direkte Acrylnitril-Synthese aus Acetylen und Blausäure dürfte die Polyacrylnitril-Faser dagegen für lange Zeit die billigste synthetische Faser geworden sein, die überhaupt herstellbar ist, da sie, normale Erstellungskosten der Anlagen vorausgesetzt, einmal zum Preise der jetzigen Acetat- oder Kupferkunstoffasern, wenn nicht sogar darunter, auf den Markt gebracht werden könnte. Dieser Umstand zusammen mit den in vieler Hinsicht ausgezeichneten Eigenschaften werden zwangsläufig dahin führen, daß bei normaler wirtschaftlicher Entwicklung in den nächsten zwei Jahrzehnten sich die Polyacrylnitril-Faser unter den synthetischen Fasern den Platz erobern wird, den heute die Viscosefaser nach 20-jähriger zäher Entwicklungsarbeit unter den Cellulose-Kunstfasern einnimmt. Der alte Traum, der einst die Pioniere der Kunstfaserindustrie beseelte, eine der Naturseide möglichst gleichwertige Faser zum Preise der Baumwolle herzustellen, wird zwar auch dann noch nicht vollkommen erfüllt, aber seiner endgültigen Verwirklichung ein gutes Stück nähergerückt sein.

Diese Entwicklungsarbeiten wurden durch die Arbeitsgemeinschaft mit Herrn Dr. Zerweck und seinen Mitarbeitern nicht nur, wie erwähnt, hinsichtlich der Bearbeitung der Lösungsmittel, sondern auch bezüglich der Herstellung des Polyacrylnitrils selbst bedeutend gefördert. Das von diesem Werk gelieferte Polyacrylnitril zeigte gegenüber älteren Mustern anderer Herkunft bessere Löslichkeit, welche durch die Wahl der Polymerisationsbedingungen erreicht wurde. Es diente daher vorwiegend für die Entwicklung der neuen Faser. Die im Laufe einiger Jahre in Mainkur hergestellten Mischpolymerisate ermöglichten die Ausdehnung der Arbeiten in dieser Richtung in breitem Umfang und führten ebenfalls zu neuen Resultaten und Fortschritten.

Eingeg. am 3. Januar 1949. [A 201]

¹⁶⁾ DRP. 728767 v. 13. 7. 1939, I. G. Leverkusen.

Die Herstellung von Phosphaten als Düngemittel

Von Dr. G. TRÖMEL

Aus dem Max Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Die Kenntnis der Calciumphosphate ist grundlegend für das gesamte Gebiet der Phosphatdüngung. Die an ein Phosphatdüngemittel zu stellenden Forderungen werden entwickelt und die Grundzüge der technischen Verfahren besprochen.

I. Die wissenschaftlichen Grundlagen

1. Einige wichtige Eigenschaften der Calciumphosphate

Versuche, die grundlegenden Eigenschaften der Calciumphosphate festzulegen, stießen auf unerwartete Schwierigkeiten. So war es nicht möglich, einwandfreie Angaben über die Löslichkeit der wichtigsten Verbindung, des tertiären Orthophosphates $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, zu machen. Bei kritischer Durchsicht der Literatur mußte man sogar feststellen, daß es überhaupt zweifelhaft war, ob diese in allen Lehrbüchern beschriebene Verbindung überhaupt jemals schon hergestellt worden sei¹⁾. Auch bei den Phosphatdüngemitteln selbst war offensichtlich, daß die lange Zeit als selbstverständlich hingenommenen Ansichten nicht ausreichten, um die chemischen Zusammenhänge befriedigend zu deuten.

J. v. Liebig hatte die Vorstellung entwickelt, daß in den Ausgangsstoffen der Phosphor als schwer lösliches tertiäres Calciumorthophosphat vorläge, welches zu einer leicht löslichen Form aufgeschlossen werden müßte, z. B. mit Säuren (Schwefel- oder Phosphorsäure) zu dem in Wasser gut

löslichen primären Orthophosphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Seit etwa 1890 hatten sich jedoch die Kalkphosphat-Schlacken der basischen Stahlerzeugungsverfahren als ausgezeichnete Düngemittel bewährt, obwohl sie praktisch unlöslich sind. Man versuchte diesen Widerspruch dadurch zu beheben, daß man annahm, die Phosphorsäure derartiger in Wasser unlöslicher Verbindungen wäre entsprechend ihrer Löslichkeit in schwachen organischen Säuren durch die Pflanzen aufnehmbar. Als Bewertungsmaßstab für die basischen Phosphatschlacken als Düngemittel hat sich in der Tat eine solche Bestimmung der Löslichkeit²⁾ in 2%iger Citronensäure sehr gut bewährt. Zu einer Aufklärung darüber, welche Anforderungen an ein Phosphat zu stellen sind, wenn man damit Pflanzen ernähren will, reichte diese Vorstellung aber nicht aus. Man fand so z. B., daß manche schwer löslichen Phosphate leicht in solchen Säuren aufgelöst werden können, sich aber trotzdem nicht als Düngemittel verwenden lassen. Außerdem zeigte sich, daß bei manchen guten Düngemitteln die Wirkung als Pflanzennährstoff besser durch ihre Löslichkeit in neutralen oder basischen Lösungen (ammoniakalischer Lösung von Ammonicitrat) wiedergegeben wird.

Etwa 1930 setzten systematische Untersuchungen ein, um ganz allgemein die Chemie der Calciumphosphate aufzuklären. Sie brachten sehr bald, insbesondere durch röntgenographische

¹⁾ Ausführliche Übersicht über die ältere Literatur geben S. Eisenberger, A. Lehrman u. W. D. Turner, Chem. Reviews 26, 257 [1940]. Vgl. auch W. Rathje, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 28, 130–132 [1942].

²⁾ Es handelt sich hierbei nicht um die Feststellung einer wirklichen Löslichkeit, d. h. einer Gleichgewichtskonzentration, sondern um die Bestimmung einer Auflösungsgeschwindigkeit, die sehr stark von den Versuchsbedingungen wie Korngröße, Verhältnis Einwaage zu Lösungsmittel, Temperatur usw. abhängig ist.