

ANGEWANDTE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 3 · Seite 57–84 · 7. Februar 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan“^(*)

6. Mitteilung über Polyurethane⁽¹⁾

Von Prof. Dr. O. BAYER, Dr. E. MÜLLER, Dr. S. PETERSEN, Dr. H.-F. PIEPENBRINK
und Dr. E. WINDEMUTH⁽²⁾

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen

Es wird dargelegt, daß man mit dem Diisocyanat-polyadditionsverfahren neuartige hochelastische Stoffe von bemerkenswerten Eigenschaften erhält, wenn man lineare Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Glykolen mit einem Überschuß spezieller „sperriger“ Diisocyanate in Gegenwart von wenig Wasser umsetzt. Die endständig bifunktionellen Polyester reagieren zunächst mit dem Diisocyanat unter Kettenverlängerung. Die Vernetzung kommt über die aus Isocyanat-Gruppen und Wasser entstehenden Harnstoff-Gruppierungen zu stande, die mit Diisocyanaten weiterhin in Reaktion treten. Der Chemismus dieses Verfahrens wird eingehend erörtert. Außerdem wird eine kurze Übersicht über die Verarbeitung und die Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Klasse von Elastomeren gegeben.

Einleitung

Umsetzung linearer Polyester mit verschiedenen

Polyisocyanaten

Der Vernetzungsmechanismus

1. Herstellung der linearen Polyester

Variation des Polyesters

2. Verlängerung

3. Harnstoff-Bildung mit Wasser und Vernetzung

Weichmacher und Füllstoffe

Verarbeitung

Eigenschaften von Vulcollan

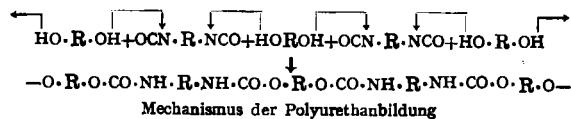
Elastomere der Polyesterreihe anderen Aufbaus

Einleitung

Das Diisocyanat-Polyadditionsverfahren, das bekanntlich in der Addition von Diisocyanaten an Di- und Polyoxy-Verbindungen bzw. andere Verbindungen mit zwei und mehr als zwei reaktionsfähigen Wasserstoff-Atomen besteht, gestattet hoch- und höchstmolekulare Stoffe mit praktisch vorbestimmten Konstitutionen und Eigenschaften aus kleinen Molekülen aufzubauen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß es mit Hilfe des Diisocyanat-Verfahrens sogar gelingt, hochwertige und neuartige hochelastische Stoffe vom Charakter des vulkanisierten Kautschuks herzustellen.

Addiert man die Diisocyanate an Glykole, so erhält man Linearpolymer (Polyurethane), die sich zu Fasern verspinnen und verstrecken lassen (Perlon U⁽³⁾):



Setzt man Verbindungen, die mehr als zwei Hydroxyl-Gruppen enthalten, mit Diisocyanaten um, so erhält man Hochmolekulare mit Netzstruktur.

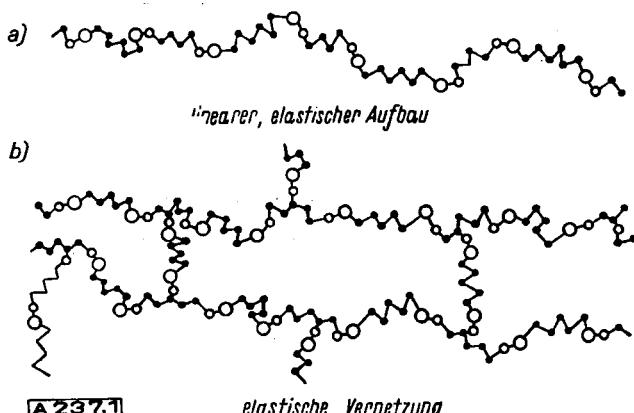


Bild 1

^(*) Ausführliche Fassung des auf der GDCh-Hauptversammlung München am 24. September 1949 gehaltenen Vortrages.
⁽¹⁾ 1. Mittlg. O. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 549, 286 [1941]; 2. Mittlg. O. Bayer, diese Ztschr. 69, 257–272 [1947]; 3. Mittlg. R. Hebermehl, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 8, 123 [1948]; 4. Mittlg. W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949]; 5. Mittlg. S. Petersen, ebenda 562, 205 [1949].
⁽²⁾ Die Namen der Autoren sind alphabetisch geordnet. – Vorliegende Arbeit wurde 1943 im Wissenschaftl. Hauptlaboratorium der ehemaligen I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Leverkusen, begonnen und

In der Technik haben besonders solche Polyoxy-Verbindungen Eingang gefunden, die man leicht durch Veresterung von zweibasischen Säuren mit einem Überschuß 2- und 3-wertiger Alkohole erhält (Desmophene⁽⁴⁾). Es stellt sich hierbei die allgemeine Regel heraus, daß die Umsetzungsprodukte um so härter und spröder sind, je mehr sie aromatische (Phthalsäure) und trifunktionelle (Glycerin) Bestandteile enthalten und umgekehrt um so weicher und elastischer, je mehr aliphatische Dicarbonsäuren und Glykole zu ihrem Aufbau verwandt werden. Bereits 1941 konnten wir zeigen, daß ein hochelastischer Kunststoff geringer Kerbzähigkeit, durch Umsatz von Hexandiisocyanat mit einem Polyester, der im wesentlichen aus Adipinsäure und einem Gemisch aus 1,4-Butandiol + Trimethylolpropan aufgebaut ist, erhalten wird.

Rein lineare Polyester aus Dicarbonsäuren und Glykolen hat zuerst Fritz Hofman^(4a) in den Farbenfabriken Fr. Bayer & Co 1917 dargestellt. Sie wurden später von W. H. Carothers⁽⁵⁾ und C. S. Fuller⁽⁶⁾ eingehend untersucht. Im Gegensatz zu den Polyamiden und Polyurethenen besitzen sie mit Ausnahme des Terylens⁽⁷⁾ keine praktische Bedeutung, da sie in der Regel Öle oder Wachse mit einem meist unter 100° liegenden Erweichungspunktes darstellen. Nur in wenigen Fällen gelingt es, die Veresterung so weit zu treiben, daß man höhermolekulare verspinn- und reckbare Kunststoffe erhält (wie z. B. Sebacinsäure-glykol-polyester⁽⁸⁾).

Diese linearen Polyester müssen aber auf Grund ihrer Herstellung bestimmungsgemäß bifunktionell sein und als End-

unter Mitarbeit der anwendungstechnischen Abteilungen durchgeführt. Ihre Fortsetzung war nach dem Kriege außerordentlich erschwert. Da in der Zwischenzeit auch im Ausland über ähnliche Stoffe mit Hilfe des von uns aufgefundenen Diisocyanatadditions-Prinzips gearbeitet wird, sehen wir uns veranlaßt, einen Teil der bisher gewonnenen wissenschaftlichen Ergebnisse zu einem Zeitpunkt zu publizieren, an dem die Weiterbearbeitung des Problems noch in vollem Flusse ist und vor allem noch Entwicklungarbeit in der Anwendungstechnik geleistet werden muß.

⁽⁴⁾ O. Bayer, H. Rinke, W. Siefken, L. Orthner, Schild, D.R.P. 728981 (11. 11. 1937) I.G.

⁽⁵⁾ Polyfunktionelle Polyester als Lackrohstoffe: W. Bunge, O. Bayer, S. Petersen, G. Spielberger, D.R.P. 756058 vom März 1940 (I.G.) – Polyfunktionelle Polyester als Preßmassen: A. Höchtl, S. Petersen, W. Bunge, O. Bayer, D.R.P.-Anm. J 66946 vom Mai 1940 – F.P. 873780 (I.G.) Genaue Beschreibung s. diese Ztschr. 59, 257–264 [1947].

⁽⁶⁾ D. R. P. 318222,

⁽⁷⁾ W. H. Carothers: Collect. Papers edited by Mark and Whiting, Interscience Publisher Inc. New York 1940.

⁽⁸⁾ C. S. Fuller u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 59, 344 [1937]; 61, 2575 [1939]; 70, 421 [1948]; Ind. Engng. Chem. 30, 472 [1940]; Chem. Rev. 26, 143 [1940]; J. chem. Educat. 20, 3 [1943].

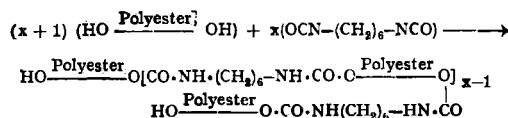
⁽⁹⁾ Terylen (I.C.I.) ist die Handelsbezeichnung des hochschmelzenden und fadenziehenden Polyesters aus Terephthalsäure und Athylenglykol. E.P. 578079, 579462, Zusammenfassung: Whinfield u. Dickson, Nature 168, 871, 930 [1946]; Hardy, J. Soc. Chem. Ind. 67, 426 [1948]; Silk and Rayon 1946, 1386, 1947, 534, 1396.

gruppen entweder Hydroxyl- oder Carboxyl-Gruppen tragen.⁹ Mit beiden vermag die Isocyanat-Gruppe leicht zu reagieren. Die Herstellung von Polyesteren erfolgt meistens durch thermische Veresterung der Reaktionspartner und führt je nach Anwendung eines Überschusses von Dicarbonsäure oder von Glykol zu „Carboxyl“- bzw. „Hydroxyl“-Polyestern, d. h. solchen, die vorwiegend COOH- oder OH-Gruppen an den Enden tragen¹⁰.



Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol

Derartige Hydroxyl-Polyester stellen also in Wirklichkeit nur einen speziellen höhermolekularen Glykol-Typ dar. Mit der Umsetzung der linearen Polyester mit Diisocyanaten hat sich Paul Schlack, I. G. Lichtenberg, 1940 beschäftigt¹¹, um die Kettenlänge derartiger Polyester um ein Vielfaches zu vergrößern. Setzt man einen solchen mit der genau äquimolaren Menge eines Diisocyanates, etwa mit Hexan-1,6-diisocyanat, um, so erfolgt Kettenverlängerung unter Bildung eines gemischten Carbaminsäure-Carbonsäure-Polyesters etwa:



Man führt die Umsetzung meist in der Schmelze des Polyesters durch und beobachtet bei Zugabe des Diisocyanates eine merkliche Viscositätssteigerung. Der erhaltene Kunststoff zeigt bei sorgfältigem Arbeiten die erwarteten Eigenschaften. Die Schmelze wird fadenziehend und die daraus hergestellten Gebilde sind um ein Mehrfaches ihrer ursprünglichen Länge reckbar, wie z. B. die Superpolyamide; ihr technischer Wert bleibt trotzdem beschränkt, da diese Kunststoffe immer noch einen sehr niedrigen Erweichungspunkt aufweisen.

Schlack hatte jedoch damals schon beobachtet, daß zuweilen auch elastische Produkte entstehen, ohne diesem Phänomen nachzugehen (s. oben und die auf S. 66 angeführten Arbeiten von E. Christ und E. Hanford (DuPont)).

Es ist das Verdienst von H. Pinten (Dynamit A.G. Troisdorf) 1942 festgestellt zu haben, daß zwischen den rein linearen Polyester (Schlack) und den stärker vernetzbaren (Leverkusen) ein sehr enger Bereich liegt, in dem Umsetzungsprodukte mit wertvollen hochelastischen Eigenschaften beobachtet wurden¹²). Pinten hat durch Kondensation von Adipinsäure mit Glykol und Ersatz etwa jeder 25. Molekel Glykol durch einen trifunktionellen Alkohol einen im wesentlichen linearen Polyester hergestellt, der bei der Umsetzung mit Diisocyanaten nicht nur eine erhebliche Kettenverlängerung ergab, sondern auch über die 3. Hydroxyl-Gruppe die Vernetzung der Makroketten untereinander ermöglichte. Abgesehen davon, daß eine solche Mischveresterung nicht einheitlich verläuft, erhielt Pinten jedoch einen Stoff mit elastischen Eigenschaften und echtem „Vulkanisations“-Effekt. Wie im Naturgummi und den Butadienpolymeren die langgestreckten Kohlenwasserstoffketten durch einzelne Schwefel-Brücken zu einem weitmaschigen Netz verknüpft sind, so werden hier die Polyesterketten mit den vereinzelt eingebauten trifunktionellen Komponenten durch die Umsetzung mit dem Diisocyanat einerseits verlängert und andererseits gleichzeitig untereinander netzartig verbunden.

Das von H. Pinten erhaltene Produkt wurde „I-Gummi“ (Isocyanat-Gummi) genannt. Der neue Werkstoff, der bei höheren Temperaturen verpreßt werden konnte, zeigte schon bemerkenswerte Eigenschaften, wie z. B. hohe Festigkeit, geringen Abrieb und geringe Dämpfung¹³). Seiner Verwendung standen im Wege:

- 1) eine sehr geringe Einreißfestigkeit (oder, wie der Gummitechniker sagt, Struktur) und

⁹) H. Staudinger u. F. Berndt haben sich auch mit dem Aufbau der linearen Polyester beschäftigt (s. J. Makromol. Chem. 1, 22, 36 [1947]) und kommen dabei zu dem Schluß, daß auch die schelbar rein linearen Polyester verzweigt seien. Wir können dieser Auffassung nicht zustimmen, denn nach unserem Dafürhalten sind derartige Polyester aus reinen bifunktionellen Komponenten immer linear. Die Diisocyanat-Reaktion dürfte das empfindlichste Reagens darstellen, um auch geringe Vernetzungsgrade aufzufinden.

¹⁰) P. Schlack, D.R.P. Anmeld. J. 66 330 vom 17.1.1940 (= F.P. 869 243).

¹¹) H. Pinten (Dynamit Nobel A.-G.), DRP.-Anm. D. 90260 vom 13.3.1943.

¹²) K. H. Reiss, Physik. Blätter 3, 220 [1947].

2) die sehr unerwünschte Eigenschaft, daß der Kunststoff nach einiger Zeit bei niedriger Temperatur unter starker Volumenveränderung (Längung) verhärtet.

Wir wissen heute, daß dieser Verlust der hochelastischen Eigenschaften durch Krystallisation der eingebauten Polyester-Teile hervorgerufen wird. Durch leichtes Erwärmen oder mechanische Beanspruchung kann die Krystallisation aufgehoben und die Gummielastizität wieder hergestellt werden¹²).

Als wir nun aus der Überfülle der möglichen Umsetzungen von Polyoxy-Verbindungen mit Diisocyanaten schließlich dazu kamen, die Umsetzung linearer Polyester mit Diisocyanaten näher zu studieren, machten wir sehr bemerkenswerte Feststellungen, die schließlich zu dem hochwertigen hochelastischen Produkt, das wir Vulcollan nennen, führten.

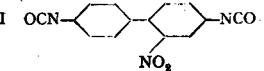
Aus verschiedenen Erwägungen haben wir uns ausschließlich mit rein linearen Polyestern beschäftigt und uns zur Aufgabe gestellt, die Vernetzungsreaktion nicht im Polyester, sondern an dessen Enden vorzunehmen, was sich als richtig herausstellte.

Umsetzung linearer Polyester mit verschiedenen Polyisocyanaten

Wir gingen zunächst von dem Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester aus, der Hydroxyl-Gruppen an den Enden trägt.

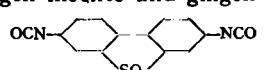
Endständig vernetzte Produkte erhält man natürlich sofort, wenn man diese Hydroxyl-Polyester mit Triisocyanaten umsetzt. Doch ergeben diese nur Elastomere sehr geringer Kerbzähigkeit.

Wir wendeten uns deswegen wieder den Diisocyanaten zu und benutzten zunächst solche mit Nitro-Gruppen¹³), in Sonderheit 2-Nitrodiphenyl-4,4'-diisocyanat (I) in der Absicht, daß sich u. U. durch nachträgliche Reduktion der Nitro-Gruppe verknüpfende Azo- oder Azoxy-Brücken bilden möchten. In der Tat erhielten wir mit solchen Diisocyanaten erstmalig hochwertige hochelastische Kunststoffe mit einer bisher unbekannt hohen Einreißfestigkeit. Doch erfolgte die Gummibildung unter Bedingungen, die die erwartete Kettenverknüpfung unwahrscheinlich erscheinen ließ. Nachträgliche Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Schwefel und Formaldehyd brachten keinen zusätzlichen Effekt.



Die Sonderstellung der Nitro-diisocyanate blieb zunächst ungeklärt, zumal die bisher bekannten Diisocyanate, wie Hexan-1,6-diisocyanat, 1-Methyl-benzol-2,4-diisocyanat, 1-Chlorphenyl-2,4-diisocyanat und die Diisocyanate der Diphenyl-Reihe keine ermutigenden Ergebnisse erbrachten, wenn man sie mit Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyestern umsetzte. Verwendete man vollkommen wasserfreien Polyester und genau äquimolare Mengen an Diisocyanaten, so wurden die im Anfang beschriebenen verlängerten, linearen Makromolekülen gewonnen. Arbeitete man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln, vor allem mit einem Überschuß des Diisocyanates, so wurden oft blasige, zäh-weiche Formlinge, in seltenen Fällen aber brauchbare gummielastische Preßplatten erhalten.

So diskutierten wir, ob die Sonderstellung des 2-Nitrodiphenyl-4,4'-diisocyanates mit der polar gebauten, die freie Drehbarkeit hindernden Nitro-Gruppe zusammenhängen möchte und gingen zu anderen Diphenyldiisocyanaten II OCN—C6H3(Ph)-C6H3(Ph)—NCO mit starrem Aufbau über, z. B. dem 2,7-Diphenylsulfon-diisocyanat (II)



Auch hier besaß das erhaltene Produkt vorzügliche Eigenschaften. Das brachte uns auf den Gedanken, daß nicht die polare Gruppe, sondern ganz generell eine gewisse Sperrigkeit des

¹²) Diese uns lange bekannte Erscheinung ist neuerdings unter der Bezeichnung „höhermolekulare Thixotropie“ von F. H. Müller beschrieben worden. Kolloid-Z. 112, 1 [1949]. Für die Messung der Verhärtung (Verstrammung, Krystallisation) von Estergummitypen hat W. Breschke in unserem Laboratorium ein neues Verfahren entwickelt. Danach werden die zu prüfenden Proben in gerecktem Zustand in Bezug auf ihre Elastizität und Härte untersucht. Im gereckten Zustand zeigen die Proben nämlich eine wesentlich erhöhte Krystallisationsneigung. Diese Schnellprüfmethode war für den Ausbau unserer Kunststoffarbeiten wesentlich.

¹³) E. Müller, S. Petersen, O. Bayer: DRP.-Anm. J. 76584 v. 17.1.1944 (G. Lev.). — Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Kunststoffen vom Charakter eines vulkanisierten Kautschuks bzw. von leder-artigem Charakter, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen linear aufgebauten Makroverbindungen von einem Mindest-Molekulargewicht von 1000, die an den Enden mit Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome tragen, mit solchen Diisocyanaten umsetzt, welche mindestens eine Nitro-Gruppe in der Molekel enthalten.

Diisocyanates notwendig sei, damit ein Stoff mit guten elastischen Eigenschaften erhalten wird. Diese Arbeitshypothese erwies sich als glücklich, denn Diisocyanate, die diesen Anforderungen genügen, wie z. B. Pyren-, Chrysen- und Fluoren-Diisocyanate, III NCO ergaben wertvolle elastische Produkte. Ja, auch schon die Diisocyanate der Naphthalin-Reihe und von diesen ganz besonders das Naphthylen-1,5-diisocyanat (III) (Handelsbezeichnung: Desmodur 15) sind hervorragend geeignet^{14, 15).}

Tabelle 1 zeigt Ergebnisse, die bei dem gleichen Äthylenglykol-adipinsäureester mit verschiedenen Diisocyanaten erhalten wurden.

Die neu entwickelten sperrigen polycyclischen Diisocyanate liegen nun wie Knoten und in regelmäßigen großen Abständen in der verlängerten linear aufgebauten Polyesterkette. Es schien so zu sein, als ob der Wechsel von linearem und sperrigem Anteil für die bemerkenswerten elastischen Eigenschaften der neuen Kunst-

	Zerreißfestigkeit kg/cm ²	Bruchdehnung %	Strukturfestigkeit kg/cm ²	Bemerkungen
Hexamethylen-diisocyanat	—	—	—	
1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat	(200–250)	(730)	(83)	
2-Nitrodiphenyl-4,4'-diisocyanat	188	743	122	
2-Nitrodiphenylmethan-4,4'-diisocyanat	197	629	75	
Diphenylmethan-sulfon-4,4'-diisocyanat	240	736	108	
Diphenylsulfon-4,4'-diisocyanat	215	331	138	
Naphthylen-1,4-diisocyanat	315	756	134	
Naphthylen-1,5-diisocyanat	311	765	167	
Naphthylen-2,7-diisocyanat	402	758	163	
Fluoren-diisocyanat	435	660	142	
Chrysen-diisocyanat	300	684	133	

Tabelle 1. Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester (nicht getrocknet), umgesetzt mit verschiedenen Diisocyanaten (je etwa 30% über die auf die Hydroxylzahl berechnete Menge)

*) Die Strukturfestigkeit ist hier und in allen folgenden Tabellen an 4 mm-Platten (Ringprobe 1 mm gekerbt) gemessen und auf kg/cm² umgerechnet.

stoffe neben der noch zu besprechenden Vernetzung eine wesentliche Rolle spielt¹⁶). Die aromatischen Bestandteile wirken wie Abstandshalter oder Knoten in dem sonst linearen Gebilde¹⁷).

Zunächst blieb es noch unverständlich, wie aus rein linearen Polyestern und den neu dazu entwickelten „sperrigen“ Isocyanaten hochelastische Kunststoffe entstehen konnten, die alle Kennzeichen von vernetzten Riesenmolekülen aufwiesen. Vor allem, daß man empirisch mit etwa 40–50% Diisocyanat-Überschuß arbeiten muß, um zu einem guten Ergebnis zu gelangen, blieb vorerst ungeklärt. Wir neigten daher zunächst zu der Auffassung, daß die verlängerten Polyesterurethane rein linear seien und infolge ihrer großen Kettenlänge und der sperrigen, der Entknäuelung entgegenwirkenden Gruppierungen einen der chemischen Vernetzung gleichwertigen Effekt ergeben würden. Jedoch zeigt schon eine einfache Durchrechnung, daß bei dem für gute Ergebnisse notwendigen Diisocyanat-Überschuß gar keine langen Ketten ausgebildet werden können¹⁸), wenn man nicht weitere „Neben“-Reaktionen annimmt.

Der Vernetzungsmechanismus

Genauere Durcharbeitung ergab, daß besonders bei großen Ansätzen die Versuche oft nicht reproduzierbar waren. Bald zeigte sich jedoch, daß der Adipinsäure-Glycolester hygrosko-

¹⁴⁾ S. Petersen, E. Müller, O. Bayer: DRP.-Anm. J 77229 vom 12. 4. 1944 (I.G. Lev.) — Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man auf vorwiegend linear aufgebauten Polyester aus Glykolen und aliphatischen Dicarbonsäuren, von denen jede Komponente nicht mehr als 7 Kohlenstoffglieder enthalten soll, Diisocyanate oder wie solche reagierende Verbindungen der carbo- oder heterocyclischen Reihe, die mindestens 2 kondensierte Ringe enthalten, einwirken läßt.

¹⁵⁾ Über die Herstellung und die Konstanten der erwähnten Diisocyanate s. W. Sieffen, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 [1949]. Das Naphthylen-1,5-diisocyanat Fp. = 132° hat gegenüber den aliphatischen Diisocyanaten und denen der Benzolreihe den Vorteil, infolge seines geringen Dampfdruckes physiologisch weniger aggressiv zu sein. Es ist eines der reaktionsfähigen Isocyanate, was bei der Sonderstellung dieses Produktes mit berücksichtigt werden muß.

¹⁶⁾ Vgl. z. B. H. F. Mark, Amer. Dyestoff-Reporter 36, 323, vor allem S. 326 unten [1947].

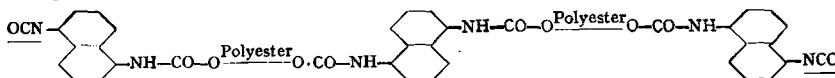
¹⁷⁾ Unsere Anschauungen wurden gestützt durch die Arbeiten mit dem weiter unten beschriebenen Polyesteramid aus Adipinsäure und einem Gemisch aus Glykol und Piperazin, bei dem schon mit Hexamethylen-diisocyanat hochelastische Massen mit guten Festigkeitswerten erhalten werden. Hier wäre also das raumerfüllende Piperazin der „Abstandshalter“.

¹⁸⁾ S. auch O. Bayer, W. Bunge, DRP.-Anm. J 76587 v. 4. 1. 1944.

pisch ist und daß etwa ein Wassergehalt von 0,1% optimal zur Herstellung kautschukähnlicher Massen notwendig war.

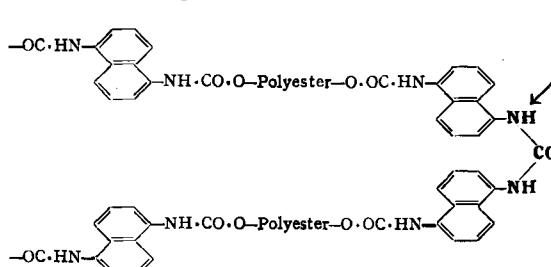
Die ausschlaggebende Rolle des Wassers für den ganzen Reaktionsmechanismus war damit erkannt und diese Erkenntnis führte uns später anhand zahlreicher Versuche zu einer Deutung des Aufbaues unserer neuen hochelastischen Produkte auf der Grundlage von linearen Polyesterestern¹⁹⁾.

Die Ergebnisse seien kurz skizziert: Ohne H₂O kann das Diisocyanat nur zu einer Kettenverlängerung führen bzw., da es im Überschuß angewendet wird, muß angenommen werden, daß Ketten entstehen, die an ihren Enden Isocyanat-Gruppen tragen, etwa:

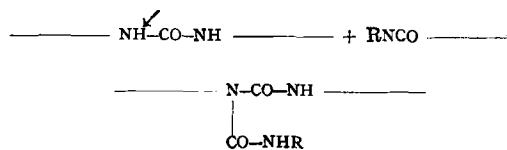


Bei 30% Diisocyanat-Überschuß über die der Hydroxylzahl des Polyesters entsprechende Menge werden effektiv nur 2 bis 3 Polyester miteinander verknüpft.

Solche Produkte liegen in den wasserfreien Schmelzen vor, die auch durch weiteres Erhitzen kaum mehr verändert werden können. Setzt man nun Wasser hinzu, so werden die unterstrichenen Isocyanat-Gruppen am Ende der Kette reagieren und zwar genau wie jedes Isocyanat unter Bildung von Harnstoff-Brücken. Dabei wird Kohlensäure frei, die man analytisch in der errechneten Menge z. B. volumetrisch nachweisen kann. Gleichzeitig verschwinden, ebenfalls analytisch nachweisbar, die noch vorhandenen freien Isocyanat-Gruppen. Formelmäßig würde das entstandene Gebilde etwa folgendermaßen aussehen:



Harnstoff-Brücken wechseln nun mit Carbaminsäureester- und Carbonsäureester-Gruppen ab. Die Kette ist dadurch weiterhin verlängert worden, bleibt aber dem Formelbild nach trotzdem linear. Die neu hinzugetretenen Harnstoff-Brücken bringen aber eine völlig neue Note in das Gebilde. Sie tragen nämlich reaktionsfähige Wasserstoffatome, die ihrerseits zur Umsetzung mit Isocyanaten geeignet sind. Das ist wahrscheinlich der Angelpunkt für die Vernetzung. Auch bei niedermolekularen, zweiseitig substituierten Harnstoffen sind solche Umsetzungen mit Isocyanaten bekannt geworden. Sie verlaufen unter Wasserstoff-Verschiebung folgendermaßen²⁰⁾:



¹⁹⁾ O. Bayer, E. Müller, H. F. Piepenbrink, E. Windemuth, W. Bunge-S. Petersen, DRP.-Anm. J 77781 v. 10. 7. 1944 (I.G. Lev.). — Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung hochmolekularer elastischer Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß man lineare Polyester aus vorwiegend aliphatischen Komponenten, die außerdem in der Polyesterkette noch Heteroatome, aromatische, hydroaromatische und heterocyclische Ringsysteme enthalten können, mit einer größeren Menge an Diisocyanaten umsetzt, als zur rein linearen Kettenverlängerung notwendig ist und dafür Sorge trägt, daß gleich zu Beginn oder in einem Zwischenstadium der Umsetzung mit den Diisocyanaten Harnstoff-Gruppen mit eingebaut werden bzw. entstehen.

²⁰⁾ B. Kuhn, Ber. dtsc. chem. Ges. 17, 2881 [1884]; S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 214 [1949]; O. Bayer, diese Ztschr. 59, 263, Fußnoten 19–21 [1947]. B. Kuhn, E. Henschel, Ber. dtsc. chem. Ges. 21, 504 [1888].

Für den Fall der Isocyanat-Gruppen-haltigen Polyester bringt diese Reaktion aber die Vernetzungsstelle, die zur 3-dimensionalen Riesenmoleköl führt.

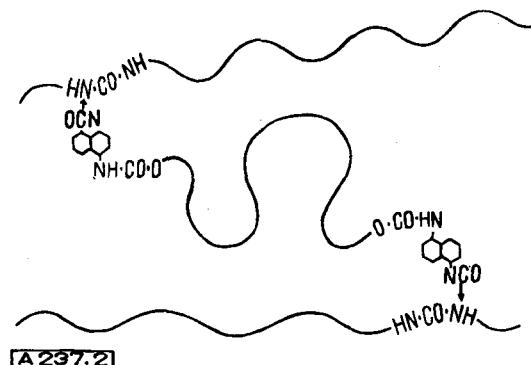


Bild 2

Man kann also beim Aufbau unserer neuen hochelastischen Kunststoffe 3 Stufen unterscheiden, die eingehend betrachtet werden sollen:

- 1) Herstellung des linearen Polyesters,
- 2) Kettenverlängerung zum Isocyanat-Polyester,
- 3) Harnstoff-Bildung mit Wasser und Vernetzung²¹⁾.

Für die Herstellung und Verarbeitung von Vulcollan ist es vorteilhaft, wenn man die 2. und die 3. Stufe dieses Prozesses zeitlich voneinander trennt. Benutzt man von vornherein wasserhaltigen Polyester, wie wir es zuerst taten, so verlaufen Kettenverlängerung, Harnstoff-Bildung und Vernetzung wirr durcheinander. Deswegen wurde später nur mit entwässerten Polyestern gearbeitet. Die Gummibildung aus dem verlängerten Isocyanat-Polyester (gemäß Stufe 3) erfolgt in dünner Schicht schon durch Lagern an feuchter Luft, indem von der Oberfläche her Wasserdampf aufgenommen wird und sich eine Gummihaut bildet.

Die an sich linearen Gebilde werden durch relativ wenige Vernetzungsstellen untereinander verknüpft und erhalten dadurch ihre hochwertigen, hochelastischen Eigenschaften. Im Gegensatz zum I-Gummi aus nicht linearem Polyester (mit trifunktionellen Störkomponenten) oder aus linearen Polyesteramiden (mit NH-Gruppen) erfolgt hier die Vernetzung frühestens am Ende der ursprünglichen linearen Polyestererkette. Die Vernetzungsstellen liegen also relativ regelmäßig und weit auseinander, was als Erklärung für die besseren Eigenschaften des neuen Polyestergerüsts herangezogen werden kann.

1. Herstellung der linearen Polyester

Wir betrachten nun zunächst die linearen Polyester als Ausgangsmaterialien für unser Vulcollan. Der einfache Glykol-Adipinsäure-Polyester mit einer Hydroxylzahl von 50–60 stellt das ideale Vorprodukt dar, was die mechanischen Eigenschaften, vor allem die Strukturfestigkeit und die technische Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien angeht.

Die Veresterung wird entweder so vorgenommen, daß die Komponenten zusammen erhitzt werden, oder, daß man die Adipinsäure vorschmilzt und das Glykol langsam eintropft. Wasser wird innerhalb von 20–40 h bei langsam steigender Temperatur (160–220°) abdestilliert und die Veresterung durch Nachheizen im Vakuum zu Ende getrieben²¹⁾.

Der Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester ist vor der Umsetzung mit Diisocyanaten ein hartes Wachs vom Erweichungspunkt 60–70°. Im Röntgenbild zeigt er krystalline Struktur. Zur Gummibildung besonders geeignet erwiesen sich Polyester mit einer Hydroxylzahl zwischen 40 und 60 und einer Säurezahl unter 1. Das bedeutet, daß das Glykol im Überschuß verwendet werden muß. Bei einer Hydroxylzahl von 40 (1,2% OH) beträgt das Molekulargewicht der Polyestererkette im Durchschnitt etwa 2800, d. h. etwa 16 Baueinheiten der Formel $(-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ sind aneinandergekettet. Bei der Hydroxylzahl von 60 (1,8% OH) lauten die entsprechenden Zahlen: Durchschnitts-Molekulargewicht 1870, Baueinheiten 10–11. Na-

türlich liegt in allen Fällen eine polymerhomologe Reihe von Polyestern vor, die man durch fraktioniertes Abscheiden aus Alkohol bzw. Alkohol-Benzol-Gemischen trennen kann. Es lassen sich also durch die Art der Reaktionsführung bzw. durch Fraktionierung Polyester verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichtes aufbauen. Versuche über den Einfluß der Kettenlänge auf die Eigenschaften des Endproduktes sind im Abschnitt „Verlängerung“ beschrieben. Es muß aber betont werden, daß alle Vulcollan-Proben aus Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyestern eine gewisse Verhärtungstendenz über eine längere Lagerzeit hinweg aufweisen.

Variation des Polyesters

Nun liegt eine sehr große Variationsbreite bei den Polyestern. Infolgedessen wurden besonders hier viele Versuche durchgeführt, mit dem Ziel, Materialien aufzufinden, welche die unangenehme Eigenschaft des Verhärtens bzw. Krystallinwerdens nicht mehr zeigen²²⁾.

Dazu bestehen prinzipiell zwei verschiedene Möglichkeiten: auf der einen Seite kann man mit einheitlichen Polyestern aus anderen Komponenten arbeiten, d. h. also mit solchen Polyestern, die nur aus je einem Glykol und einer Dicarbonsäure bestehen. Ergebnisse, die mit derartigen reinen Polyestern erhalten wurden, sind in der Tabelle 2 (s. S. 61) zusammengefaßt. Auf der anderen Seite kann man lineare Polyester aus mehr als 2 Komponenten aufbauen. Diese bezeichnet man generell als Mischester. Die Variationsmöglichkeit bei den Mischestern ist sowohl bezüglich der Anzahl der einkondensierten Komponenten als auch bezüglich der Prozentzahlen der einzelnen Reaktionspartner außerordentlich groß, so daß man sich nur auf einige Spezialfälle beschränken muß, wie sie z. B. in Tabelle 3 (s. S. 61) niedergelegt sind. Tabelle 3 enthält nur Mischester, bei denen das System Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester um eine dritte bifunktionelle Komponente erweitert wurde.

Bei allen Versuchen auf dem Polyestergebiet wurden 1) die mechanischen Werte geprüft und 2) ein besonderes Augenmerk auf die Verhärtung der Kunststoffe gerichtet. Die mechanischen Eigenschaften des Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyesters werden, wie sich aus den Tabellen ergibt, in keinem Fall übertroffen. Dagegen lassen sich eine Reihe von Polyestern aufbauen, bei denen die Verhärtungstendenz weitgehend abgemindert ist.

Als Regel für die Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften des Polyesters und der Verhärtungstendenz des Vulcollans kann allgemein gesagt werden, daß hochschmelzende Polyester zu leicht verhärtenden Kunststoffen führen, – bei Zimmertemperatur flüssige oder schon bei mäßig erhöhter Temperatur schmelzende dagegen Vulcollan-Typen ergeben, die auch bei langer Lagerung ihre hochelastischen Eigenschaften nicht verlieren. (Gilt auch für den Troisdorfer I-Gummi²³). Als Typen leicht verhärtender Vulcollanester seien z. B. der Äthylenglykol-Sebazinsäure- und der Äthylenglykol-Bernsteinsäureester genannt, die sich ungünstiger verhalten als der Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester. Ihre Kondensate werden erst bei höherer Temperatur hochelastisch. Der Einbau sperriger Komponenten in diese Polyester bewährt sich im allgm. wenig (siehe z. B. Äthylenglykol-Phthalsäureester), weil dadurch die Verhärtungstendenz eher noch zunimmt.

Auch ungesättigte Komponenten wie Butendiol, Butindiol oder Maleinsäure bringen keine wesentlichen Vorteile²⁴⁾. Die Tabellen 2 und 3 zeigen übrigens, daß bei ungesättigten und schwefel-haltigen Komponenten oftmals Veresterungs-Schwierigkeiten auftreten.

²¹⁾ Die Frage der verschiedenen reinen und gemischten Ester wurde außer von den Autoren besonders von H. Havekoss und F. Schmidt bearbeitet.

²²⁾ E. Müller, C. Taube, DRP.-Anm. J 77127 v. 3. 4. 1944 (I.G. Lev.). – Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Produkten von Kautschuk bis Leder-artigem Charakter durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Polyestern, welche im wesentlichen aus bifunktionellen Komponenten unter Einkondensierung einer geringen Menge einer mehrfunktionellen Komponente hergestellt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß solche Ester benutzt werden, welche ein Molekulargewicht von mindestens 1000 mit einem bei Zimmertemperatur flüssigen Zustand vereinigen.

²³⁾ In DRP.-Anm. J 76823 v. 14. 2. 1949, (Erfinder E. Müller, O. Bayer, H. F. Piepenbrink) werden Versuche beschrieben, Estergummitype mit ungesättigten Komponenten durch Schwefel-Zusatz zu vulkanisieren.

²⁴⁾ E. Windemuth, DRP.-Anm. J 75922 v. 22. 9. 1943.

Aus der Vielzahl der Versuche, von denen hier nur einige herausgehoben wurden, ergab sich, daß das 1.2-Propylenglykol als Esterkomponente von besonderem Wert ist. Der reine 1.2-Propylenglykol-Adipinsäureester ist flüssig und liefert ein nicht verhärtendes Vulcollan. Allerdings liegen die mechanischen

schießen. Wir haben die Frage untersucht, ob man statt eines Mischester aus den 3 Komponenten (Adipinsäure einerseits, Äthylenglykol und 1.2-Propylenglykol andererseits) nicht ebenso gut eine Estermischung der reinen Äthylenglykol-Adipinsäure- und 1.2-Propylenglykol-Adipinsäure-Polyester verwenden kann^{25).} In der Tat ergibt sich aus Tabelle 4 (S. 62), daß nach beiden Arbeitsmethoden der Abfall der mechanischen Werte mit steigendem Gehalt an 1.2-Propylenglykol nahezu linear ist. Man kann also fabrikationsmäßig mit den beiden reinen Esterarten auskommen, die je nach Wunsch vor der Kondensation gemischt werden. Der Gehalt des 1.2-Propylenglykolesters richtet sich nach den Anforderungen, die man in Bezug auf die Verhärtung des Vulcolans stellt.

Polyester Glykol-Komponente	Säure-Komponente	Konsistenz	Zerreißfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	Struktur kg/cm²	Bemerkungen
Äthylenglykol	Bernsteinsäure	fest. Wachs	273	625	120	hohe bleibende Dehnung, verhärtet, lederartig verhärtet langsam
	Adipinsäure	" "	350	640	158	
	Pimelinsäure	flüssig		minderwertiges, leicht zerreibbares Material		
	Sebazinsäure	fest. Wachs		nicht gemessen		verhärteten sofort beim Erkalten, nur bei erhöhter Temperatur hochelastisch
	Decamethylenedicarbonsäure	" "		nicht gemessen		
	Diglykolsäure	dickes Harz	270	570	147	lederartig, Ester sehr leicht verseifbar
	Phthalsäure	sprödes Harz	107*)	261*)	87	*) nur verarbeitbar mit 25% Phthalsäure-dibutylester als Weichmacher, ohne Weichmacher glashart
1.2-Propylenglykol ..	Bernsteinsäure	flüssig	180	670	96	lederartig, wird bei 70° hochelastisch
	Adipinsäure	"	220	780	92	verhärtet nicht
	Phthalsäure	sprödes Harz	—	—	—	
2,3-Butylenglykol ...	Adipinsäure	flüssig	179	630	92	verhärtet nicht
1,6-Hexandiol	Adipinsäure	fest. Wachs	248	610	122	verhärtet
Hexahydroresorcin ..	Bernsteinsäure	dickes Harz	113	223	82	lederartig

Tabelle 2. Einige einheitliche Polyester, umgesetzt mit Naphthylen-1,5-diisocyanat

Werte des mit Naphthylen-1,5-diisocyanat umgesetzten Produktes merklich niedriger als die des entsprechenden Äthylenglykolesters.

Bei Mischester aus diesen beiden Glykolen ist der Abfall der Werte nicht so deutlich. Es genügen schon etwa 30% 1.2-Propylenglykol, um ein Verhärteten des Endproduktes nahezu auszu-

Die Übersicht über das Gebiet der verschiedenen Polyester wird dadurch noch erschwert, daß im Grunde genommen jeder Polyester mit einer Vielzahl von verschiedenen Diisocyanaten untersucht werden müßte. (Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten nur Versuchsergebnisse mit Naphthylen-1,5-diisocyanat). In der Tat wurden in neuerer Zeit Polyester gefunden, die im Gegensatz zu dem reinen Äthylenglykol-Adipinsäure-Polyester auch mit Diisocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat und 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat brauchbare Ergebnisse liefern.

Schon der 1.2-Propylenglykol-Adipinsäureester verhält sich gegenüber Hexamethylen-diisocyanat günstiger, wie die folgenden Meßwerte beweisen:

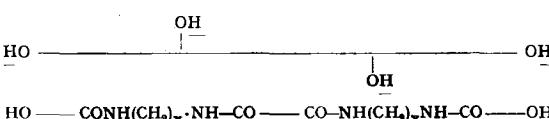
Zerreißfestigkeit 235 kg/cm²

Struktur 58 kg/cm²

Bruchdehnung 1000 %

Die hohe Dehnung ist vorteilhaft, hingegen genügt die Struktur nicht.

Gerade bezüglich der Umsetzung mit einfachen aliphatischen Diisocyanaten nehmen nun die sog. Amid-Polyester eine Sonderstellung ein. Man kann nämlich in Polyester auch Aminoalkohole oder Diamine als Störkomponente einbauen (z. B. Athanolamin, Hexanolamin, Äthylendiamin, Butylen- und Hexamethylen-diamin). Diese Produkte, die eine primäre Amino-Gruppe enthalten, liefern zwar lineare Esteramide. Doch enthalten diese in der Kette Amid-Gruppen -NH-CO-, deren Wasserstoffatome bei der Umsetzung mit Diisocyanaten mitreagieren können. Diese Amidester-Typen ähneln daher eher dem für den Troisdorfer I-Gummi verwendeten Estertyp, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:



(Die unterstrichenen Wasserstoffatome sind gegenüber dem Diisocyanat reaktionsfähig).

²⁵⁾ Vgl. dazu C. S. Fuller, Ind. Engng. Chem. 30, 472 [1938].

Tabelle 3. Mischester, umgesetzt mit Naphthylen-1,5-diisocyanat.
Die Mischester bestehen in der Hauptsache aus Adipinsäure und Äthylenglykol und enthalten die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen als 3. oder Störkomponente.

	Zerreißfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	bl. Dehnung %	Struktur kg/cm²	Härte °Shore	Elastizität	Verhärtung
Reiner Adipinsäure-Äthylenglykol-Polyester	350	640	6	158	60	69	++
Mischester: Adipinsäure-Äthylen-glykol-1,2-Propylen-glykol 70 : 30	283	725	15	133	65	65	(+)*)
Estermischung: 70 Tl. Adipinsäure-Glykolester 30 Tl. Adipinsäure-1,2-Propylen-glykolester	300	730	13	145	67	63	(+)*)
Mischester: Adipinsäure-Äthylen-glykol-1,2-Propylen-glykol 50 : 50	270	700	20	108	71	70	—
Estermischung: 50 Tl. Adipinsäure-Äthylenglykolester, 50 Tl. Adipinsäure-1,2-Propylen-glykolester	250	680	14	117	66	70	—
Reiner Adipinsäure-1,2-Propylen-glykolester	220	780	14	92	69	76	—

Tabelle 4. Mischester und gemischte Ester.

*) Nur im gestreckten Zustand s. Lit.⁸⁾.

Derartige Polyesteramide geben mit den verschiedensten Diisocyanaten brauchbare hochelastische Kunststoffe. Da aber von dem rein linearen Aufbau abgewichen ist, kann man höchste Spitzenvwerte kaum erreichen. Solche Kunststofftypen dürften aber für Kleb- und Streichstoffe Bedeutung haben²⁶⁾. Außerdem basiert der Estergummi „Vulcaprene“ z. T. auf diesem Typ (s. S. 66).

Baut man sekundäre Amino-Gruppen in die Polyesterkette ein, so verschwinden die reaktionsfähigen Wasserstoffatome innerhalb der Kette. Versuche mit Oxäthylanilin und Piperazin als Störkomponenten sind schon in Tabelle 3 enthalten (Umsetzungen mit Naphthalen-1,5-diisocyanat).

Ein besonders geeignetes sekundäres Diamin ist das Piperazin, das sich schon früher als Komponente für Linearpolymere²⁷⁾ bewährt hat. Diese Piperazin enthaltenden Äthylenglykol-Adipinsäure-Ester ergeben mit Hexamethylen-diisocyanat im Überschub umgesetzt sehr hochwertige elastische Kunststoffe, wobei der Vernetzungsmechanismus (mit Wasser bzw. Feuchtigkeit) genau so zu erklären ist, wie das oben geschah. Ein Polyester, der 15 Mol-% Piperazin enthält, liefert z. B. folgende Werte¹⁸⁾:

²⁶⁾ E. Windemuth, O. Bayer, W. Bunge, DRP-Anm. J 75952 v. 4. 10. 1943 (I.G. Lev.). — Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von geformten Massen einschließlich Lacken, Überzügen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen linear aufgebauten Polyester, die reaktionsfähigen Wasserstoff am Stickstoff gebunden enthalten, mit polyfunktionellen Isocyanaten unter gleichzeitiger oder vorausgehender Formgebung umsetzt, wobei die Zahl der reaktionsfähigen Wasserstoffatome und der Isocyanatgruppen so aufeinander abzustimmen ist, daß nicht mehr schmelzbare Umsetzungsprodukte entstehen.

²⁷⁾ W. H. Carothers, Am. P. 2130948 [1938]. Th. Lieser, H. Gehlen, M. Gehlen-Keller, Liebigs Ann. Chem. 556, 114 [1944].

fähigkeit“ und „Nebenreaktionen“ des Isocyanates u. a. m. für das Endergebnis eine im Augenblick noch nicht restlos aufgeklärte Bedeutung haben¹⁸⁾.

Es sei aber betont, daß für den Kunststoffsektor der Äthylenglykol-Adipinsäure-polyester und der 1,2-Propylen-glykol-Adipinsäure-polyester in Kombination mit Naphthalen-1,5-diisocyanat eine überragende Rolle spielen werden und den Kunststoff Vulcollan darstellen.

2. Verlängerung

Wie hervorgehoben, kann ein linearer Polyester nur dann ohne Vernetzung mit Diisocyanaten umgesetzt werden, wenn jede Spur Feuchtigkeit ferngehalten wird. Es ist stets vorteilhaft, zuerst den sog. verlängerten Isocyanat-Polyester herzustellen, also die Reaktion an dieser Stufe abzufangen und erst in einem weiteren Schritt die Vernetzung zum Vulcollan durchzuführen. Bei unseren ersten Versuchen, wie sie in Tabelle 1–3 niedergelegt sind, wurde dies noch nicht berücksichtigt. Später wurde der Polyester stets vor der Umsetzung mit dem Diisocyanat getrocknet.

Die Entwässerung wird durch Aufschmelzen im Vakuum bei etwa 120° erreicht, wobei man entweder ein inertes Gas durchleitet oder auch ein Trockenmittel vorlegt. Eine andere Möglichkeit besteht, wenn man im Lösungsmittel arbeiten will, in der azeotropen Destillation. Endlich ist auch eine chemische Entwässerung z. B. durch Zugabe von Calciumcarbid denkbar.

Die Umsetzung mit dem Diisocyanat, meist bei 100–130°, verläuft exotherm. Da man das Diisocyanat im Überschub über

Polyester OH-Zahl	Molgew.	g Isocyanat auf 100 g Polyester	Molgew. n. d. Verlängerg.	Zerreißfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	Belastung b. 300% Dehnung kg	Strukturfestigkeit kg/cm²	Elastizität	Härte °Shore	Verhärtung
Test*) 49	2290	15,2	4000	392	680	94	192	58	65/71	
32	3500	11,9	4000	348	560	131	250	65	67/73	
36	3100	12,6	4000	305	610	111	172	59	68/73	
46	2440	14,6	4000	351	645	113	186	59	71/76	
54	2080	16,2	4000	385	635	130	185	60	71/76	
81	1385	21,6	4000	371	645	110	125	50	74/77	↓ Tendenz abnehmend

Tab.5. Äthylenglykol-Adipinsäureester verschiedener OH-Zahl mit Naphthalen-1,5-diisocyanat verlängert bis zum Molgewicht 4000
*) Nicht fraktionierter Ester.

Polyester OH-Zahl	Molgew.	g Isocyanat auf 100 g Polyester	Molgew. n. d. Verlängerg.	Faktor Molgew. verl. Molgew. Polyest.	Zerreißfestigkeit kg/cm²	Bruchdehnung %	Strukturfestigkeit kg/cm²	Elastizität	Härte	Belastung b. 300% Dehnung kg	Verhärtung
24	4680	7,0	8920	1,90	390	770	158	—	59/63	55	
32	3500	9,5	6600	1,89	352	710	158	70	64/70	73	
42	2670	12,5	5090	1,91	380	720	163	61	71/76	98	
52	2160	16,0	3885	1,80	322	726	150	60	71/86	119	
95	1180	30,5	2170	1,84	331	455	84	63	83/83	160	↓ Tendenz abnehmend

Tabelle 6
Äthylenglykol-Adipinsäureester verschiedener OH-Zahl mit Naphthalen-1,5-diisocyanat jeweils um etwa das 1,9-fache des Molekulargewichts verlängert

Zerreißfestigkeit 280 kg/cm²
Bruchdehnung 790 %
Härte (°Shore) 68
Struktur..... 125 kg/cm².
Die Zahlen reichen nahe an die des Äthylenglykol-Adipinsäureesters mit Naphthalen-1,5-diisocyanat heran, außerdem verfärbt sich das Produkt nicht am Licht. Allerdings wird auch hier Verhärtung beobachtet. Praktisch kann sich diese Kombination nicht durchsetzen wegen des hohen Piperazin-Preises.

In jedem Fall haben unsere Arbeiten gezeigt, daß Polyester und Diisocyanat aufeinander abgestimmt sein müssen, wobei Faktoren wie „Sperrigkeit“, „Krystallisationsvermögen“, „Reaktionsfähigkeit“ und „Nebenreaktionen“ des Isocyanates u. a. m. für das Endergebnis eine im Augenblick noch nicht restlos aufgeklärte Bedeutung haben¹⁸⁾.

Es sei aber betont, daß für den Kunststoffsektor der Äthylenglykol-Adipinsäure-polyester und der 1,2-Propylen-glykol-Adipinsäure-polyester in Kombination mit Naphthalen-1,5-diisocyanat eine überragende Rolle spielen werden und den Kunststoff Vulcollan darstellen.

die theoretische Menge verwendet, ist das Kettenwachstum und damit die beobachtete Viscositätssteigerung nicht sehr bemerkenswert. Die gewünschte Umsetzung ist nach wenigen Minuten beendet; jedoch kann man stundenlang weiter erhitzen, ohne daß man eine Veränderung des Ansatzes bemerkt. Bei extrem langem Erhitzen beobachtet man allerdings bei dem sehr reaktionsfähigen Naphthylen-1,5-diisocyanat doch ein Verquallen des Ansatzes, denn der verlängerte Isocyanatpolyester enthält einige Urethanwasserstoff-Atome, die – wenn auch außerordentlich träge und jedenfalls um Größenordnungen langsamer als die Wasserstoffatome der Harnstoff-Brücke – mit den Isocyanaten reagieren können^{28).}

Um bei dem einfachen System Äthylenglykol-Adipinsäure-polyester + Naphthylen-1,5-diisocyanat den Einfluß von Hydroxylzahl des Polyesters und die optimale Menge des Isocyanates kennen zu lernen, wurden zahlreiche Versuche unternommen (s. Tabellen 5 und 6). Tabelle 5 zeigt fraktionierte Polyester verschiedener Hydroxylzahl, die mit soviel Naphthylen-diisocyanat umgesetzt wurden, daß das Verlängerungsprodukt ein Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 4000 besitzt. Dabei ergaben die Ester mit der geringsten Hydroxylzahl die besten mechanischen Werte; die Tendenz zur Verhärtung ist hier aber auch am größten. Tabelle 6 enthält eine Versuchsserie, bei der fraktionierte Polyester verschiedener OH-Zahl jeweils mit soviel Naphthylen-diisocyanat verlängert wurden, daß das errechnete Molekulargewicht um etwa das 1,8–1,9-fache ansteigt. Die Ergebnisse zeigen nahezu gleiche Festigkeiten und Strukturen. Mit höherer OH-Zahl, d. h. niederm Molekulargewicht des Polyesters steigen aber deutlich Härte und Belastung (gemessen in kg/cm², bei einer Dehnung von 300%). Aus solchen und ähnlichen Versuchsreihen wurden die schon angeführten günstigsten Bedingungen in Bezug auf Kettenlänge des Polyesters und Größe des Isocyanat-Überschusses bestimmt. Man arbeitet praktisch mit Polyestern der OH-Zahl 50 und 60 und einem Isocyanat-Überschuß von etwa 40–60%.

3. Harnstoff-Bildung mit Wasser und Vernetzung

Die letzte Stufe besteht in der Vernetzung des verlängerten Isocyanat-Polyesters mit Wasser. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen: man kann etwa in den Ansatz des dickflüssigen Isocyanat-Polyesters bei über 100° Wasserdampf so lange einblasen, bis die Masse immer viscoser und zuletzt bröcklig wird. Man führt diesen Schritt im größeren am besten in einem Kneter durch. Ist der Vernetzungsgrad weit genug fortgeschritten, so wird die Masse durch die Schaufeln des Kneters aus dem Apparat herausgedrückt. Einfacher ist es noch, Wasser einzutropfen. Der Reaktionsverlauf ist derselbe, man kann die Wassermenge aber besser dosieren (0,4 g–1,4 g pro 100 g Ansatz). Wichtig ist nun, daß das erhaltene bröcklige Material auf einer Frikionswalze zu einem zusammenhängenden Fell verwälzt werden kann. Dieser Arbeitsgang ist auch sonst in der Gummi-Industrie üblich. Das Walzfell kann bis zur Verpressung einige Zeit, in günstigen Fällen tagelang aufbewahrt werden. Jedoch besteht kein Zweifel, daß es sich auch bei Zimmertemperatur langsam weiter verändert. Einige Stunden Lagerzeit vor dem Verpressen scheinen günstig zu sein. Man verpreßt das Walzfell z. B. 10 bis 15 min bei 150–170° und einem Druck von 50 bis 200 kg/cm². Die Formlinge, z. B. Platten, Schuhsohlen, Absätze, Dichtungsmaterialien usw. sind bei dem ungefüllten Vulcollan schwach gelb bis bräunlich. Das aromatische Isocyanat verleiht ihnen oft eine gewisse Fluoreszenz, bewirkt aber auch eine unerwünschte Verfärbung im Licht nach Dunkelbraun, die natürlich bei technischen Artikeln oder mit Füllstoffen (z. B. mit Ruß) versehenen Gegenständen belanglos ist.

Beim Verpressen reagiert das Material aus, d. h. es werden

die letzten noch vorhandenen Isocyanat-Gruppen verschwinden, wobei der vernetzte Kunststoff entsteht. Außerdem ist in Betracht zu ziehen, daß unter dem Einfluß von Druck und Temperatur im Sinne der an anderer Stelle beschriebenen Abspaltergleichgewichte²⁹⁾ Isocyanat-Verbindungen gelöst und neu geknüpft werden können.

Weichmacher und Füllstoffe

Es seien hier einige Bemerkungen über das Verhalten von Vulcollan gegenüber dem Zusatz von Weichmachern und Füllstoffen eingeschoben. An sich muß es als ein Vorteil des neuen Kunststoffes angesehen werden, daß er (z. B. im Gegensatz zu den Buna-Typen) auch ohne Fremdstoffzusatz sehr hochwertige hochelastische Materialien liefert. Weichmacher und Füllstoffe können an verschiedenen Stellen der Verarbeitung zugesetzt werden – entweder dem Polyester vor dem Isocyanat-Zusatz oder dem verlängerten Isocyanat-Polyester oder endlich dem vernetzten Material auf der Walze. Das letzte Verfahren bewährt sich weniger. Es gibt eine ganze Zahl verträglicher Weichmacher, z. B. Phthalsäureester, Oxykresylcamphan, Fett-säure-Derivate, Thiodibuttersäureester, Zahnenbuna (Buna 32), aromatische Sulfamide u. a. mehr. Schon geringe Zusätze dieser Weichmacher täuschen zunächst eine große Weichheit des Materials vor; sie wirken aber bezüglich einer möglichen Verhärtung eher begünstigend als verzögernd. Wir haben daher dieser Frage keine besondere Beachtung geschenkt. Anders ist es mit den Füllstoffen. Hier muß man ebenso wie bei Naturkautschuk und Buna zwischen „inaktiven“ und „aktiven“ Füllstoffen unterscheiden. Inaktive Füllstoffe, wie z. B. Schwerspat, Talcum, Kreide, Holzmehl usw. wirken einfach als Streckmittel, ohne die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Dagegen gibt es andere Füllstoffe, bei denen aktives Verhalten in Bezug auf Naturkautschuk bekannt ist wie Aktiv-Ruß und „Calcil“ (Calciumsilicat), die auch bei Vulcollan schon in geringer Menge eine ausgesprochene Wertsteigerung hervorrufen. Tabelle 7 enthält Meßwerte bei Äthylenglykol-Adipinsäureester und 1,2-Propylenglykol-Adipinsäureester, die mit Naphthylen-1,5-diisocyanat umgesetzt und nach der Verlängerung mit verschiedenen Mengen Aktiv-Ruß versetzt wurden. Das aktive Verhalten der Füllstoffe gegenüber dem neuen Kunststoff äußert sich

Ansatz	CK III*) Ruß %	Zerreiß- festigkeit kg/cm ²	Bruch- dehnung %	Bleibende Dehnung %	Belastung bei 300% Dehnung kg/cm ²	Härte °Shore	Struktur- festigkeit kg/cm ²
A	—	230	675	17	66	65	146
A	5	220	590	14	75	67	163
A	10	260	603	17	96	70	137
A	15	272	680	16	109	70	275
A	25	275	573	19	146	74	278
A	35	218	440	28	190	82	220
B	—	201	693	14	62	66	77
B	10	224	534	13	124	67	90
B	20	248	528	17	142	75	129
B	30	234	478	12	177	79	162

Tabelle 7. Meßwerte für Vulcollan-Typen, gefüllt mit aktivem CK III-Ruß.

A) Äthylenglykol-Adipinsäurepolyester mit Naphthylen-1,5-diisocyanat

B) 1,2-Propylenglykol-Adipinsäurepolyester m. Naphthylen-1,5-diisocyanat.

Füllstoffzugabe zum verlängerten Isocyanat-Polyester, dann mit Wasser vernetzt.

*) Der Rußgehalt ist in Gewichtsprozenten ausgedrückt und ist auf 100 Teile Polyester bezogen.

durch eine stetige Zunahme der Belastung und Härte mit steigendem Füllstoffgehalt. Desgleichen beobachtet man eine Steigerung der Strukturfestigkeit und des Einreißwiderstandes, die bei höher gefüllten Qualitäten die Werte der Zerreißfestigkeit erreichen können (s. auch Bild 4).

Kunststoffe mit einem derartig hohen Einreißwiderstand waren bisher nicht bekannt. Auch die minder guten Werte des 1,2-Propylenglykolesters lassen sich auf diese Weise bemerkenswert steigern. Die an und für sich begrenzte Füllbarkeit von Vulcollan kann durch gleichzeitige Verwendung von Weichmacher und Füllstoff gesteigert werden, so daß man z. B. für Fußbodenbeläge und ähnliche Verwendungszwecke ein Material mit recht guten mechanischen Eigenschaften herstellen kann.

²⁸⁾ Nach Messungen von H. Rinke reagiert bei einfachen Modellen das Urethanwasserstoff-Atom etwa 80–100 mal langsamer als ein Wasserstoff-Atom der Harnstoff-Brücke.

²⁹⁾ S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 582, 209 [1949].

Verarbeitung

Betrachten wir nun die Verarbeitung von Vulcollan aus Lösung. Es wurde schon beschrieben, daß sich der verlängerte Isocyanatpolyester leicht in Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Aceton, Benzol, Toluol u. a. löst. Diese Lösungen können zum Foliengießen, zur Herstellung von Tauchartikeln oder als Kleb- bzw. Streichlösungen³⁰⁾ verwendet werden. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit sind die Lösungen einige Zeit haltbar. Es wurden Ansätze mit reaktionsträgeren Isocyanaten entwickelt, die sich sogar hervorragend halten.

Die in dünner Schicht z. B. als Folie vergossene Kunststofflösung verliert bald ihr Lösungsmittel durch Verdunsten und zieht gleichzeitig Wasserdampf aus der Luft an, und zwar genug, um über eine Reihe von Zwischenzuständen schließlich in den hochelastischen Zustand überzugehen. Durch Erhitzen kann die Reaktion beendet werden. Jedoch braucht sie längere Zeit, zumindest mehrere Stunden.

Es tauchte also das Problem auf, ob man die Isocyanat-Vernetzung beschleunigen könne. Schon lange war bekannt, daß Pyridin als Katalysator für Isocyanat-Reaktionen verwendet werden kann. Wir fanden bald basische Katalysatoren, die bei weitem schneller und in Mengen von $1/10\%$ und weniger beschleunigend auf die Endvernetzung einwirken.

Die Wirkung dieser Katalysatoren beruht bei allen Isocyanaten auf einer Beschleunigung der Umsetzung mit Wasser. Bei den stark reaktionsfähigen aromatischen Isocyanaten muß man auch an die Dimerisations- und Trimerisations-Reaktionen denken, wie sie auch für Diisocyanate beschrieben sind³¹⁾. In der Tat scheiden Lösungen von Naphthylen-1,5-diisocyanat mit geringen Mengen solcher Katalysatoren nach kurzer Zeit polymere Produkte aus.

Wenn man die Katalysatoren in nicht zu großer Menge anwendet, so bleiben die mechanischen Werte der Endprodukte nahezu unverändert. Da auch hier im Endeffekt ein vernetzter Kunststoff entsteht, ist das erhaltene Material unlöslich oder nur noch quellbar in organischen Lösungsmitteln.

Aus dem mit Wasser vernetzten Vulcollan lassen sich also Preßmaterialien oder durch Gießen dünnwandige Gebilde herstellen. Vergießen in dicker Schicht ist nicht möglich, weil bei der beschriebenen Vernetzung des Isocyanatpolyesters mit Wasser Kohlensäure frei wird. So muß jeder massiv gegossene Artikel blasig werden. Das war zunächst ein Nachteil gegenüber dem I-Gummi, der dank seines anderen Vernetzungsmechanismus

³⁰⁾ O. Bayer, H. Havekoss, H. F. Piepenbrink, E. Windemuth, S. Petersen, W. Bunge, DRP.-Anm. (Nr. nicht mehr bekannt) v. 16. 1. 1945, I.G. Lev.). — Patentanspruch: Klebeverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu verklebenden Materialien mit Lösungen von unter Wasserausschuß hergestellten Kondensationsprodukten aus linearen Polyestern + Diisocyanaten behandelt und diese Kondensationsprodukte in Berührung mit den zu verklebenden Materialien unter dem Einfluß von Feuchtigkeit oder von Diaminen, evtl. zusätzlich von Wärme und Druck, härtet läßt.

³¹⁾ Literatur s. diese Ztschr. 59, 267 [1947]; Fußnoten 47–49 und 70.

mus, im Gießverfahren (z. B. im Schleuderguß³²⁾) verarbeitet werden kann. Durch Abwandlung der Vernetzungsreaktion, also der letzten Stufe, kann aber auch Vulcollan mit seinen hohen mechanischen Eigenschaften gießbar erhalten werden. Dieser für die Praxis wesentliche Fortschritt wird später bekannt gegeben.

Eigenschaften von Vulcollan

Wir zeigten, daß in den Vulcollanen eine neue wertvolle Gruppe von hochelastischen Kunststoffen erschlossen wurde. Tabelle 8 gibt nun eine Gegenüberstellung der aus verschiedenen Polyestern hergestellten Vulcollane gegenüber gefülltem und ungefülltem Naturgummi und Buna S. Bei Besprechung der einzelnen Eigenschaften wird klar, daß Vulcollan nicht die bisher bekannten Elastomeren ersetzen kann — wie bei seinem chemisch vollkommen anderen Aufbau nicht anders zu erwarten ist —, sondern einen neuen Kunststofftyp darstellt, der sich seinen wichtigen Platz neben den bekannten Produkten erobern wird.

Die Reißfestigkeit und die Bruchdehnung lassen die Unterschiede noch nicht klar hervortreten. Die besten Vulcollan-Qualitäten sind besonders im ungefüllten Zustand überlegen. Die Füllung mit Ruß bewirkt eher eine Abnahme der Reißfestigkeit im Gegensatz zu Buna und Naturgummi. Die Belastung (Modul) bei 300% Dehnung und die Härte liegen bei Vulcollan hoch. Bild 3 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve

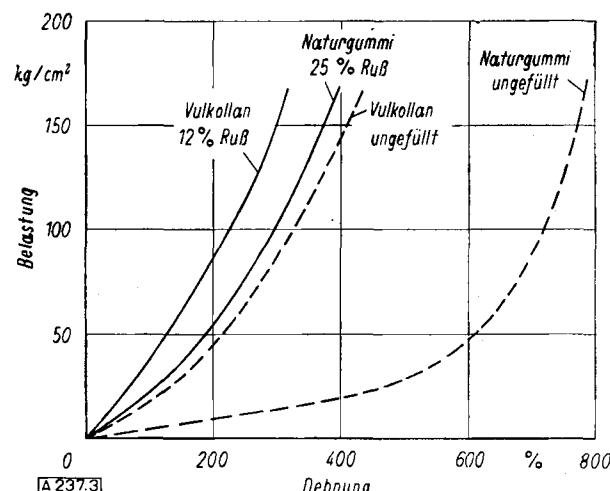


Bild 3. Vergleich der Belastungen

von Vulcollan im Vergleich mit Naturgummi. Ungefülltes Vulcollan zeigt also etwa die Werte von rußgefüllten Naturgummimischungen.

³²⁾ O. Bayer, DRP.-Anm. J 77394 v. 15. 5. 1944 (I.G. Lev.). — Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Verbindungen durch Umsetzung von bis- und polyfunktionellen Isocyanaten mit Verbindungen, die 2 oder mehr mit Isocyanaten reagierende Wasserstoffatome enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Auskondensation und Formgebung ganz oder teilweise unter der Einwirkung von Zentrifugalkräften vornimmt.

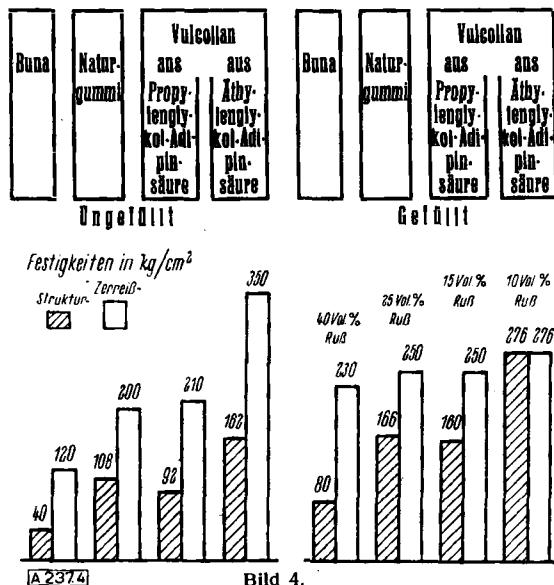
	Naturkautschuk		Buna S		A) Vulcollan aus Athylen glykol-Adipinsäure		B) Vulcollan aus Propylenglykol-Adipinsäure		Vulcollan-mischung aus A : B = 70 : 30
	gefüllt 15 Vol% Ruß	ungefüllt	gefüllt 30 Vol% Ruß	ungefüllt	gefüllt 10 Vol% Ruß	ungefüllt	gefüllt 15 Vol% Ruß	ungefüllt	ungefüllt
Zerreißfestigkeit kg/cm ²	250	170	230	60	275	350	250	220	285
Bruchdehnung %	500	700	500	500	550	650	480	750	725
Belastung bei 300% Dehnung kg/cm ²	70	35	70	30	150	70	175	62	67
Härte *Shore	60	40	65	50	75	65	78	65	65
Strukturfestigkeit kg/cm ²	165	105	80	30	270	158	162	92	133
Elastizität 20°	35	70	50	65	50	65	52	76	65
„ 70°	60	75	55	70	50	70	nicht gemessen	nicht gem.	
Ölfestigkeit Benzin	200%	schlecht	10	(Perbunan)	3	3	„	„	„
„ Aromat	—	—	—	—	40	40	“	“	“
Alkali/Säurebeständigkeit	++	++	++	++	—	—	—	—	—
Alterung	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++	+++
Ozonfestigkeit	—	—	-(+)	-(+)	+++	+++	+++	+++	+++
Wärmebeständigkeit	+	+	++	++	+	+	+	+	+
Abrieb	100	>200	80	>200	45	30	nicht gemessen	nicht gemessen	nicht gem.
Gasdurchlässigkeit	1	nicht gem.	1	nicht gemessen	$1/10$	„	„	„	$1/50$
Spez. Gewicht	1,13	0,95	1,30	0,96	1,32	1,25	1,34	1,25	1,25

Tabelle 8. Vergleich der wesentlichsten Eigenschaften zwischen Naturkautschuk, Buna und Vulcollan

Man hat hier also ein „strammes“ Material vorliegen, das der reversiblen mechanischen Verformung großen Widerstand entgegengesetzt. Das ist ungünstig bei gewissen Artikeln, günstig für den Einsatz im Reifenbau, beim Aufbau von Treibriemen u. a. m.

Wichtig ist weiterhin die Struktur (Einreib-, Weiterreiß- und Kerbfestigkeit). Sie liegt, wie früher schon betont, besser als bei allen bekannten gummielastischen Stoffen.

Bild 4 bringt eine Darstellung der Struktur verschiedener Gummiarten im Vergleich mit deren Zerreißfestigkeit. Es ist bemerkenswert, daß bei einigen gefüllten Vulcollan-Sorten die umgerechnete Strukturfestigkeit die Werte der Zerreißfestigkeit erreicht.



Überlegen ist auch die Quellbeständigkeit von Vulcollan gegenüber Benzin, sogar gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol-Quellung ~ 40%). Quellend wirken vor allem Benzol, Aceton und Methylenchlorid. Mit zunehmender Quellung sinken die Festigkeitswerte, um beim Entquellen wieder die alte Höhe zu erreichen, so wie das bei den bisherigen Gummiarten beschrieben ist³³⁾. Der guten Quellbeständigkeit steht die ebenfalls durch den Polyesteraufbau bedingte geringe Säure- und Alkalifestigkeit gegenüber. Durch lange Einwirkung von kochendem Wasser wird Vulcollan durch Verseifung zerstört, während es bis 70° weitgehend beständig ist. Kocht man Vulcollan-Proben 12 h mit 15 proz. Natronlauge, so wird der Kunststoff in seine Bestandteile zerlegt. Man findet Naphthalen-1,5-diamin, Adipinsäure und Glykol wieder. Diese Verseifbarkeit muß bei der Verwendung von Vulcollan berücksichtigt werden. Die Alterungsbeständigkeit ist ausgezeichnet. Die den ungesättigten Butadienpolymeren anhaftende Oxidationsempfindlichkeit fällt hier ganz fort. Ebenso ist die Beständigkeit gegen Ozon hervorzuheben. Dagegen ist die Wärmebeständigkeit unterlegen. Die mechanischen Werte fallen zwar bis 140° nicht stärker ab als bei Buna und Naturgummi (s. z. B. Tabelle 9).

	bei 20°	bei 70°
Zerreißfestigkeit kg/cm²	311	191
Bruchdehnung %	765	765
Spannungswert bei 300%		
Dehnung kg/cm²	78	49
Härte °Shore	69	64
Rückprallelastizität %	64	58
Strukturfestigkeit kg/cm² ...	175	125

Tabelle 9

Temperaturbeständigkeit von Vulcollan
Athylenglykol-Adipinsäure-Polyester umgesetzt mit Naphthalen-1,5-diisocyanat

Jedoch wird Vulcollan beim Erhitzen auf über 200° stark angegriffen. Dies ist wohl mit der relativen Unbeständigkeit der Isocyanat-Bindungen zu erklären (Abspalter³⁰).

Kehren wir nun zu einigen mechanischen Eigenschaften zurück. Vorzüglich ist der Abrieb von Vulcollan. Er liegt z. T. besser als bei den besten Buna-Qualitäten und ist erst recht dem

³³⁾ J. Wildschut: Technological and Physical Investigation on Natural and Synthetic Rubber, Elsevier-Verlag 1946.

des Naturgummis überlegen. Daher dürfte im Vulcollan ein hervorragendes Produkt vorliegen für alle Materialien, die einem starken Verschleiß ausgesetzt sind (z. B. Schuhabsätze). Ausgezeichnet ist auch die geringe Gasdurchlässigkeit der Vulcollanfolie, die nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ gegenüber einer vergleichbaren Naturgummifolie beträgt. Es ist uns inzwischen gelungen, Vulcollan-Schläuche herzustellen, bei denen man diese guten Eigenschaften praktisch ausnutzen kann. Hervorgehoben sei auch die sehr geringe Dämpfung von Vulcollan d. h. bei mechanischer Verformung wird weniger Energie in Wärme umgewandelt als bei Buna und Naturgummi.

Nachteilig bei Vulcollan ist, daß es durch Zusätze in seinen Eigenschaften weniger modifiziert werden kann als die Butadienpolymeren. Das spezifische Gewicht beträgt 1,2 und ist höher als bei den klassischen Gummiarten. Vulcollan zeigt im gedehnten Zustand ebenso wie Naturgummi ein ausgeprägtes Röntgendiagramm, das die Buna-Typen mit Ausnahme der Kaltpolymerivate nicht aufweisen. U. U. auftretende Verstrammungen zeigen sich ebenfalls in der Röntgenanalyse.

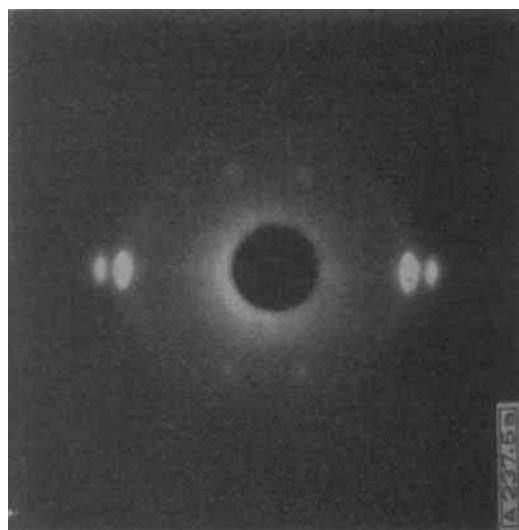


Bild 5a
Vulcollan aus Athylenglykol-Adipinsäure-Polyester
1:5 gestreckt
Gut ausgebildetes Faserdiagramm; stark krystallin

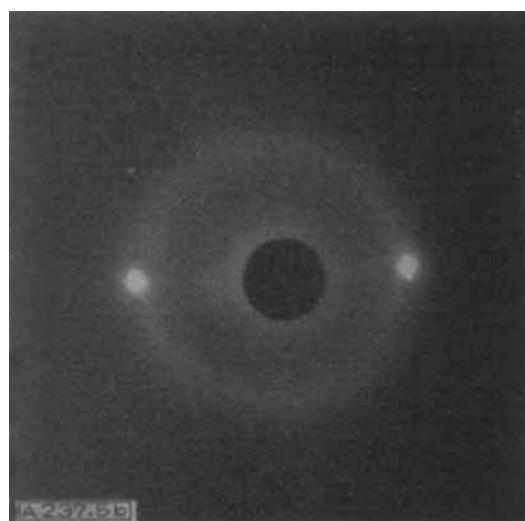


Bild 5b
Vulcollan aus Propylenglykol-Adipinsäure-Polyester
1:5 gestreckt
Parallellagerung der Ketten, jedoch im wesentlichen amorph

So stehen sich bei Vulcollan Vorteile und Nachteile gegenüber. Wesentlich für die Beurteilung von Vulcollan sind die Verarbeitungsfragen, die hier nur gestreift werden können. Man muß z.T. gänzlich neue, der Gummi-Industrie bisher fremde Wege einschlagen, was einer breiteren Anwendung zweifellos zunächst hindernd im Wege stehen wird. Selbstverständlich werden aber die neuen technischen Effekte die Einführung neuartiger und

u. U. sogar einfacherer Arbeitsmethoden rechtfertigen. Endlich ist der Preis für den Großeinsatz von Vulcollan von ausschlaggebender Bedeutung. In einer Zeit, in der Naturgummi sehr billig angeboten wird und in der drückende Bestimmungen auf der Industrie lasten, kann die Frage nach der Wirtschaftlichkeit noch nicht klar beantwortet werden^{34).}

Elastomere der Polyesterreihe anderen Aufbaus

Im In- und Auslande wurde seit 1938 über gummielastische Kunststoffe auf Polyesterbasis gearbeitet. Dabei muß man zwei Typen von Elastomeren unterscheiden. Die eine Arbeitsrichtung befaßt sich mit vernetzten Polyestern, die ohne Zusatz von Isocyanaten hergestellt sind, die andere verwendet dazu ebenfalls Diisocyanate^{34a).}

Bei der Betrachtung der Estergummitypen ohne Isocyanate seien zunächst die Arbeiten von *Karl Wolf*, (I.G. Ludwigshafen) angeführt.

Wolf beschäftigte sich 1938–1940 recht eingehend mit Polyestern aus Dicarbonsäuren einerseits und Glykolen und 3-wertigen Alkoholen andererseits und beobachtete bereits, daß vernetzte Polyester aus Adipinsäure, Glykol und Glycerin Stoffe mit einer echten Kautschuk-Elastizität ergeben, wengleich auch derartige Massen, die zur Herstellung von Linoleum technisch Verwendung gefunden haben, keinerlei Festigkeit und Kerzhähigkeit aufweisen.

In einem ausführlichen Referat im Rahmen der wissenschaftlichen Kautschuk-Kommission der ehem. I.G.-Farbenindustrie am 22. 7. 1943 hat er sich eingehend mit den theoretischen Grundlagen dieses Phänomens auseinandergesetzt. Danach dürften, wenn es gelänge, derartige Polyester in ihrer Kettenlänge wesentlich zu verlängern und infolgedessen die Vernetzungsstellen auch in größeren Abständen zu halten, die mechanischen Eigenschaften derartiger Elastomerer gesteigert werden. Seine Voraussagen sind durch unsere Arbeiten über das Vulcollan weitgehend bestätigt.

In den Laboratorien der Bell Telephone Comp. wurden Arbeiten über Polyester unternommen, welche geringe Mengen an ungesättigten Komponenten enthalten. Es wurde z. B. ein Äthylenglykol-Sebacinsäure-Polyester entwickelt, welcher bis zu 3% Maleinsäure einkondensiert enthält^{35).} Dieses Material läßt sich durch Erhitzen mit Benzoylperoxyd zu einem vernetzten Kunststoff mit gummielastischen Eigenschaften umsetzen. Dabei werden anscheinend zwischen den einzelnen linearen Polyesterketten C–C-Bindungen geknüpft^{36).} Das erhaltene Material

³⁴⁾ Die anwendungstechnischen Arbeiten zur Entwicklung des Vulcollans wurden von der Lack- und Kunststoffprüfstelle und von dem Kautschuk-Zentrallaboratorium Leverkusen (Leitung: *E. Konrad*) weitgehend gefördert. Es waren hieran vor allem die Herren: *A. Höchlein* und *H. Pfeffer*, später *E. Weinbrenner* und *C. Mühlhausen* beteiligt.

^{34a)} S. auch diese Ztschr. 59, 269 [1947]; Lit.-Zitate 75–80.

³⁵⁾ *B. S. Biggs, R. H. Erickson, C. S. Fuller*, Ind. Chem. Engng. 39, 1090 [1947].

³⁶⁾ *W. O. Baker*, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1125 [1947].

ist unter dem Namen Paracone in den Handel gekommen. Durch Füllung mit Calciumcarbonat oder Eisenoxyd lassen sich die mäßigen mechanischen Eigenschaften verbessern. Es werden Reißfestigkeiten bis 130 kg/cm² angegeben. Technische Bedeutung haben diese Produkte anscheinend nicht erlangen können.

Wichtiger sind die mit Diisocyanaten modifizierten Polyester. Neben den beschriebenen deutschen Produkten, dem I-Gummi und dem Vulcollan wurden in Amerika und England Elastomere auf dieser Grundlage entwickelt. Die Firma DuPont besitzt ebenfalls ein Patent³⁷⁾ über die Umsetzung von Polyester und Polyesteramiden mit Diiso-(thio)-cyanaten im Überschuß, wobei „kreuzweise gebundene Polymere“ entstehen sollen. Die oben beschriebene Bedeutung des Wassers bei dieser Vernetzungsreaktion wurde nicht erkannt, da „vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff und Feuchtigkeit gearbeitet werden soll“. Hauptsaichlich wurde im Ausland wohl mit Polyesteramiden gearbeitet.

DuPont und die J. C. J. verwenden z. B. Polyesteramide aus Adipinsäure, Äthylenglykol und Monoäthanolamin. Der auf ein Mol-Gewicht von 5000 vorkondensierte Ester wird mit der theoretischen Menge eines Diisocyanates verlängert, und das noch lineare Gebilde in einer getrennten Stufe vernetzt. Dazu verwendet man Formaldehyd oder Formaldehyd-abgebende Mittel, Bichromate oder auch Polyisocyanate. Der Formaldehyd greift an den Amid-Resten der Amidester ein. Der vernetzte Kunststoff ohne bemerkenswerte Strukturfestigkeit trägt den Namen „Vulcaprene“ und dient zur Gewebeimprägnierung, zum Kleben und Lackieren^{38).}

Neuerdings sind auch gummielastische Produkte aus Polyestern von di- bzw. polymerisiertem Sojabohnenöl beschrieben worden, welche mit Diisocyanaten umgesetzt wurden^{39).}

Die mechanischen Eigenschaften unseres Materials werden von diesen Typen bei weitem nicht erreicht. Durch FIAT-Berichte wurden unsere Ergebnisse teilweise im Ausland veröffentlicht^{40).}

Zur gegebenen Zeit werden wir über die weiteren Erkenntnisse und Fortschritte dieses Gebietes und die von uns entwickelten theoretischen Grundlagen sowie über die anwendungstechnischen Arbeiten berichten.

Eintrag am 22. Oktober 1949.

[A 237]

³⁷⁾ *E. Christ u. E. Hanford*, Am. P. 2333639 v. 2. 6. 1940 (DuPont). Vgl. auch ^{38).}

³⁸⁾ I.C.I.-Patente: *D. H. Coffey, I. G. Cook, W. H. Lake* E. P. 574134 (v. 26. 10. 1942); *W. F. Smith, J. M. Buist, D. A. Harper, G. N. Welding E. P. 581143* (v. 21. 12. 1942); *W. F. Furness, L. E. Perrins*, E. P. 581144 (v. 10. 2. 1943); *D. H. Coffey, G. H. White*, E. P. 581146 (v. 25. 6. 1943); *W. F. Smith, G. H. White, D. A. Harper*, E. P. 585083 (v. 28. 2. 1945); s. auch *D. A. Harper, W. F. Smith, H. G. White*, Proc. of the Second Rubber Technologie Conference 1948, S. 61–68 und E. P. 585205; DuPont: *G. T. Vaala, C. E. Frank*, Am. P. 2422271 [1943].

³⁹⁾ *J. C. Cowan u. Mitarb.*, Ind. Engng. Chem. 41, 1647 [1949].

⁴⁰⁾ The Rubber Industry in Germany, British Intelligence Objectives Overall Report No. 7, BIOS Final Report No. 1166 (Interrogation vom August 1946; CIOS File XXV–34; s. auch Modern Plastics 1945, 152 J.).

Die Verbrennung der Fettsäuren im tierischen Organismus

Von Prof. Dr. F. L. BREUSCH, z. Chemisches Institut der Universität Istanbul, Türkei*).

Die verschiedenen möglichen Wege des Fettsäurenabbaues, β -, α - und α , γ -Oxydation, 9,10-Dehydrerierung, der Abbau durch Lipoxydasen, die ω - sowie die alternierende β -Oxydation und die Abbauwege der mittleren und höheren Fettsäuren werden dargestellt. Aus dem Tricarboxylsäurecyclus und dem Zusammenwirken von Zucker- und Fettverbrennung ergibt sich die Gesamtbilanz des Fettsäurestoffwechsels.

1) Einleitung

Es gibt fünf Experimentalstufen der Untersuchung des Umsatzes einer Substanz im tierischen Körper: 1) Fütterungsversuche am ganzen Tier; 2) Durchströmungsversuche an überlebenden Einzelorganen, 3) Bebrütungsversuche eines Substrats mit überlebenden Gewebeschritten oder mit Gewebebrei; 4) Bebrütung eines Substrats mit extraktiv angereicherten Enzymsystemen; 5) Quantitative Untersuchung der Substratsveränderung mit Lösungen reiner krystallisierten Enzyme.

Während die Biochemie des Zucker- und Aminosäure-Stoffwechsels teilweise schon bei Stufe 4 und 5 angekommen ist, ist

* Nach einem auf der deutschen Physiologentagung im Oktober 1948 in Frankfurt gehaltenen Vortrag.

die Biochemie des Fettsäurestoffwechsels bis vor wenigen Jahren nicht über Stufe 1 und 2 gediehen.

Die Gründe liegen darin, daß im Gegensatz zu den Substraten des Zucker- und Aminosäure-Stoffwechsels die Substrate des Fettsäurestoffwechsels wasserunlöslich sind. Will man für die Versuche nicht undefinierte kolloidale künstliche Fettemulsionen oder ebenso undefinierbare Phosphatid-Suspensionen verwenden, so muß man die Gewebebebrütung mit wasserlöslichen Natriumsalzen der Fettsäuren ausführen, die aber in Gewebe schritten oder in Gewebebrei nur langsam durch die Zellwände zu den Enzymen diffundieren und außerdem (wenigstens bei höheren Seifen) schon in kleiner Konzentration wegen Oberflächenspannungs-Änderungen Störungen der Enzymproteine verursachen.