

flüssig über salbenartig, fest und brüchig bis zu fest und außerordentlich zäh. Die höchsten Molekular-Gewichte, die erreicht werden konnten, entsprechen einem K-Wert von etwa 100³¹⁾. Die Polymerisate lassen sich in geschmolzenem Zustand durch Düsen pressen. Man kann auf diese Weise Fäden erzeugen, die durch Recken orientiert werden können. Der Übergang von dem orientierten in den nicht orientierten Zustand bzw. der Schmelzpunkt liegt bei allen Polymerisaten unter 60 °C. Die Mischpolymerisate von Tetrahydrofuran mit 1.2-Oxydo-Verbindungen, z. B. Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd, lassen sich bis zu sehr hohen Molekulargewichten herstellen. Sie sind Flüssigkei-

³¹⁾ Der K-Wert ist ein konzentrationsunabhängiges Viscositätsmaß auf Grund der Beziehung

$$\log \eta_r = \left(\frac{75 K^2}{1 + 1,5 c K} + K \right) c$$

Es bedeuten η_r die gemessene relative Viscosität, gemessen bei 25 °C, c die Konzentration in g/100 cm³. H. Fikentscher, *Cellulosechemie* 13, 60 [1932]; H. Fikentscher u. H. Mark, *Kolloid-Z.* 49, 135 [1929]. A. Peterlin in H. A. Stuart: *Die Physik der Hochpolymeren*, Bd. 2, S. 319, Springer-Verlag, Berlin 1953.

ten mit bemerkenswert flachem Verlauf der Temperatur-Viscositätskurve. Vertreter dieser Gruppe sind wertvolle Schmiermittel. Mischpolymerisate mit bifunktionellen 1.2-Oxydo-Verbindungen wie Butadien-dioxyd oder Resorcin-bis-2.3-oxydo-n-propyläther sind vernetzt und nur noch quellbare, unschmelzbare Produkte mit elastischen Eigenschaften.

Die Polymerisate sind infolge der zahlreichen Sauerstoff-Atome hydrophil. So nehmen alle flüssigen Polymerisate und Mischpolymerisate etwas Wasser auf und sind mehr oder weniger löslich in Wasser.

Bei höherer Temperatur werden die Tetrahydrofuran-Polymerisate zum Monomeren abgebaut, wenn Verbindungen zugegen sind, die diesen Vorgang katalytisch beschleunigen. Das sind besonders Metallhaloide, anorganische Säuren, saure Silicate wie Bleicherden und Polysäuren. In Abwesenheit von katalytisch wirksamen Verbindungen sind die Tetrahydrofuran-Polymerisate bis etwa 300 °C beständig.

Eingegangen am 22. Juli 1960 [A 58]

Das Aufbauprinzip der Urethan-Elastomeren „Vulkollan“^{*)}

Von Prof. Dr. OTTO BAYER und Dr. ERWIN MÜLLER

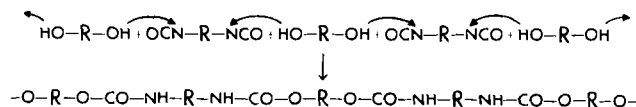
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zu seinem 60. Geburtstag freundschaftlichst gewidmet

Es wird zusammenfassend über den Aufbau von Elastomeren aus Diisocyanaten und langkettigen unpolaren Glykolen berichtet, die zu technisch wertvollen Produkten, den sogenannten Vulkollanen, geführt haben. Aus dieser Gruppe wurde ein neuartiger Werkstoff, das sogenannte Hartvulkollan, entwickelt, ein hartes Material hoher Festigkeit, das sich Stößen und schnellen Schwingungen gegenüber hochelastisch verhält.

Einleitung

Etwa bis zur Mitte der 30-iger Jahre glaubte man, technisch brauchbare und hochwertige Elastomere nur durch Polymerisation von Dienen und anschließende Vernetzung der Polymerisate in Anlehnung an das Vorbild des Naturkautschuks herstellen zu können. Nach der Auffindung des Diisocyanat-Polyadditions-Prinzips^{1,2)}, das ja bekanntlich gestattet, durch Anlagerung von Di- und Polyisocyanaten an Di- bzw. Polyhydroxy- bzw. -amino-Verbindungen lineare und vernetzte Makromoleküle architektonisch aufzubauen, stellte es sich bald heraus, daß geringfügig verzweigte OH-gruppenhaltige aliphatische Polyester



Mechanismus der Polyurethanbildung (linear)

sich mit Diisocyanaten zu elastischen Polyaddukten vereinigen. Diese besitzen jedoch ungenügende Gebrauchswerte³⁾.

Anknüpfend an diese ersten Beobachtungen wurden nun im Laufe der Jahre nach dem Diisocyanatpolyadditions-

Prinzip hochwertige Elastomere, die sog. „Vulkollane“, entwickelt, die in vielen wichtigen Eigenschaften die Kautschukvulkanisate erheblich übertreffen. Da diese Arbeiten

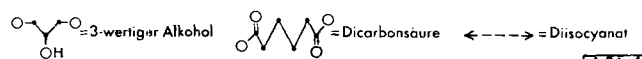
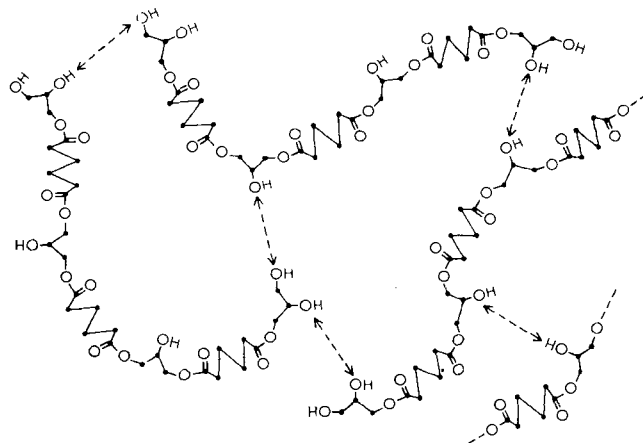


Abb. 1. Vernetzungsschema einer Poly-hydroxy-Verbindung mit einem Diisocyanat

^{*)} Eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabriken Bayer AG.

¹⁾ O. Bayer, *Angew. Chem.* 59, 257 [1947].

²⁾ A. Höchtl, „Kunststoffe aus Polyurethanen“, *Kunststoffe* 40, 221 [1950].

³⁾ *Angew. Chem.* 62, 57 [1950].

Molekülbau und Substanzeigenschaften

Wie wir bereits dargelegt haben^{4,5}), gingen wir (1944) von der Konzeption aus, daß das ideale Kautschukmolekül die Struktur eines möglichst gleichmäßigen Netzwerkes haben müsse (Abb. 2).

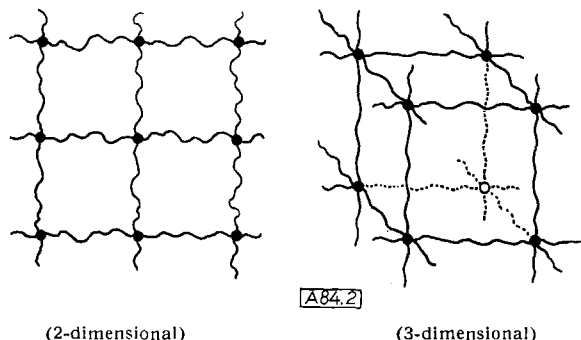


Abb 2

Legt man nämlich an ein derartig gleichförmiges Netzwerk eine Zugspannung an, so verteilt sich diese gleichmäßig über das gesamte Netz, was eine maximale

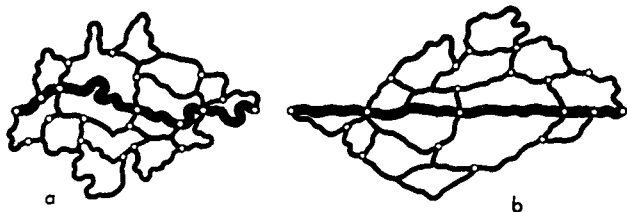


Abb. 3. a) Kautschukmolekül in der wahrscheinlichsten Lage;
b) Kautschukmolekül im gedehnten Zustand

Strukturefestigkeit zur Folge haben muß. Bei den statistisch vernetzten Kautschukketten wirkt sich dagegen die Zugspannung praktisch nur an den gehäuftten Vernetzungsstellen aus, so daß diese leichter überbeansprucht werden und infolgedessen eher reißen.

$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$

Die Idealstruktur eines Elastomeren lässt sich experimentell nicht verwirklichen, denn sie setzt bei einem Flächengebilde bereits 4 und bei einer dreidimensionalen Struktur 6 Verknüpfungsmöglichkeiten an etwa der gleichen Stelle voraus.

Da an einem Knotenpunkt praktisch nur 3 Kettenteile miteinander verbunden werden können, konnte nur ein Aufbau, wie ihn Abb. 4 zeigt, angestrebt werden. (2 Mol)

Auch dieser läßt eine gleichmäßige Verteilung einer angelegten Zugspannung auf das Gesamtmolekül zu. Aus der Zeichnung ist ersichtlich, daß einige

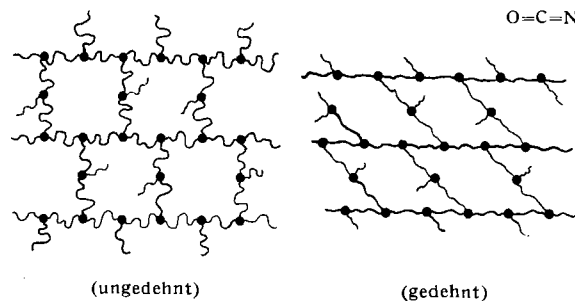


Abb. 4.

fehlende Verknüpfungen praktisch nur wenig Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften haben können.

Selbst wenn das zu realisierende Makromolekül infolge des erschwerten Zusammentreffens der reagierenden Endgruppen nur etwa die Struktur der Abb. 5 hätte, so wären hochwertige Elastomere zu erwarten.

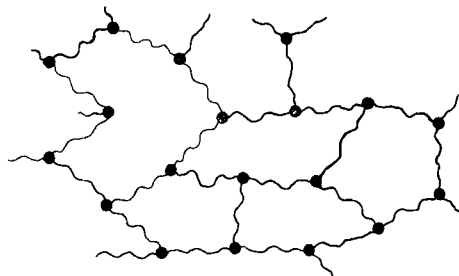
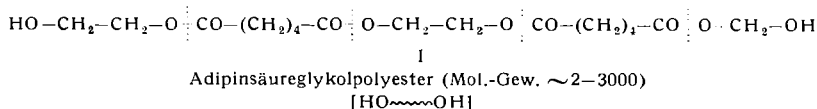


Abb. 5.

Sehr glücklich wirkte sich der Gedanke aus, an den Knotenpunkten starre Moleküle (z. B. Naphthalin-Kerne) einzubauen, die gewissermaßen als Abstandhalter dienen sollten, um so die freie Beweglichkeit der Kettenteile zu ermöglichen. Die Kettenteile dürfen nur schwach polare Gruppen enthalten, so daß sie im ungedehnten Zustand amorph und im gedehnten Zustand orientiert, d. h. kristallin sind. Dies setzt einen weitgehend einheitlichen Aufbau voraus. Auch dürfen in oder an der Kette keine reaktionsfähigen Gruppen vorhanden sein.

Aufbau von Vulkollanen

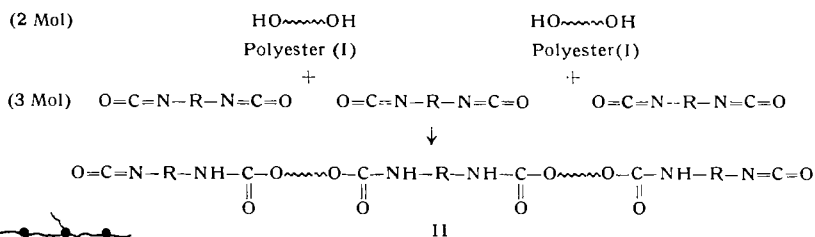
Um Elastomere, die diese Voraussetzungen erfüllen, zu erhalten, gingen wir von rein linearen Polyestern, z. B. solchen aus Adipinsäure und Glykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 2–3000, aus, die an



Adipinsäureglykolpolyester (Mol.-Gew. $\sim 2-3000$)
[HO~OH]

jedem Ende noch eine Hydroxy-Gruppe tragen (I) und setzten diese mit Diisocyanaten, z. B. mit Naphthalin-1.5-diisocyanat, um.

Addiert man genau n Moleküle des Diisocyanates an n Moleküle des Bis-hydroxy-polyesters (I), so entstehen orientierbare Fasern hoher Festigkeit, die unter 100°C



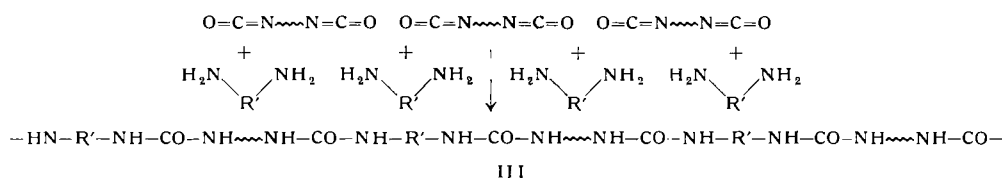
schmelzen. Zum Aufbau von Elastomeren, d. h. von vernetzten Produkten, ist es erforderlich, daß das Diisocyanat im Überschuß angewandt wird. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, zwei Moleküle des langen Glykols an etwa drei Moleküle Diisocyanat zu addieren. So entsteht zunächst ein höhermolekulares, lineares Diisocyanat (II).

Dieses „verlängerte Diisocyanat“ II (abgekürzt: $\text{O}=\text{C}=\text{N}\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$) läßt sich auf verschiedene Weise in ein Makromolekül mit ziemlich gleichmäßiger Netzstruktur überführen:

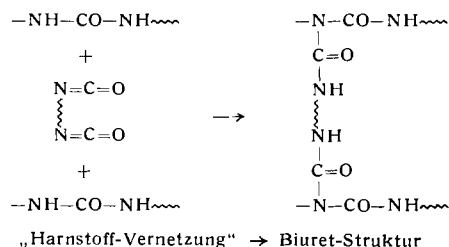
⁴⁾ O. Bayer, E. Müller, S. Petersen, H. F. Piepenbrink u. E. Windemuth, Angew. Chem. 62, 57 [1950].

⁵⁾ E. Müller, O. Bayer, S. Petersen, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt u. E. Weinbrenner, ebenda 64, 523 [1952].

das Wasser bzw. Diamin) im Unterschuß sein muß. Der Aufbau der Ketten V vollzieht sich jetzt ausschließlich unter

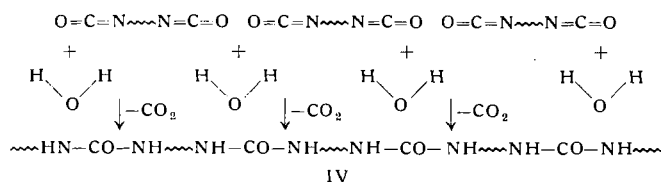


sich an den Harnstoff-Gruppen mit unverbrauchten Diisocyanat-Molekülen (II) unter Biuret-Bildung umsetzen, d. h. vernetzen:



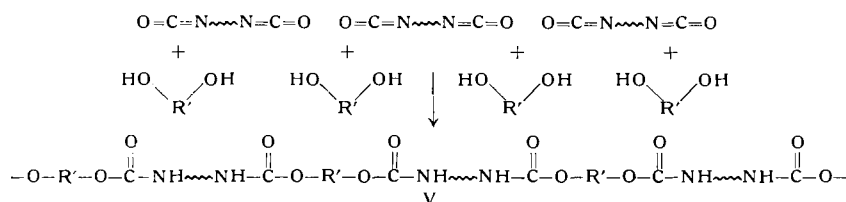
Da das die Ketten aufbauende „verlängerte Diisocyanat“ (II) das gleiche ist wie das die Ketten vernetzende, haben die auf diese Weise hergestellten Elastomeren die Struktur eines Netzwerkes mit nahezu gleichmäßiger Maschenweite (entsprechend der Abb. 4). Tatsächlich besitzen diese Elastomeren die höchsten Festigkeiten und den geringsten Abrieb, die je an kautschukelastischen Materialien gemessen worden sind. – Um das Optimum zwischen Elastizität und einer möglichst geringen bleibenden Dehnung¹ zu erzielen, werden in der Praxis nicht alle Quervernetzungen hergestellt; mit anderen Worten, das Netz wird verhältnismäßig weitmaschig gehalten.

Elastomere mit fast den gleichen Eigenschaften entstehen auch, wenn man das „verlängerte Diisocyanat“ II statt mit einem Diamin, mit Wasser umsetzt. Die Bildung des dabei entstehenden linearen Polyharnstoffs IV vollzieht sich unter Decarboxylierung:



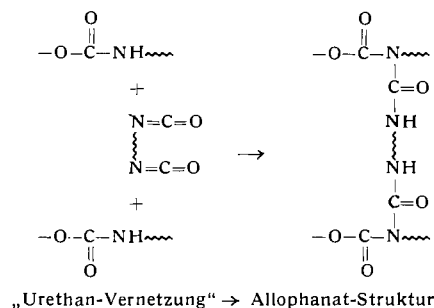
Die Vernetzung dieses Polyharnstoffs IV verläuft vollkommen analog wie die des Polyharnstoffs III.

Die Erkenntnis, daß in Abwesenheit oder in Gegenwart von nur wenig Harnstoff-Gruppen auch Urethan-Gruppen mit dem verlängerten Diisocyanat unter Vernetzung

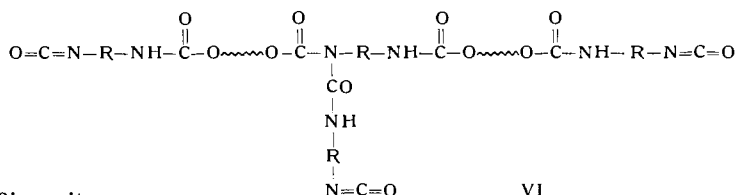


reagieren, führte zu einem weiteren Typ von Elastomeren. Zu deren Herstellung setzt man das „verlängerte Diisocyanat“ II mit einem kurzkettigen Glykol, wie z. B. 1,4-Butylenglykol, um, wobei das Glykol (ebenso wie vorher

Bildung von Urethan-Gruppen, während die Vernetzung über Allophanat-Gruppen erfolgt:

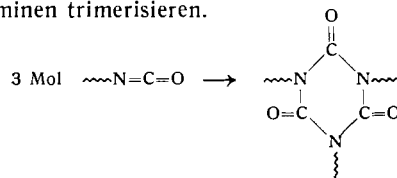


Da die Allophanat-Gruppen thermisch leichter rückspalten — d. h. bei der Vernetzungstemperatur (150 °C) liegt ein Gleichgewichtszustand vor — weist das Netzwerk dieses Typs mehr Unregelmäßigkeiten auf, als das mit der Biuret-Struktur. Infolgedessen sind diese Elasto-



meren in ihren mechanischen Eigenschaften den Biuret-Vulkollanen etwas unterlegen. Ob eine Allophanat-Ver-netzung nicht auch bei den anderen Vulkollan-Typen in geringem Umfang vorliegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist nämlich nicht ausgeschlossen, daß bei der Herstellung des „langkettigen Diisocyanats“ II in geringerem Ausmaß ein verzweigtes Triisocyanat (etwa VI) mit-entsteht.

Schließlich lassen sich Isocyanat-Gruppen noch mit tertiären Aminen trimerisieren.



Diese Reaktion auf das „verlängerte Diisocyanat“ II angewandt, ergibt aber weniger wertvolle Elastomere, da derartige Typen zu stark vernetzt sind.

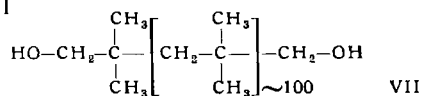
Wie dargelegt wurde, ist es also möglich, nach dem Diisocyanatpolyadditions-Prinzip Elastomere herzustellen, die in ihrem Aufbau weitgehend dem „Idealmodell“ (Abb. 4) ähneln. Natürlich sind die Eigenschaften dieser „Vulkollane“ nicht nur von dem Aufbau des Netzwerks, sondern auch von der Art der am Aufbau beteiligten Komponenten abhängig.

Von den Polyestern haben sich die linearen Adipinsäure-Glykol-Polyester mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 2–3000 am geeignetsten erwiesen. Die daraus erhaltenen Produkte zeichnen sich durch sehr hohe

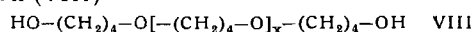
Zerreifestigkeiten, Einreifestigkeiten und einen geringen Abrieb aus und behalten ihre kautschukelastischen Eigenschaften bis zu -25°C bei. Eine Verbesserung der Kltefestigkeit wird durch Herabsetzung der Kristallisations-tendenz der Polyesterketten erreicht. Zu diesem Zweck ersetzt man einen Teil des thylenglykols durch ein anderes Glykol, z. B. durch 1.4-Butandiol oder 1.2-Propandiol. Polyester mit vielen Seitenketten, wie beispielsweise solche aus 1.2-Propandiol oder Methyladipinsuren ergeben infolge der Verminderung der zwischenmolekularen Kräfte Elastomere mit schlechteren Eigenschaften. Eine Verlängerung der Adipinsäure-Glykol-Polyesterketten um das doppelte bis dreifache hat ein Absinken der mechanischen Werte zur Folge. Die bleibende Dehnung und die Kristallinität der daraus hergestellten Netzwerke nehmen zu. Polyester aus längeren Dicarbonsäuren (wie z. B. Korksäure oder Sebacinsäure) oder auch aus Adipinsäure + 1.10-De-kandiol führen zu Vulkollanen, die den aus Adipinsäure-Glykol-Ester aufgebauten sowohl im elastischen Verhalten als auch in der Breite des elastischen Temperaturbereiches etwas unterlegen sind. Ist der Polyester aus zu kurzket-tigen Komponenten, wie beispielsweise aus Bernsteinsäure + Äthylenglykol, aufgebaut, so erhält man mehr lederartige Produkte.

Da die Polyester durch Verseifung abgebaut werden, haben wir bereits in einem sehr frühen Stadium unserer Ar-beiten Umschau nach anderen langkettigen Glykolen mit unpolaren Kettengliedern gehalten.

Vinylpolymerisate mit endständigen Hydroxy-Gruppen, wie z. B. VII

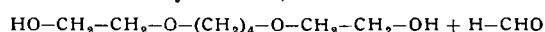


sind technisch nicht herstellbar, so daß praktisch nur die Möglichkeit bestand, langkettige Glykole über Hetero-atome aufzubauen. Im Jahre 1943 haben wir uns den durch Polymerisation von Tetrahydrofuran⁶⁾ erhältlichen Gly-kolthern (VIII)



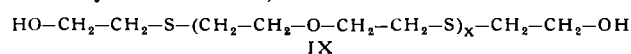
zugewandt, einer Verbindungsklasse, die in den letzten Jahren in den Laboratorien der Firma DuPont eingehend bearbeitet und zur Herstellung von Elastomeren („Adi-prene“) verwendet worden ist⁷⁾.

Auch lineare Polyacetale, z. B. solche aus

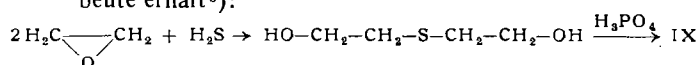


ergeben Elastomere, die aber nur zur Herstellung der so-geannten „Hartvulkollane“ (s. unten) von Interesse sind.

Besonders vielversprechend und billig zugänglich sind die Polythiother IX,



die man überraschend leicht durch Polykondensation des Bis-(β -hydroxy-thyl)-sulfids mittels Phosphorsäure in je-dem gewünschten Kondensationsgrad in vorzüglicher Aus-beute erhlt⁸⁾:



Als brauchbare Diisocyanate für den Vulkollan-Auf-bau seien das Toluol-2.4- und -2.6-diisocyanat, Diphenyl-methan-4.4'-diisocyanat und vor allem Naphthalin-1.5-

⁶⁾ s. H. Meerwein u. Mitarbeiter, Angew. Chem. 72, 927 [1960].

⁷⁾ R. J. Athey, „Liquid Urethane Elastomers“, Rubber-Age 85, 77 [1959]; R. G. Arnold, J. A. Nelson u. J. J. Verbane, „Recent Advances in Isocyanate Chemistry“, Chemical Reviews 57, 47 [1957]; Firmenschrift DuPont: „Adipren L“ A Liquid Poly-urethane Elastomer [1957].

⁸⁾ Farbenfabriken Bayer AG., D.B.P. 1039 232 (1956), Erf. H. Holt-schmidt.

diisocyanat („Desmodur 15“) genannt. Letzteres ergibt weit-aus die besten physikalischen Werte, was seine Ursache in der besonders großen Reaktivität und völlig gleichen Reaktions-geschwindigkeit der beiden Isocyanat-Gruppen hat. Außer-dem dienen die Naphthalin-Moleküle an den Knotenpunk-ten des Netzwerkes gewissermaßen als Abstandhalter.

Nimmt man anstelle der Diisocyanate andere, mit Hydroxygruppen reagierende bifunktionelle Verbindungen zur Kettenverlängerung und -vernetzung, so erhält man keine brauchbaren Elastomeren; die Diisocyanate nehmen also auf Grund ihrer schnellen, stark exothermen und quan-titativen Umsetzung eine Sonderstellung ein. Zur Ketten-verlängerung sind die Diisocyanate unbedingt erforderlich; die Endvernetzung ist einigermaßen befriedigend auch mit anderen bifunktionellen Reaktionspartnern möglich, wobei man sich dann allerdings von dem „Idealmodell“ (Abb. 4) entfernt (s. u.).

Zur Verarbeitung

Die beschriebenen Grundreaktionen zur Darstellung hoch-wertiger Elastomeren lassen sich, was die praktische Durch-führung betrifft, beliebig variieren und kombinieren.

Beim Aufbau des makromolekularen Netzwerkes kann man beispielsweise von den dünnflüssigen Ausgangsmate-rialien direkt oder von relativ niedermolekularen Vorkon-densaten ausgehen und so nach dem Gießverfahren den exotherm verlaufenden Additionsproe unter Formge-bung ablaufen lassen. Die Vernetzung geschieht dann durch Nachbehandlung der Formkörper bei $100-110^{\circ}\text{C}$. Damit ist es zum ersten Mal möglich geworden, Elastomere durch Gießen herzustellen. Diese besitzen eine Rückprall-elastizität von 40–60 %, eine Shorehärte von 60–70, eine ungewöhnlich hohe Kerbzähigkeit und einen erheblich ge-ringeren Abrieb als die besten Naturkautschukvulkanisate. Außerdem sind die Öl- und Alterungsbeständigkeit sehr gut. Von Nachteil ist das Absinken der mechanischen Werte oberhalb $80-100^{\circ}\text{C}$ und die Hydrolysierbarkeit der Polyesterprodukte durch Heißdampf. Die auf Polythio-Äther-Basis (s. IX) erhaltenen Elastomere hingegen sind verseifungsbestndig, bis -50°C elastisch und besonders lfest. Allerdings haben diese nicht mehr das hohe mecha-nische Niveau der Polyester-naphthalin-1.5-diisocyanat-Elastomeren.

Derartige Elastomere sind als „Vulkollane“^{9–12)} im Han-del, werden aber z. T. auch von ausländischen Firmen in Anlehnung an unsere grundlegenden Erkenntnisse herge-stellt. Auf diesem Gebiet sind bis jetzt mehrere 100 in- und ausländische Patente bekannt geworden.

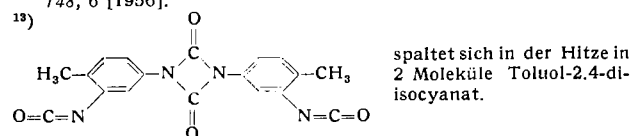
Bei anderen Verarbeitungsverfahren, die sich mehr an die konventionelle Kautschukverarbeitung anlehnen, treibt man die Polyaddition zunächst nur so weit, daß noch plastische, lineare oder schwach verzweigte Addukte entstehen. Diese sind lagerfähig und verhalten sich auf der Walze wie masti-zierter Kautschuk. Sie können durch Zugabe von Diisocyanaten – insbesondere von Desmodur TT¹³⁾ – in Vulkanisier-pressen endvernetzt werden. Die Eigenschaften derartiger

⁹⁾ Die zu deren Aufbau dienenden Diisocyanate sind als „Desmo-dure“ und die langen Bis-hydroxy-Verbindungen als „Desmo-phene“ im Handel.

¹⁰⁾ Vulkollan als Konstruktionsmaterial für den Maschinenbau, s. Firmenschrift [1959] der Farbenfabriken Bayer AG.

¹¹⁾ U. Knipp, „Vulkollan als Konstruktionsstoff für den Maschinen-bau“, Z. dtsh. Ing. 101, 350 [1959].

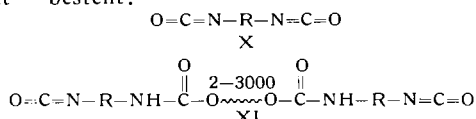
¹²⁾ G. W. Becker u. H. Oberst, „ber das dynamisch-elastische Ver-halten linearer, vernetzter und gefllter Kunststoffe“, Kolloid-Z. 148, 6 [1956].



Elastomeren¹⁴⁾ sind mit denen der Gieß-Vulkollane nicht vollkommen identisch. Sie finden ebenfalls im technischen Sektor als Bau- und Konstruktionselemente Verwendung.

Hartvulkollane¹⁵⁾

Werkstoffe mit neuartigen Eigenschaften sind die „Hartvulkollane“. Sie bilden sich, wenn man unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die „langkettigen Glykole“ (Mol-Gew. 2–3000) mit mehr als zwei Mol eines Diisocyanates (X) umsetzt. Dabei entsteht ein Gemisch, das hauptsächlich aus XI – dem Additionsprodukt von zwei Molekülen Diisocyanat an ein Molekül der höhermolekularen Hydroxyverbindung – und X – dem nicht umgesetzten Diisocyanat – besteht:



Dieses Gemisch wird nun weiter mit einem niedermolekularen Glykol (z. B. 1.4-Butylenglykol) versetzt, von dem man weniger verwendet als der Summe der vorhandenen NCO-Gruppen entspricht. Dann spielt sich eine recht komplex verlaufende Polyaddition ab.

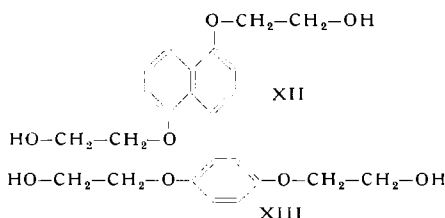
Ein geringer Teil des Glykols wirkt auf das „lange Diisocyanat“ XI kettenverlängernd (analog der Bildung von V, s. oben). Der größere Teil reagiert jedoch mit X zu Polyurethan-Ketten verschiedener Länge mit reaktiven Endgruppen. All diese Zwischenstufen und eventuell noch vorhandenes Ausgangsdiisocyanat (X) können sich weiterhin im bunten Wechselspiel zusammenlagern, so daß sowohl die verlängernd als auch die vernetzend wirkenden Brückenglieder von sehr unterschiedlicher Länge und Art sind.

Wesentlich für das Zustandekommen der neuen Materialeigenschaften dürfte sein, daß das makromolekulare Netzwerk sowohl „Blöcke“ aus leicht beweglichen Ketten (G) (lineare, unpolare lange Glykole) als auch solche aus unbeweglichen Polyurethan-Ketten (P) (mit ihren H-Brückenbindungen) enthält.

Über Länge und Sequenz der Polyurethanketten können z. Z. noch keine Angaben gemacht werden.

Das Verhältnis von G zu P wird durch die angewandten Mengenverhältnisse bestimmt. Erhöht man die Menge an den niedermolekularen Diisocyanaten + Glykolen, dann nimmt die Anzahl der P-Ketten gegenüber den G-Ketten zu; gleichzeitig vermehren sich dadurch auch die Vernetzungsstellen und die Vernetzungsdichte, was sich in den Materialeigenschaften auswirkt.

Für die Herstellung eines hochwertigen Hartvulkollans ist ebenso wie beim Weichvulkollan der Einbau von starren Molekülgruppen wichtig. Die besten Hartvulkollane werden ebenfalls mit dem Naphthalin-1.5-diisocyanat erhalten. Geht man von „nichtstarren“ Diisocyanaten aus, wie z. B. Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat, dann müssen „starre Glykole“, wie z. B. XII oder XIII, eingebaut werden.



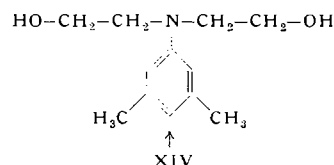
Als höhermolekulare Glykole (Molgew. 2–3000) können die gleichen wie beim Aufbau der normalen Vulkollane verwendet werden.

Die Möglichkeiten, das Eigenschaftsbild der Hartvulkollane zu variieren, sind außerordentlich groß. Bei gut aufeinander abgestimmten Komponenten erhält man harte, hochfeste Massen mit einer Shorehärte von ca. 100, die zugleich eine Rückprallelastizität von ca. 45 besitzen. Das bedeutet: diese Hartvulkollane sind Festkörper, verhalten sich aber schnellen Stößen gegenüber wie Kautschukvulkanisate. Sie sind daher zur Absorption von Schwingungen aller Art besonders geeignet und erschließen auf Grund ihrer neuartigen Materialeigenschaften völlig neue Anwendungsgebiete.

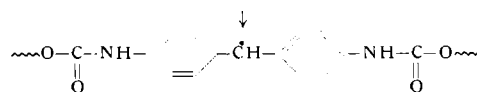
Endvernetzung mit Schwefel, Formaldehyd oder Peroxyden

Wie bereits eingangs erwähnt, sind zum Aufbau von Elastomeren nach dem Polyadditionsverfahren zur Kettenverlängerung als bifunktionelle Verbindungen in jedem Falle Diisocyanate erforderlich; dagegen ist die Endvernetzung auch ohne sie möglich. So kann man z. B. die „verlängerten Diisocyanate“ II (s. oben) mit kurzen Glykolen, die spezifisch reaktionsfähige Gruppen enthalten, in üblicher Weise über Urethan-Gruppen verlängern und dann nachträglich mit Schwefel, Formaldehyd oder anderen polyfunktionellen Agenzien vernetzen. Da in diesen Fällen die Verknüpfung der Ketten zwar ebenfalls in großen Abständen, aber über kurze Brückenglieder eintritt, besitzen derartige „Vulkanisate“ schlechtere mechanische Werte als die ausschließlich mit Diisocyanaten aufgebauten Elastomeren.

Für die Vernetzung mit Formaldehyd bei erhöhter Temperatur unter Druck hat sich als Einbauelemente besonders N,N-Di-β-hydroxyäthyl-3.5-dimethyl-anilin (XIV) bewährt.



Die Vernetzung mit Peroxyden ist im allgemeinen schlecht zu steuern und vollzieht sich statistisch entlang der ganzen Kette. Verwendet man jedoch zum Aufbau der beweglichen Kettenmoleküle das Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat, dann findet die über Radikale verlaufende Vernetzung bevorzugt an der Methylengruppe des Diphenylmethandiisocyanats statt, wodurch eine einigermaßen gleichmäßige Vernetzung erreicht wird.



Wenngleich auch die Polyurethan-Elastomeren bereits heute eine erhebliche Bedeutung als „Spezialkautschuke“ erlangt haben, so ist doch das Ziel der weiteren Forschung, in die großen Anwendungsgebiete des Naturkautschuks bzw. Bunas einzudringen.

Beispiele zur Herstellung verschiedener Vulkollan-Typen

a) Vulkollan (Kettenverlängerung über Urethan- und Vernetzung über Allophanat-Gruppen)

1000 g Glykol-Adipinsäure-Polyester mit der OH-Zahl 56 werden in einem mit Rührer und Thermometer versehenen 2 l Vakuumschliffbecher 1 h bei 130 °C/12 mm entwässert. Dann trägt man unter Rühren bei 130 °C 180 g Naphthalin-1.5-diisocyanat ein, wobei die Temperatur auf etwa 142 °C ansteigt. Man hält die

¹⁴⁾ „Polyurethanelastomere auf Basis Desmophen A/Desmodur TT“ Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen [1960].

¹⁵⁾ Ausführliche Darstellungen s. E. Müller, „Aufbaumöglichkeiten und Eigenschaften vernetzter Kunststoffe mit hoher Härte und hoher Elastizität“, in *Kunststoffe* 50, 437 [1960]. E. Müller, „Further Developments in the Vulkollan-Field“, *Rubber and Plastics Age* 39, 195 [1958].

Temperatur ca. $\frac{1}{2}$ h auf 130 °C, evakuiert kurz zur Entfernung der in der Schmelze noch vorhandenen Gasbläschen und rührt 20 g Butandiol-(1.4) ein. Nunmehr gießt man die homogene Schmelze in vorbereitete Formen und führt die Polyaddition bei 100 °C zu Ende. Bereits nach 2 bis 3 min tritt eine Viscositätserhöhung ein, die zu einem Gelieren der Schmelze führt. Nach etwa 20 min können die entstandenen Gießlinge entformt werden. Durch 24-stündiges Nachheizen bei 100 °C erhalten sie ihre endgültigen Eigenschaften.

Zugfestigkeit 300 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 55 kg
Bruchdehnung 650 %	Stoßelastizität 50
Bleibende Dehnung 15 %	Shore Härte A 80

b) Hartvulkollan (Allophanat-Vernetzung)

Werden unter den unter a) angegebenen Reaktions- und Verarbeitungsbedingungen 1000 g Glykol-Adipinsäure-Polyester mit der OH-Zahl 56, 300 g Naphthalin-1.5-diisocyanat und 70 g Butandiol-(1.4) umgesetzt, so entsteht ein Material mit den folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit 300 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 70 kg
Bruchdehnung 450 %	Stoßelastizität 45
Bleibende Dehnung 35 %	Shore Härte A 93

c) Vulkollan (Kettenverlängerung über Harnstoff- und Vernetzung über Biuret-Gruppen).

In 1000 g Glykol-Adipinsäure-Polyester mit der OH-Zahl 56 werden nach dem Entwässern bei 130 °C/12 mm 200 g Toluol-2.4-diisocyanat eingerührt. Nach eingetretener Addition ist die Temperatur auf 142 °C angestiegen. Man hält die Schmelze noch $\frac{1}{2}$ h auf 130 °C, evakuiert kurz zur Entfernung der Luftblasen und rührt dann 135 g geschmolzenes 4.4'-Diamino-3.3'-dichlor-diphenylmethan ein. Nun gießt man sofort in Formen aus. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Verfestigung der Schmelze. Durch 24-stündiges Nachheizen der Formkörper auf 100 °C wird ein kautschukelastisches Material mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit 234 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 37 kg
Bruchdehnung 440 %	Stoßelastizität 31
Bleibende Dehnung 11 %	Shore Härte A 84

d) Vulkollan (über vorkondensierte u. lagerfähige Zwischenstufen)

1000 g eines Glykol-Adipinsäure-Polyesters mit der OH-Zahl 60 werden 1 h bei 100 °C/20 mm entwässert. Anschließend rührt man 45 g eis-1.4-Dihydroxy-cyclohexan ein und läßt auf 100 °C abkühlen. Nach gutem Verrühren werden 125 g Benzol-1.4-diisocyanat hinzugefügt. Sind 125 °C erreicht, dann drückt man die Schmelze ab und heizt 15 h bei 100 °C nach. Das erhaltene lagerfähige Material läßt sich zu einem glatten Fell auswalzen. Nach dem Einwalzen von 9 g dimerem Toluol-2.4-diisocyanat (Desmodur TT) auf 100 g des lagerfähigen Materials wird nach dem Verpressen bei 150 °C ein kautschukelastisches Produkt erhalten.

Zugfestigkeit 315 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 37 kg
Bruchdehnung 595 %	Stoßelastizität 46
Bleibende Dehnung 13 %	Shore Härte A 79

e) Vernetzung eines verlängerten Polyesters mit Peroxyden

Zu 1000 g eines Glykol-Adipinsäure-Polyesters mit der OH-Zahl 56 gibt man nach der Entwässerung bei 130 °C 20 g Butandiol-(1.4) und anschließend 181 g Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat. Man rührt noch ca. 3 min nach und gießt dann das Reaktionsprodukt in Büchsen aus, in denen es 24 h bei 100 bis 110 °C nachgeheizt wird. Es wird so ein rohkautschukartiges Material erhalten, das bei 80 °C einen Defo-Wert von 1500/29 aufweist.

Mit diesem Pre-elastomeren wird auf der Walze folgende Mischung hergestellt: 100 g Polyurethanmasse, 30 g Aktivruß, 8 g Diäthylperoxyd 40-proz. Nach einer Vulkanisationsdauer von 25 min bei 150 °C unter der Presse wird ein „Vulkanisat“ mit den folgenden mechanischen Eigenschaften erhalten:

Zugfestigkeit 381 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 26 kg
Bruchdehnung 475 %	Stoßelastizität 46
Bleibende Dehnung 6 %	Shore Härte A 65

f) Vernetzung eines verlängerten Polyesters mit Formaldehyd

500 g eines Tetramethylen-polyäthers mit der OH-Zahl 42 und 75 g N.N-Di-(β -hydroxy-äthyl)-3.5-dimethyl-anilin werden $\frac{1}{2}$ h bei 130 °C/18 mm entwässert. Sobald die Temperatur auf 90 °C gefallen ist, rührt man 95 g eines Gemisches aus 70 g Toluol-2.4-diisocyanat und 30 g Toluol-2.6-diisocyanat ein. Man hält die Temperatur 1 h auf 90 °C. Die viscose Schmelze wird nach dem Ausgießen auf Bleche 12 h bei 100 °C nachgeheizt.

Nach dem Auswalzen zu einem glatten Fell werden in 200 g desselben 80 g Ruß, 2,5 g Paraformaldehyd und 0,4 g Zinkchlorid homogen eingearbeitet. Die Vernetzung und Formgebung geschieht bei 140 bis 150 °C in 30 min unter der Presse. Das erhaltene Material besitzt folgende mechanischen Eigenschaften:

Zugfestigkeit 211 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 25 kg
Bruchdehnung 375 %	Stoßelastizität 42
Bleibende Dehnung 6 %	Shore Härte A 65

g) Vernetzung eines verlängerten Polyesters mit Schwefel

1 kg eines Glykol-Adipinsäure-Polyesters der OH-Zahl 56 wird bei 130 °C/12 mm entwässert. Bei dieser Temperatur werden 263 g Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat in die Schmelze eingerührt. Man heizt etwa $\frac{1}{2}$ h auf 130 bis 140 °C nach, läßt dann auf 90 °C abkühlen und gibt unter gutem Rühren auf einmal 108 g N.N-Di-(β -hydroxy-äthyl)-3.5-dimethyl-anilin hinzu. Ohne weitere Zuführung von Wärme erfolgt ein Temperaturanstieg auf etwa 100 bis 130 °C bei gleichzeitiger Zunahme der Viscosität. Nach weiteren 10 min (solange die Schmelze noch rührbar ist) gießt man auf Bleche aus und heizt 24 h bei 100 °C nach. Es ist ein thermoplastisches, walzbares Fell entstanden.

In 100 g dieses Produktes werden eingewalzt: 1,5 g Schwefel, 1 g 2-Mercapto-benzothiazol, 3 g Bis-(2-mercapto-benzothiazyl)-disulfid, 0,5 g Zinkchlorid-Komplex des Bis-(2-mercapto-benzothiazyl)-disulfids, 30 g Ruß, 1 g Stearinsäure. Die Mischung wird bei 150 °C 30 min verpreßt und liefert ein Elastomeres mit folgenden Eigenschaften:

Zugfestigkeit 238 kg/cm ²	Weiterreißfestigkeit 18 kg
Bruchdehnung 640 %	Stoßelastizität 45
Bleibende Dehnung 36 %	Shore Härte A 65

Eingegangen am 1. September 1960 [A 84]

Die Actinomycine

Von Prof. Dr. HANS BROCKMANN

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. U. Haberland zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wird zusammenfassend über Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung und Synthese der Actinomycine berichtet. Anschließend werden die strukturellen Unterschiede, die Biosynthese, die Nomenklatur und die Derivate der Actinomycine erörtert.

1. Einleitung

Unter den aus Erdproben isolierten, im Antibiotica-Test positiven Streptomyceten findet man nicht selten solche, die Nährmedium und Mycel gelb färben. In den meisten Fällen rührt die gelbe Färbung ebenso wie die antibiotische Wirksamkeit von Actinomycinen her, gelben Chromopeptiden, deren Molekulargewicht um 1280 herum liegt. Da actinomycinbildende Streptomyceten weit verbreitet und Actinomycine leicht aus Kulturlösungen oder Mycel zu gewinnen sind, nimmt es nicht wunder, daß ihr zuerst aufgefundenen Ver-

treter, das Actinomycin A¹⁾, zugleich das erste Antibiotikum überhaupt gewesen ist, das man kristallisiert aus Mikroorganismen isoliert hat.

Da die Actinomycine wegen ihrer Giftigkeit als Antibiotica praktisch wertlos sind, hat man sie zunächst wenig beachtet. Medizinisches Interesse haben sie erst gewonnen, seit Chr. Hackmann²⁾ im Tierversuch ihre tumorhemmende

¹⁾ S. A. Waksman u. H. B. Woodruff, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45, 609 [1940].

²⁾ Chr. Hackmann, Z. Krebsforsch. 58, 607 [1952]; 60, 250 [1954]; Strahlentherapie 90, 296 [1953]; Med. Klin. 49, 1539 [1954].