

Die Erfinder von Nylon und Perlon: Wallace H. Carothers und Paul Schlack

Dr. Heinz Gilch, Hölderlinweg 17 A, 61350 Bad Homburg

Zum Entdecken gehört Glück,
zum Erfinden Geist und
beide können beides nicht entbehren.
J.W. Goethe¹

Chemiefaserforschung vor 1920

Die Anfänge der makromolekularen Chemie bis 1920 waren fast nur praxisbezogene Entwicklungen; chemische Struktur und Molekulargewicht spielten so gut wie keine Rolle. Das Ziel war die Entwicklung von Produkten mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften und nicht theoretisches Verständnis. Trotzdem waren die Entwicklungen wie z.B. bei Phenol-Formaldehyd-Harzen oft erstaunlich erfolgreich. Das Gleiche gilt für das Gebiet der Chemiefaser. Wirtschaftlich erfolgreich waren besonders Entwicklungen, die Zellulose als Ausgangsmaterial verwendeten. Auf dieses Gebiet soll hier kurz eingegangen werden.

Kurzfaserige Baumwollabfälle dienten oft als billige Rohstoffe für die neue „künstliche Seide“. Zellulose ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Um Fasern aus Lösungen spinnen zu können, wurden zwei Wege beschritten:

1. Herstellung von löslichen Zellosederivaten durch chemische Umsetzungen
2. Suche nach exotischen Lösungsmitteln.

Fasern aus Zellosederivaten:

„Schießwolle“

Schönbein (1799-1868), Professor in Basel, stellte 1848 durch Veresterung von Zellulose mit Salpetersäure die „Nitrozellulose“, den Salpetersäure-Zellulose-Ester her², den er Schießwolle nannte. Er war der erste, dem es gelang, Zellulose durch Nitrierung in Lösung zu bringen. Schönbein, ein, wie Paul Schlack schrieb, „sehr vielseitiger auch unruhiger Kopf war an Fäden nicht besonders interessiert. Ihm war Knallen und Schießen wichtiger“³. Erst 1883 löste Svan die „Schießwolle“ in Essigsäure und presste die viskose Lösung durch eine Düse in Alkohol. Durch Ausfällung bildete sich ein fester Faden, der gute textile Eigen-

schaften zeigte („artificial silk“)⁴. Graf Chardonnet entwickelte 1885 daraus einen kommerziellen Prozess⁵. Wegen der hohen Feuergefährlichkeit erreichten die Produkte keine größere wirtschaftliche Bedeutung.

Zellulosetriazetat (Azetat-Zellulose)

Durch Umsetzung von Zellulose mit Essigsäureanhydrid stellte Schützenberger 1865 das lösliche Zellulosetriazetat her. Daraus spann Eichengrün 1904 Fäden. Sie haben bis zum heutigen Tag immer noch eine gewisse wirtschaftliche Bedeutung⁶.

Fasern aus Zellulose:

Lösungen in „Schweizer Reagenz“

Schweizer (1818-1860) gelang 1857, Zellulose in einem Gemisch aus Kupferoxid und wässrigem Ammoniak zu lösen. Diese viskose Lösung spritzte er in angesäuertes Wasser, dabei bildete sich die Zellulose als Faser zurück⁷.

Viscose

1892 löste Cross und Bevan Zellulose in einem Gemisch aus Natronlauge und Schwefelkohlenstoff. Es bildete sich ein Xanthogenat. Beim Abspinnen in angesäuertem Wasser bildete sich die Zellulose zurück. Das Xanthogenatverfahren hat große technische und wirtschaftliche Bedeutung erreicht⁸.

Gibt es Makromoleküle?

Hermann Staudinger (1881-1965), der 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde, hatte sich durch seine Arbeiten auf dem Gebiet der Ketenchemie⁹ einen Namen in der organischen Chemie gemacht. So war die Fachwelt erstaunt, als er sich noch während des ersten Weltkriegs mit der „Schmierchemie“ befasste. Diese „Schmier“ waren harzartige Substanzen, die sich weder durch Kristallisation noch durch Destillation reinigen ließen. Staudinger behauptete 1920, dass diese Substanzen hochmolekulare Verbindungen seien, die, wie niedermolekulare Verbindungen, durch ganz normale „Kekulé“-Bindungen zusammengehalten würden. Diese Makromoleküle, ein Ausdruck, den Staudinger prägte, könnten 10^3 bis 10^9 Atome enthalten¹⁰. Fast alle Chemiker von Rang und Namen widersprachen: Diese „Schmier“ seien Kolloide, die durch Zusammenschluss von niedermolekularen Substanzen über Nebervalenzbindungen zustande gekommen seien. Obwohl Staudinger seine Theorie durch Experimente untermauerte, ging die oft erbitterte Diskussion noch 15 Jahre weiter. Emil Fischer, der erste deutsche Chemie-Nobelpreisträger, hatte versucht, aus Aminosäuren hochmolekulare Polyamide herzustellen, erreichte aber nur ein Molekulargewicht von etwa 4 300. Er und seine Kollegen glaubten, dass höhere Molekulargewichte nicht möglich

seien¹¹. Typisch für die damalige Situation ist ein „freundschaftlicher Rat“¹² von Professor Heinrich Wieland an seinen Kollegen Staudinger, seit 1925 Nachfolger von Wieland in Freiburg: „Lassen Sie doch die Idee mit den großen Molekülen; organische Moleküle mit einem Molekulargewicht über 5 000 gibt es nicht. Reinigen Sie Ihre Produkte, wie z.B. Gummi, dann werden sie kristallisieren und sich als niedermolekulare Verbindungen erweisen“. Diese magische Grenze reizte Wallace H. Carothers zu seinen Arbeiten bei Du Pont.

Wallace H. Carothers (1896-1937), der Erfinder von Nylon

Carothers wurde am 27. April 1896 in Des Moines, Iowa, USA in eine typische presbyterianische Familie des Mittelwestens hineingeboren. Sein Vater war Lehrer und Verwalter von Capital City Commercial College. Nach der Highschool studierte er auf Wunsch des Vaters Buchhaltung am Tarkio College, Missouri, danach lehrte er Buchhaltung am selben College. Gleichzeitig begann er das Studium der Naturwissenschaften. Schon bevor er 1920 zum Bachelor of Science graduierte, wurde er Chef des kleinen Chemiedepartments. Der Master of Science von der University of Illinois folgte 1921 und 1924 die



Promotion bei Adams, einem angesehenen Professor. Schon 1925 wurde er Instructor in Havard, sein Vorgesetzter war J.B. Conant, der spätere Präsident von Havard und Hoher Kommissar in Deutschland.

Wallace Carothers hatte sich an allen Universitäten als ausgezeichnete Chemiker bewährt. Hervorgehoben wurden seine Kenntnisse, sein Einfallsreichtum, seine experimentelle Geschicklichkeit und sein Arbeitseifer¹³.

Du Pont entdeckt die Grundlagenforschung¹⁴

Vor und auch noch nach dem ersten Weltkrieg wurde in USA die deutsche Chemie bewundert und galt als Vorbild. So warb Du Pont z.B. in den 1920er Jahren mit sehr hohen Gehältern Farbstoffchemiker von Bayer ab; denn Du Pont hatte den Eindruck, dass man durch eigene Entwicklung den Vorsprung von Bayer nicht aufholen könne. Man machte sich bei Du Pont Gedanken, was den Erfolg der deutschen Chemie bewirkte. Schließlich wurde Charles A. Stine beauftragt, herauszufinden, was die Deutschen anders machten als Du Pont. Die beiden Hauptaspekte bestanden seiner Ansicht nach

1. in der Grundlagenforschung (fundamental research) in der Industrie sowie
2. in der engen Zusammenarbeit der Industrie mit den Universitäten.

1926 schlug Charles A. Stine dem Präsidenten von Du Pont, Lamont du Pont, eine „radikale Abkehr von der bisherigen Politik“ und die Ausführung obiger Punkte vor. Nachdem sich unter Führungskräften Opposition gegen das Programm zeigte, wurde es erweitert durch „fundamental und pioneering research“ und schließlich „pioneering applied research“. Als Beispiel wurde die Untersuchung der Reaktion von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid bei der BASF aufgeführt¹⁵.

In der Experimental Station wurde daraufhin ein Labor für Grundlagenforschung gebaut, die spöttisch „Purity Hall“ genannt wurde, weil dort nur „pure fundamental research“ betrieben werden sollte.

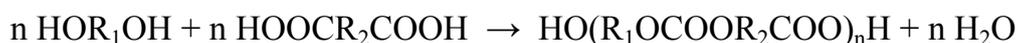
Nun ging Du Pont auf Talentsuche. Stine machte den besten Chemieprofessoren an den amerikanischen Universitäten verlockende Angebote. Zwar akzeptierte niemand, doch viele waren bereit, Du Pont zu beraten. Zahlreiche Professoren haben später Du Pont langfristig beraten, z.B. die Professoren Adams und Speed Marvel 40 bzw. 50 Jahre lang. Andere amerikanische Firmen folgten dem Beispiel mit Erfolg. Nach diesem Fehlschlag versuchte Stine nun sein Glück mit der „zweiten Garnitur“. Er nahm Kontakt mit Harvard auf und bat Professor Conant um Vorschläge: dieser empfahl Carothers. Nach langen Verhandlungen und Zusage von absoluter Forschungsfreiheit akzeptierte Carothers und begann seine Arbeit bei Du Pont am 6. Februar 1928 für \$ 6 000 / Jahr.

Carothers entschied sich nach sorgfältiger Literaturrecherche für ein hochriskantes Projekt: Da er gut deutsch sprach, war es ihm möglich, den Kampf Staudingers gegen die wissenschaftliche Elite genau zu verfolgen. Carothers vertrat Staudingers Standpunkt und wollte nun in seiner neuen Position beweisen, dass es große Moleküle gibt, die durch die gleichen Bindungen zusammengehalten werden, wie kleine Moleküle. Er glaubte nicht, wie viele angesehene Chemiker,

dass natürliche Stoffe wie Baumwolle, Wolle oder Seide nur Zusammenlagerungen von kleinen Molekülen sind. Der Eiweißforscher Emil Fischer hatte, wie oben erwähnt, Polyamide bis zu einem Molekulargewicht von etwa 4 300 hergestellt und wie viele seiner berühmten Kollegen behauptet, Moleküle über M 5 000 gebe es nicht. Carothers wollte das überbieten. Dies wurde sein großes Projekt und Lebenswerk bei Du Pont. Bei der Einstellung seiner Mitarbeiter bewies Carothers eine recht glückliche Hand. Viele von ihnen erreichten nationale, ja weltweite Anerkennung, einer erhielt sogar den Nobelpreis.

Carothers plant das Makromolekül

Das Ziel seiner Forschung war die Synthese eines Polyesters mit einem Molekulargewicht von über 5 000¹⁶. Ausgangsmaterialien waren Diole und Dikarbonsäuren. Durch Wasserabspaltung bei höherer Temperatur sollte das Makromolekül hergestellt werden:



Eine große Anzahl von Diolen und Dikarbonsäuren wurden auf diese Weise polykondensiert¹⁷. Ein Molekulargewicht von mehr als 4 000 wurde in keinem Fall erreicht. Hatte Emil Fischer doch Recht?

Grundsätzliche Überlegungen von Carothers und seinen Mitarbeitern waren schließlich erfolgreich: Nur bei sehr hohen Umsätzen können sich hohe Molekulargewichte bilden. Die Zahl der Kondensationen im Makromolekül, n , wird bestimmt durch

$$n = 1/1-U$$

U ist der Umsatz zwischen 1 (100%) und 0. Diese Regel gilt nur, wenn Nebenreaktionen nicht ins Gewicht fallen. Da die Veresterung eine Gleichgewichtsreaktion ist, muss dafür gesorgt werden, dass das sich bildende Wasser aus dem Gleichgewicht, z. B. durch Hochvakuum, entfernt wird. Es muss aber vermieden werden, dass Ausgangsmaterial mit dem Wasser abdestilliert wird. Nebenreaktionen, wie z. B. Ringbildung, müssen vermieden werden. Reinste Ausgangsmaterialien und genaue Einwaagen sind wichtig. All diese Regeln sind für den heutigen Polymerchemiker selbstverständlich, mussten aber damals erarbeitet werden.

Die Probleme sollen an einem praktischen Beispiel demonstriert werden. Bei der Polykondensation von Hexandiol mit Adipinsäure entsteht ein Polyester der allgemeinen Formel



Nach der obigen Formel entsteht erst bei einem Umsatz von 96% ein Polyester mit einem Molekulargewicht von 5 718 und $n = 25$, erst bei 99% Umsatz erreicht das Molekulargewicht 22 818.

Experimentum Crucis¹⁸

J.W. Hill setzte nach Angaben von Carothers eine C₁₆-Dicarbonsäure mit einem Überschuss von Propylenglykol um. Der resultierende Polyester (M 3 300) wurde in dünner Schicht auf eine Metallplatte aufgetragen und im Hochvakuum auf 200° erhitzt. Durch Umesterung wurde Propylenglykol gebildet, das sich an einer gekühlten Metallplatte niederschlug. Nach fünf Tagen wurde ein Polyester mit einem Molekulargewicht von 12 000 isoliert. Aus der Schmelze ließen sich Fäden ziehen, die sich kalt verstrecken ließen und so eine hohe Festigkeit erreichten. Das Ziel war erreicht, Staudinger glänzend bestätigt!

Theorie der Polykondensation

Von August 1929 an veröffentlichte Carothers seine Forschungsergebnisse in einer langen Publikationsreihe unter dem Titel „Studien über Polymerisation und Ringbildung“. Ringbildung war eine wichtige Nebenreaktion. Wenn die Bildung von 5- oder 6-gliedrigeren Ringen möglich ist, kann die Polymerisation zur Nebenreaktion werden¹⁹.

Carothers Mitarbeiter, Paul Flory (1910–1985), zeigte durch statistische Berechnungen, dass bei der Polykondensation kein einheitliches Molekulargewicht entsteht, sondern eine bestimmte Molekulargewichtsverteilung (Poisson-Verteilung). Es stellte sich heraus, dass die Reaktivität der reaktiven Gruppen z.B. OH oder COOH unabhängig vom Molekulargewicht war. Schon in der ersten Stufe entstand neben Dimerem auch Trimerem und höhere Polymere. Diese Theorie ist durch viele praktische Messungen bestätigt worden. Paul F. Flory hat in vielen Veröffentlichungen nicht nur das Gebiet der Polykondensation erfasst, sondern die gesamte makromolekulare Chemie. Sein Buch, „Principles of Polymer Chemistry“²⁰, beinhaltet die mathematischen Grundlagen der gesamten makromolekularen Chemie. Flory erhielt 1974 den Nobelpreis für Chemie.

Mit all diesen Erfahrungen gelang nun auch die Herstellung größerer Mengen von Polyester in den üblichen Laborgeräten. Eine große Zahl von aliphatischen Diolen und Dicarbonsäuren wurden zu Polyestern mit Molekulargewichten über 10 000 verarbeitet. Mechanische und textile Eigenschaften mancher Polyester

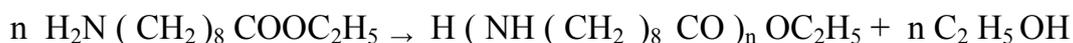
waren ausgezeichnet, aber niedere Schmelzpunkte und gute Löslichkeit in den damals üblichen Reinigungsmitteln schlossen eine praktische Anwendung aus.

In seiner ersten von sehr vielen Veröffentlichungen über Polyester berichteten Carothers und Arvin über eine Polykondensation von Phthalsäureanhydrid und Glykol, erreichten aber nur ein Molekulargewicht von 4 000. Über Versuche mit Terephthalsäure wurde nicht berichtet. So verpasste man die Herstellung von Polyethylterephthalat aus Terephthalsäureester und Glykol (Terylen, Trevira etc.). Das viel später von ICI genutzte Umesterungsverfahren hatte Carothers und Hill schon damals entwickelt.

Es ist erstaunlich, dass die vielen Veröffentlichungen von Carothers ab 1929 in Europa wenig Beachtung fanden. Dabei wurde Staudinger durch diese experimentellen Ergebnisse glänzend bestätigt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass in Amerika viele Chemiker durch die Arbeit von Carothers von der makromolekularen Idee überzeugt wurden und nicht durch Staudingers Argumente. Darunter sind berühmte Namen wie Marvel, Conant und Flory²¹.

Polyamide

Am 23. März 1934 beauftragte Carothers Don Coffmann den Äthylester der Aminononoiksäure herzustellen und bei höherer Temperatur zum Polyamid umzusetzen:



Es bildete sich eine hochviskose Schmelze, aus der sich Fäden ziehen ließen, die nach der Kaltver Streckung sehr hohe Festigkeiten erreichten. Das Polyamid hatte einen viel höheren Schmelzpunkt als die aliphatischen Polyester und war in den üblichen Lösungsmitteln nicht löslich. Der einzige Nachteil war die komplizierte und damit teure Herstellung des Ausgangsmaterials. Gab es einen einfacheren Weg?

Petersen gelang es, aus Dikarbonsäuren und Diaminen interessante Polyamide herzustellen. Schließlich fand Berchet das ideale Polyamid²², d.h. das optimale Diamin und die optimale Dicarbonsäure. Am 28. Februar 1935 schrieb er in sein Laborjournal:

7 g Hexamethyldiamin und 8,8 g Adipinsäure werden in 20 ccm Kresol 3 h auf 200° erhitzt. Das Reaktionwasser wird abdestilliert und anschließend das Kresol im Vakuum abgezogen. Übrig bleibt eine hornartige Masse, die bei 255° schmilzt und leicht verspinnbar ist. Die ver Streckten Fäden haben außerordentlich gute Eigenschaften.

Das Polyamid 66, das Nylon war erfunden.

Kommerzialisierung von Nylon (Polyamid 66)

Nylon zeigte in allen Tests sehr gute textile Eigenschaften. Sowohl Adipinsäure als auch Hexamethyldiamin sind aus Benzol oder Phenol relativ leicht zugänglich. Elmer Bolton, Leiter des Chemical Departments, entschied, alle weiteren Versuche zur Optimierung abzubrechen und mit dem „Scale up“ sofort zu beginnen. Eine „Task Force“ unternahm unter Bolton diese Aufgabe. Mitglieder der Arbeitsgruppe Carothers, die ja der reinen Wissenschaft dienen sollten (Purity Hall), wurden ausgeschlossen.

Eine Vielzahl schwieriger technischer Probleme musste nun gelöst werden. Ausgangsmaterial für die Polykondensation war das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, das durch Umkristallisation gereinigt wurde. Organische Großchemikalien mit derart hohen Reinheitsanforderungen waren bis dato nicht bekannt gewesen. Die Polykondensation wurde zunächst in Gegenwart von Wasser unter Druck durchgeführt und später im Vakuum beendet. Das Rühren der viskosen Schmelze im Vakuum bereitete einige Schwierigkeiten. Man musste lernen, aus der Schmelze Granulat herzustellen. Das Granulat wurde durch ein beheiztes Gitter in der Spinnmaschine bei 270-280°C unter Stickstoff aufgeschmolzen und anschließend mit Hilfe einer Zahnradschnecke bei Drücken von 200-300 atü durch ein Sandfilter gedrückt und versponnen. Anschließend wurde das Garn auf das Drei- bis Fünffache verstreckt. Man musste außerdem ermitteln, wie sich ein derartiges Produkt färben und durch Stricken und Weben weiterverarbeiten ließ. Eine enorme Aufgabe! 1939 war es schließlich soweit: Der erste Fabrikationsanlage in Seaford (Del) wurde in Betrieb genommen.

Krankheit und Tod von Wallace Carothers²³

Carothers hat sein Leben lang unter „Melancholie“ gelitten. Nach heutigem medizinischem Kenntnisstand würde er wohl als manisch depressiv oder bipolar depressiv eingestuft werden. Zu seiner Zeit gab es keine Heilungsmöglichkeiten, selbst Lithium war noch nicht als Medikament bekannt. Der Versuch, seine Qualen zu lindern, führte Carothers in die Alkoholabhängigkeit. Während seiner letzten Jahre erschien er oft wochen-, ja monatelang nicht am Arbeitsplatz. Seine Vorgesetzten tolerierten es, weil sie die Gründe kannten. Über 60% dieser Kranken endete zu jener Zeit durch Suizid. Auch Carothers trug immer eine Kapsel mit Kaliumcyanid bei sich. Am 29. April 1937 vergiftete er sich in einem Hotelzimmer in Philadelphia.

Elmer Bolton hielt „Carothers für den besten Chemiker, den Du Pont je hatte“. Er starb, als die wissenschaftliche Welt ihn mit Ehrungen überhäufte, als sich der wirtschaftliche Erfolg von Nylon schon abzeichnete. Dass er daneben auch noch Neopren, den ersten vollsynthetischen Gummi erfunden hat, wird oft vergessen. Es war in der Tat „enough for one lifetime“, wie er einem Freund schrieb. Sein deutscher „Konkurrent“ Paul Schlack stellte fest:

Carothers hat in 10 knappen Jahren eine erstaunlich vielseitige, zukunftssträchtige Grundlagenforschung betrieben, für die ihm der Nobelpreis sicher gewesen wäre, hätte er den gewaltigen Erfolg des Nylons noch erlebt.

H. Mark und G.S. Whitby erklärten gemeinsam:

Kein Forscher hat je unser Wissen auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie mehr bereichert als W. H. Carothers. Bei ihm vereinigte sich ein Reichtum von Ideen mit brillanter Experimentaltechnik. Seine Publikationen sind Klassiker²⁴.

Du Pont und IG Farben

1938 fand im Verwaltungsgebäude des deutschen Chemiekonzerns IG Farben eine Unterredung von hochrangigen Persönlichkeiten beider Firmen statt. Die Amerikaner hatten um das Gespräch gebeten, es sollte sich um eine interessante Lizenz handeln. Die Amerikaner agierten recht geheimnisvoll. Schließlich holten sie Textilmuster aus ihrem Gepäck und zeigten sie den deutschen Fachleuten: „Glatte Damenstrümpfe, Schals, zarte Wäsche, ein hauchdünnes Nachthemd, Vorhangstoffe und Meterware“ so wurde berichtet. Sie erzählten nun, was ihre Faser alles kann: „Es ist die Faser der Zukunft und Dupont hat alle Patente in der Tasche“. Man sei hierher gekommen, um IG Farben eine Lizenz auf die Herstellung und den Vertrieb von Polyamidfasern anzubieten. Gespannte Stille im Raum. Daraufhin ging einer der Deutschen an einen Panzerschrank, nahm Textilproben und Patentschriften heraus und legte sie den Amerikanern vor. Die Überraschung war geglückt. Diese Überraschung verdankte IG Farben Paul Schlack, über den wir im folgenden berichten werden.

Um es vorweg zu nehmen, Dupont und IG Farben verständigten sich am 23. Mai 1939²⁵ nach zähen Verhandlungen auf eine „Cross Licencing“: Beide Seiten durften Polyamid 6 (Perlon) und Polyamid 66 (Nylon) herstellen und vertreiben. Es wurde ein Erfahrungsaustausch vereinbart, der auch noch vor Kriegsausbruch stattfand. Deutsche Delegationen besuchten Labors und Werke in USA und Amerikaner Labors und Werke in Deutschland. Für die Verspinnung und Verstreckung mussten die Deutschen Lizenzgebühren bezahlen. Während Du Pont in Seaford 1938 mit der Nylonproduktion begann und 1940 schon 2 000 t Nylon

produzierte, lief in Berlin-Lichtenfeld erst 1939 die halbtechnische Produktion an. Die erste großtechnische Anlage in Landsberg/Warthe wurde 1943 in Betrieb genommen.

Paul Schlack (1897–1987), der Erfinder von Perlon

Paul Schlack wurde am 22. Dezember 1897 in Stuttgart geboren. 1915 bestand er das Abitur und begann im gleichen Jahr das Chemiestudium an der T.H. Stuttgart. Trotz einer Unterbrechung durch drei Jahre Kriegsdienst legte er sein Diplomexamen schon 1921 ab. Danach nahm er eine Stelle in Kopenhagen im Privatlabor Troensegard an. Er arbeitete dort auf dem Gebiet der Proteine, was für seinen zukünftigen Lebenslauf von großer Bedeutung sein sollte. Schlack wechselte 1924 zur AG für Anilinfarben und 1926 zur Aceta GmbH in Berlin, die Fasern aus Zellulosetriacetat herstellten. In dieser Firma wurde er 1928 zum stellvertretenden Geschäftsführer befördert.



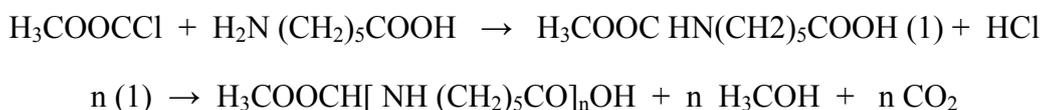
Eine wichtige Arbeitsrichtung war zu dieser Zeit die „Animalisierung“ der Chemiefasern, d.h. man wollte Chemiefasern herstellen, die Ähnlichkeiten mit Wolle und Seide haben²⁶. Schlack setzte sofort auf Polyamide, im Gegensatz zu Carothers, der sich zunächst auf Polyester konzentrierte. Sicher waren ihm seine Erfahrungen in Kopenhagen bei dieser Entscheidung nützlich. Schon damals wählte er als Ausgangsmaterial Aminocapronsäure, aber das erhaltene Polymere war nicht faserbildend. „Erstaunlicherweise experimentierten Carothers und Berchert mit der gleichen Aminosäure und mit keinem besseren Ergebnis“, berichtete Schlack. Auch Versuche mit Sebazinsäure und Äthylendiamin brachten keine besseren Resultate. Das Projekt der „Animalisierung“ wurde beendet. „Die schlechte wirtschaftliche Lage in Deutschland begünstigte derartige dubiose Experimente nicht gerade“, wie Schlack weiter berichtete.

Er versuchte 1932, in der schlimmsten wirtschaftlichen Depression, seine Kollegen bei IG Farben in Leuna und Ludwigshafen zur Herstellung von Hexamethyldiamin und Adipinsäure zu überreden, aber ohne Erfolg. Auch sein einflussreicher Freund Dr. Hopf (später Prof. an der ETH) lehnte ab. So wurde eine große Chance verpasst.

Wie können Carothers Patente umgangen werden?²⁷

Die Polyamidpatente Carothers wurden 1937 bei IG Farben bekannt. Die Generaldirektion in Wolfen startete danach sofort eine eigene Forschung auf diesem Gebiet. Schlack, als Spezialist für Zelluloseazetatfaser, gehörte dieser allerdings Abteilung nicht an. Obwohl er nicht beauftragt war, machte er sich Gedanken, wie die Situation zu retten sei. Nahezu alle aussichtsreichen Wege schienen blockiert. Schlack schrieb:

Es blieb kein anderer Weg, als Carothers Linie zu folgen, eventuell mit neuen Methoden oder Ausgangsmaterialien. Der tatsächliche Ausgangspunkt war dann eine von uns gemachte Beobachtung, als wir N-Methoxy-Carboxy-Aminocaprinsäure polycondensierten, die wir aus roher Aminocaprinsäure durch Acylierung mit Chlorameisensäuremethylester erhalten hatten. Diese Reaktion führte über ein Zwischenprodukt direkt zu einem fadenziehenden Nylon 6, zusammen mit einem signifikanten Anteil an Caprolactam als Nebenprodukt. Daraus schlossen wir, dass Caprolactam in Gegenwart eines geeigneten Initiators polymerisierbar sein müsste.



Daraus folgte das entscheidende Experiment: Caprolactam und Initiator wurden über Nacht bei 240°C in einem geschlossenen Rohr erhitzt:

Als wir am Morgen des 29. Januar 1938 das Glasrohr öffneten, fanden wir ein leicht lohfarbenes Stück Polymeres, hoch elastisch und vollkommen löslich in konzentrierter Essigsäure. Aus der Schmelze konnte man Fäden ziehen, die nach der Kaltver Streckung eine Festigkeit von 4,3g/den besaß. Es war kaum zu bezweifeln, dass dieser neue Prozess auch für eine technische Produktion praktikabel sein würde.

So beschrieb Schlack seine große Erfindung. Später zeigte sich, dass auch einfache Substanzen wie Aminocaprinsäure, ja sogar Wasser, die Polymerisation von Caprolactam initiieren können²⁸.

Schlacks Geheimforschung wird bekannt

Bei zwei Polyamid-Forschungsgruppen war es zu Prioritätsstreitigkeiten gekommen. Der Leiter dieser Gruppen bat Schlack, als neutraler und unabhängiger Azetatmann zu schlichten. Nun musste Schlack bekennen, dass er selbst viele Versuche auf dem Polyamidgebiet gemacht hatte, ohne dass er von der Geschäftsleitung darum gebeten worden war. Sein Gegenüber stutzte einen Augenblick, entschied aber dann recht weise: „Dieses Gebiet ist von außerordentlicher Bedeutung. Machen Sie weiter, alle drei.“ So wurde das Ganze zu einer Art „Pferderennen“, wie Schlack berichtete.

Aus Phenol bzw. Benzol wurde durch Hydrierung und anschließende Oxydation Cyclohexanon hergestellt, das mit Hydroxylamin zum Oxim umgesetzt wurde. Durch die Beckmannsche Umlagerung in Schwefelsäure entstand das Caprolactam. Damit hatte Schlack nicht nur für das Labor die Rohstoffe gesichert, sondern auch einen Weg ausgearbeitet, der sich auch in der Großtechnik bewähren sollte.

Nun lud Schlack den Generaldirektor von Wolfen in die Berliner Labors ein. Schlack berichtete:

Nie habe ich einen Vorgesetzten so verblüfft gesehen, als ihm die Laborproduktion der Rohstoffe, des Polyamids und dessen Verspinnung aus der Schmelze vorgeführt wurde. Sein spontanes Urteil lautete: „Sie haben eine ganz ausgezeichnete Leistung vollbracht, um die wir Sie nicht ersucht haben. Sicherlich wird das nun Ihre Lebensaufgabe werden.“

Eine ungewöhnlich rasche Entwicklung folgte. Schon ein halbes Jahr nach der Erfindung lag der erste, freilich noch mangelhafte Damenstrumpf, vor. Nach einem Jahr wurden bereits Perlondraht und Perlonborsten an die Verbraucher verkauft.

Die Umsetzung der Laborergebnisse in den halbtechnischen Maßstab und schließlich in die Produktion war eine technische Meisterleistung. Nur durch enge Zusammenarbeit von Chemikern mit Ingenieuren konnte das so schnell erreicht werden. Das galt für die Herstellung des Caprolactams, bei denen so schwierige Reaktionen wie die Beckmannsche Umlagerung in Schwefelsäure zu meistern waren, wie auch die Polymerisation. Neue Wege mussten gegangen werden, um das Polyamid zu granulieren und in den Spinnmaschinen wieder aufzuschmelzen. Zahnradspinnpumpen mussten entwickelt werden, die die Polyamidschmelze bei Temperaturen über 240°C durch Filter in die Spinnköpfe pressen. Das geschmolzene Polyamid, das aus dem Spinnkopf austrat, musste im freien Fall so weit gekühlt werden, dass es aufgewickelt und verstreckt werden konnte. Hinter all diesen Entwicklungen stand Paul Schlack. Er war nicht nur ein

sehr guter Chemiker, sondern auch ein exzellenter Techniker. Neben seinem großen Können hatte Schlack auch Glück, das Glück des Tüchtigen: Carothers und Berchet berichteten in einer Veröffentlichung ausdrücklich über missglückte Versuche, Caprolactam zu polymerisieren. Im Allgemeinen wird ja nur über glückliche Versuche berichtet. Diese Veröffentlichung machte die Schlackpatente unangreifbar. Schlack hatte diese Veröffentlichung selbst nicht gelesen. Er schrieb: „Ich hätte den Versuch nicht gemacht, wenn ich das gelesen hätte.“

Die Kriegszeit

Während des Krieges lief die Polyamidforschung auf Hochtouren. IG Farben baute für Schlack ein neues großes Laboratorium für 70 Mitarbeiter. (Carothers hatte nie mehr als 13.) 1943 ging die erste großtechnische Anlage zur Herstellung von Perlon in Landsberg/Warthe in Betrieb. Später folgten noch Werke in Berlin, Wolfen und Premnitz. Noch 1944 wurden von Schlacks Labor 44 Patente angemeldet. Um der russischen Front auszuweichen, wurde Schlack mit seinen Mitarbeitern im März 1945 nach Wolfen verlegt. Am 6. März 1945 erhielt er eine Bescheinigung der Universität Jena über seine bestandene Doktorprüfung. Als Wolfen später von den Amerikanern erobert wurde, brachten diese Schlack nach Bobingen bei Augsburg.

Nach dem Krieg

Schlack wurde 1946 zum Werksleiter der Kunstseidefabrik Bobingen befördert, zwei Jahre später zum zweiten Geschäftsführer und Leiter der wissenschaftlichen Arbeiten. In einem Organisationsdiagramm von 1952 ist er außerdem als stellvertretender Treuhänder aufgeführt. Im gleichen Jahr wurde er Vorstandsmitglied der Bobingen AG. Nach deren Kauf durch Farbwerke Höchst wurde Schlack zum Abteilungsdirektor der Farbwerke Höchst ernannt und war verantwortlich für die gesamte Faserforschung. Nach seiner Pensionierung war er von 1961 bis 1968 Honorarprofessor an der TH Stuttgart. Am 19. August 1987 starb Professor Dr. Paul Schlack in Stetten bei Stuttgart fast neunzigjährig.

Die wirtschaftlichen Resultate

Wegen des Krieges verzögerte sich die wirtschaftliche Entwicklung von Perlon und Nylon etwas. Während des Krieges wurden Polyamide sowohl Nylon als auch Perlon fast nur für militärische Zwecke eingesetzt, etwa als Fallschirmseide, in Form von Seilen oder als Borsten für Bürsten zur Geschützreinigung. In den darauf folgenden Jahrzehnten stieg die Produktion jedoch steil an, wie folgende Tabelle zeigt:

Weltproduktion von Perlon und Nylon in 1000 t

	Perlon	Nylon	Gesamt	Anteil Perlon in %
1940	0,14	1,2	1,34	10,4
1950	7,7	48,0	55,7	13,8
1961	179,4	292,6	472,0	38,0
1963	314,4	416,7	731,1	43,0
1965	467,9	549,1	1017,0	46,0
1966	569,0	634,2	1203,2	47,3
1994	1900,0	1596,0	3496,0	54,3

Während in den vierziger und fünfziger Jahren die Produktion von Nylon ein Vielfaches der Perlonproduktion war, glichen sich die Produktionszahlen immer weiter an. 1994 wurde sogar mehr Perlon als Nylon produziert. Über 70% der Weltproduktion wurde 1994 zu Fasern verarbeitet, der Rest zu Formmassen.

Caprolactam kann bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt von Perlon anionisch polymerisiert werden. Bei dieser Polymerisation entsteht in wenigen Minuten festes Perlon. Damit lassen sich auch sehr große Formkörper ohne innere Spannungen produzieren. Dadurch konnte sich die Produktion von Perlon noch weiter ausgeweitet werden.

Versuch eines Vergleiches von Carothers und Schlack

Es ist interessant, die Lebenswege von zwei großen Chemikern zu verfolgen und zu vergleichen, die beide durch Arbeiten auf dem Polyamidegebiet berühmt wurden und deren Geburtstage nur ein Jahr und acht Monate auseinander lagen: Carothers am 27. April 1896, Schlack am 22. Dezember 1897 geboren, der eine in einem Provinzstädtchen in Iowa, USA, der andere in der Hauptstadt des Königreiches Württemberg, Stuttgart, im kaiserlichen Deutschland. Beide interessierten sich schon sehr früh für Technik und Naturwissenschaft und ihre Eltern legten großen Wert auf eine gute Schulausbildung. Schlack, Sohn von Theodor Gottlieb Schlack, Direktor am Finanzministerium in Stuttgart²⁹, besuchte von 1903 bis 1906 zunächst die Privatschule Hager in Stuttgart und kam anschließend in die damals beste Schule in Stuttgart, in das Eberhard-Ludwigs-Gymnasium, wo er 1915 das Abitur bestand und sofort mit dem Chemiestudium an der TH Stuttgart begann. Carothers musste nach der Highschool auf Anweisung seines Vaters, Ira Hume Carothers, Dozent an einem kleinen „Commercial College“, zunächst den Brotberuf des Buchhalters in einem zweijährigen Collegekurs erlernen. Erst danach konnte er mit dem Chemiestudium wie Schlack 1915 anfangen. Im März 1916 wurde Schlack zum Kriegsdienst eingezogen und konnte sein Studium im

Januar 1919 wieder aufnehmen. Beide waren ausgezeichnete Studenten, die bei ihren Lehrern hochangesehen waren. Beide wurden in ihrer beruflichen Laufbahn von ihren Lehrern unterstützt und weiterempfohlen; Carothers von seinem Doktorvater Roger Adams als Dozent nach Havard und Schlack von seinem akademischen Lehrer William Küster in ein Privatlabor nach Kopenhagen. Dass beide sehr harte und zähe Arbeiter waren, ist nicht überraschend. Bis zu diesem Zeitpunkt können sehr viele Ähnlichkeiten festgestellt werden.

In einem Punkt aber unterschieden sie sich sehr stark: Carothers war nur an der reinen Wissenschaft interessiert, Schlack wollte auch den wirtschaftlichen Erfolg seiner Arbeit vorantreiben. Carothers ließ sich von Du Pont vertraglich völlige Forschungsfreiheit garantieren. Sein Vorgesetzter Charles M. A. Stine hielt sich an diesen Vertrag. Als Stine aber befördert wurde und durch Elmer K. Bolton ersetzt wurde, änderte sich die Situation. Bolton drängte auf eine schnelle Kommerzialisierung der Forschungsergebnisse, Carothers pochte auf seinen Vertrag. Dadurch kam es zu ständigen Reibereien, die sich mit dem Fortschreiten der wirtschaftlichen Depression in den USA verstärkten. Sicher war Carothers Realist genug, um auch Kompromisse einzugehen, allerdings immer erst nach harten Kämpfen. Er versuchte, seine Linie zu halten. Sein Ziel waren wissenschaftliche Veröffentlichungen, auch um sein hohes wissenschaftliches Ansehen weiter zu stärken. Carothers hat des Öfteren überlegt, wieder an die Universität zurückzukehren. Ihm war das wirtschaftliche Denken lästig.

Ganz anders bei Schlack: Wo immer ihn das Leben hinstellte, machte er das Optimale daraus. Er arbeitete für den wirtschaftlichen Erfolg des Unternehmens. Er fragte nicht lange danach, was erlaubt und von den Vorgesetzten erwünscht wurde, sondern machte das, was er für vernünftig hielt. So hatte Schlack das Grundgerüst der Perlonentwicklung schon erarbeitet, bevor er offiziell mit dieser Forschung betraut wurde. Wenn er jedoch sah, dass die Richtung falsch war, war er durchaus im Stande, schnell die Konsequenzen daraus zu ziehen: Als er z.B. in Kopenhagen sah, dass die Forschungsziele unsinnig waren, kündigte er nach kurzer Zeit. Schlack wollte eigentlich in der Photochemie arbeiten. Als das nicht möglich war, landete er in der Faserindustrie und machte aber auch dort wichtige Beiträge und rasch Karriere. Wie alle guten Industriechemiker verfolgte Schlack seine eigenen Forschungsprojekte „unter dem Tisch“. Erst als der Erfolg sich abzeichnete, sprach er darüber mit seinen Vorgesetzten. Schlack war der typische industrielle Macher. Für ihn war die Chemie, die er sehr gut beherrschte, Mittel zum Zweck: Er wollte den wirtschaftlichen Erfolg. Er war sich auch nicht zu schade, über technische Probleme z.B. beim „Scale-up“ nachzudenken und an deren Lösung mitzuarbeiten. Dabei hatte ich den Eindruck, dass persönliche Vorteile wie Karriere und Geld bei Schlack keine große Rolle spielten. Als ich ihn

fragte, ob der große Erfolg von Perlon ihm persönlich auch etwas gebracht habe, musste er lange nachdenken. Schließlich meinte er:

Im Krieg produzierten wir nur für das Militär und da gibt's nichts für den Erfinder. Später haben die Amerikaner alle Patente freigegeben, also wieder nichts. Als Ausgleich habe ich dann doch soviel bekommen, dass es für ein Häuschen gereicht hat.

Recht bescheiden für die Millionen Tonnen von Perlon, die weltweit produziert wurden! Trotzdem schien er zufrieden zu sein.

Würdigung

1974 lernte ich Professor Schlack bei der Dornbirner Internationalen Textiltagung kennen, einen sehr bescheidenen, klugen und sympathischen Mann, der ein begeisterter Naturwissenschaftler und Forscher war. Seine Kenntnisse in der Polymerchemie, der Textilchemie und der Technik waren beeindruckend.

Auch hochverdiente Industriechemiker werden im Allgemeinen schnell vergessen. Ziel dieser Veröffentlichung ist es, an die Verdienste von zwei Männern zu erinnern, die Großartiges geleistet haben, Carothers und Schlack. Das tragische Leben von Carothers wurde in der amerikanischen Literatur eindrucksvoll beschrieben³⁰, sein großer Beitrag zur makromolekularen Chemie wird aber m. E. in Europa zu wenig gewürdigt. Schlacks Verdienste sind noch weniger bekannt. IG Farben hatte die Polyamidentwicklung verpasst. Schlack hat den großen Rückstand in kurzer Zeit aufgeholt und der IG Farben eine große Blamage erspart.

Hätte IG Farben auf Schlack gehört, wäre man als erster durchs Ziel gegangen. Ich glaube, man kann ohne Einschränkung sagen, beide, sowohl Wallace Hume Carothers als auch Paul Schlack haben sich um die Polymerchemie und die chemische Industrie sehr verdient gemacht.

Summary

With his idea of very large molecules Staudinger started worldwide discussions in 1920. Most top chemists assumed molecules larger than $M 5\ 000$ were not possible. Carothers, however, supported Staudinger's theory. With his team he developed polyesters with $M > 10\ 000$ in the laboratories of Du Pont. His work on polyamids resulted in his great invention of Nylon. His team investigated a large number of amino acids, dicarbonic acids and diamines. Optimum results were achieved with adipic acid and hexamethylene-diamin. The German IG Farben

saw the Nylon patents in 1937 and started their own research immediately. Paul Schlack found a way to polymerize caprolactam. Subsequently, he showed how to synthesize caprolactam in four steps. Under his supervision the chemical processes including polymerisation of caprolactam and fiber spinning and stretching were scaled up. The basic approaches of the two inventors are compared.

- 1 J.W. Goethe, *Schriften zur Naturwissenschaft, Allgemeine Naturlehre, Erfinden und Entdecken*, Stuttgart: Cotta, 1833, S. 159.
- 2 C. Graebe, *Geschichte der organischen Chemie* (Berlin 1920), Bd I, S. 123ff.; "Herstellung von Schießwolle," *Ber. Naturforsch. Ges. Basel* 7 (1847), 27.
- 3 Hermann Klare, *Geschichte der Chemiefaserforschung* (Berlin 1985), S. 23.
- 4 Kenneth R. Svan, *Artificial Silk*, *Z. F. Ges. Text. Ind.* 56 (1954), 775ff.
- 5 Chardonnet, *Franz. Pat.* 165-349.
- 6 P. Schützenberger, *Herstellung von Zellulosetriazetat*, *Compt. Rend. De l'Acad. des Sciences* 61 (1865), 485; "Acetylierung von Zellulose," *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1869), 163.
- 7 E. Schweizer, *Lösung von Zellulose in Mischung aus Kupferoxid und wässrigem Ammoniak*, *J. pr. Chem.* 72 (1857), 109; 76 (1859), 344.
- 8 Ch.F. Cross, E.I. Bevan und C. Beadle, *Brit. Patent* 8700 vom 7.5. 1892.
- 9 H. Staudinger, *Die Ketene* (Stuttgart 1912).
- 10 H. Staudinger, *Über Polymerisation*, *Ber.* 53 (1920), 1073-1085.
- 11 H. Staudinger, *Arbeitserinnerungen*, Dr. A. Hüthig, Heidelberg 1961, S. 77-79.
- 12 H. Staudinger, 1970, S. 79.
- 13 Matthew E. Hermes, *Enough for one Lifetime*, Philadelphia 1996.
- 14 John K. Smith, David A. Hounshell, "Wallace H. Carothers and fundamental research at Du Pont", *Science* 229 (1985), 436-442.
- 15 Yasu Furukawa, *Inventing Polymer Science* (Philadelphia 1998), S.105ff.
- 16 Carothers to Stine, "Proposed Research on condensed or polymerized Substances", 1928, Hagley Museum and Library Wilmington, Delaware, Acc. 1784, Box 24.
- 17 Carothers, Wallace H., "An Introduction to the General Theory of Condensation Polymers, a Landmark Paper." *Journal of the American Chemical Society* 1929, 4-17.
- 18 W.H. Carothers and J.W. Hill, "Artificial Fibers from Synthetics, Linear Condensation Syperpolymers", *JACS* 1932, 156-79.

- 19 W.H., Carothers, "An Introduction to the General Theory of Condensed Polymers", J. Am. Chem. Soc. 51 (1929), 25-48; Mark, H., G.S. Whitby, *Collected papers of W.H. Carothers on high polymeric substances* (New York 1940).
- 20 Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Ithaca/New York 1953).
- 21 Interview with Flory by Ovwerberger, Flory on Carothers and Du Pont, CHOC news 1 (1982), no. 9-10.
- 22 Gerard J. Berchet, "Adipate of Hexamethylen Diamine" (experimental record in possession of Berchet) February 28, 1935.
- 23 Matthew E. Hermes, *Enough for one lifetime: Wallace Carothers, inventor of nylon*, American Chemical Society and the Chemical Heritage Foundation, (Washington D.C. 1996).
- 24 H. Mark, G.S. Withby, Vorwort zu „Collected papers of W. H. Carothers on high polymeric substances” interscience publ., Inc. New York.
- 25 Archiv VEB Fiilmfabrik Wolfen: AW 57, Lizenzvertrag vom 23.5.1939.
- 26 P. Schlack, „My way to Perlon,“ Vortrag bei Fa. Teijin in Hino 27.9.1966.
- 27 P. Schlack, Vortrag vor der VDI – Fachgruppe Technik-Geschichte im Dt. Museum zu München am 21.3.1967. P. Schlack, *Pure and Applied Chemistry* 15 (1967) 508; *Text. Prax.* 8 (1953), 1055.
- 28 P. Schlack, *Chemiefaser* 26 (1976), 961.
- 29 Stefan Winneke, *Paul Schlack: Perlonzzeit*, Schwäbische Forscher und Gelehrte, Lebensbilder aus sechs Jahrhunderten, Stuttgart 1992.
- 30 Yasu Furukawa, *Inventing polymer Science*. University of Pennsylvania Press. 1998. Matthew E. Hermes, *Enough for one Lifetime*. ACS and the Chemical Heritage Foundation, (Washington D.C. 1996).