

Rückblick. Es gibt nur wenige Kunststoffe, die die öffentliche Wahrnehmung der organischen Werkstoffe so sehr beeinflusst haben wie das Polyvinylchlorid.

Als „Vinyl“ oder unter der Abkürzung PVC wurde es zu einem – mitunter auch kontrovers diskutierten – festen Begriff.

Polyvinylchlorid – ein Kunststoff mit vielen Facetten

DIETRICH BRAUN

PVC ist vor den Styrol-Polymeren und den Polyolefinen der älteste der großen Standardkunststoffe. Das monomere Vinylchlorid hat vor rund einhundert Jahren den Beginn der technischen Acetylenchemie eingeleitet. In der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde mit der Petrochemie Ethylen zum alleinigen Rohstoff für PVC, das bis heute der größte Abnehmer des bei der Chloralkalielektrolyse als Nebenprodukt entstehenden Chlors ist. Um 1930 gelang die thermoplastische Verarbeitung von PVC trotz dessen begrenzter thermischer Stabilität mithilfe von Stabilisatoren. Die Gebrauchseigenschaften der aus PVC erzeugten Produkte ließen sich bald wie bei kaum einem anderen Kunststoff durch Weichmacher und andere Additive einstellen. Schließlich wurde auch das Problem des Recyclings von gebrauchtem PVC in Deutschland durch eine Gemeinschaftsaktion der Branche beispielhaft gelöst, sodass ein mitunter prognostiziertes Ende dieses kostengünstigen Kunststoffs keineswegs abzusehen ist.

Polymerisation von Vinylchlorid

Das monomere Vinylchlorid stellte Henri Victor Regnault schon 1835 in Justus Liebig's Laboratorium in Gießen aus 1,2-Dichlorethan her. Aber erst bei der Suche nach neuen Anwendungen für das aus Calciumcarbid gewonnene, zunächst als Leuchtgas verwendete und mit dem Auf-



Bild 1. Fritz Klatte (1880–1934) gelang es, ein technisch brauchbares Verfahren zur Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen zu entwickeln (Bild: [1])

kommen der elektrischen Beleuchtung um 1910 dafür nicht mehr benötigte Acetylen gelang es Fritz Klatte (**Bild 1**), ein 1912 patentiertes und technisch brauchbares Verfahren zur Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen zu entwickeln, wofür er neben seinem damaligen Jahresgehalt von 4400,- Mark und einer jährlichen Zulage von 400,- Mark eine Gratifikation von 1500,- Mark erhielt [1].

Klatte kann als ein für seine Zeit typisches Beispiel eines erfolgreichen Absolventen des „zweiten Bildungswegs“ gelten: Nachdem er aus finanziellen Gründen das Gymnasium vorzeitig verlassen musste, schloss er eine Lehre zum Apothekergehilfen ab, studierte anschließend Pharma-

zie und danach Chemie und wurde 1907 in Tübingen promoviert. 1908 trat er in die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron ein, in deren Werk Mainthal er zunächst den Auftrag bekam, aus Acetylen und organischen Säuren mithilfe von Quecksilber-Katalysatoren Vinylester herzustellen. Auf analoge Weise erhielt er aus Acetylen und Chlorwasserstoff im industriellen Maßstab Vinylchlorid [2].

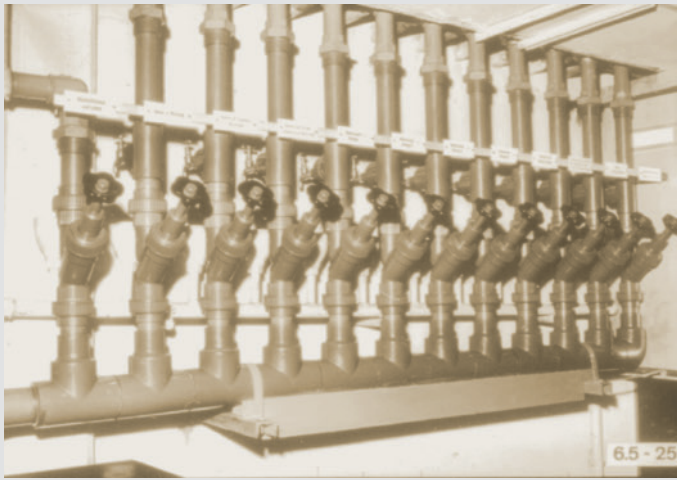
1913 meldete die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron das Deutsche Reichspatent 281877 an, in dessen einzigem Anspruch ein Verfahren zum Herstellen einer „auf Hornersatz, Filme, Kunstfäden, Lacke und dergleichen verarbeitbaren plastischen Masse“ aus mit Licht sowie mit Ozon oder anorganischen und organischen Peroxiden polymerisiertem Vinylchlorid beansprucht wird [3]. Gemäß den damaligen Gepflogenheiten wurde der Erfinder in der Patentschrift nicht genannt. Bei der Fortsetzung seiner Arbeiten entdeckte Klatte 1915 auch das Prinzip der Copolymerisation von Vinylchlorid mit anderen polymerisierbaren Monomeren.

Offenbar wurde die Bedeutung von Klattes Erfindungen damals nicht richtig erkannt, denn 1926 ließ die inzwischen zur IG-Farbenindustrie gehörige Griesheim-Elektron die PVC-Patente mit Zustimmung Klattes fallen und öffnete so das PVC-Gebiet für andere Firmen: 1928 copolymerisierten Union Carbide sowie DuPont in Amerika Vinylchlorid und Vinylacetat. Etwa gleichzeitig wurde die PVC-Forschung bei der IG Farben in Deutschland wieder aufgenommen, zuerst mit Arbeiten zur Copolymerisation von Vinylchlorid mit Vinylethern sowie

ARTIKEL ALS PDF unter www.kunststoffe.de
Dokumenten-Nummer KU110388

**Bild 2. PVC-Rohre,
Hausverteiler für
Frischwasser, 1966**

(Foto: Sammlung Kunst-
stoff-Museums-Verein
(KMOV), Düsseldorf)



mit Acrylsäureestern. Das Vinylchlorid-copolymer „Troluloid“ wurde in Ludwigshafen erzeugt und in Troisdorf verarbeitet, um das Celluloid zu ersetzen.

Das nächste Produkt war das ab 1932 im IG-Werk Bitterfeld produzierte sogenannte nachchlorierte PVC „PeCe“; es verdankt seinen Ursprung der Suche nach Verwendungsmöglichkeiten für das als Nebenprodukt der chemischen Industrie in großen Mengen bei der Herstellung von Natronlauge und Magnesium anfallende Chlor. Aus dem nachchlorierten PVC wurden die ersten vollsynthetischen Fasern erzeugt, die zwar nicht für textile Anwendungen, wohl aber für technische Zwecke wie z. B. Borsten geeignet waren. Bald danach wurde das durch Emulsionspolymerisation erhaltene PVC („Igelit“) der IG Farben in zahlreichen Typen, z. B. für Kabel und Rohre (Bild 2), Bodenbeläge, Folien und für die Kunstlederindustrie, hergestellt. Auf der Ausstellung „Schaffendes Volk“ in Düsseldorf 1937 liefen die Besucher über PVC-Fußböden; 1941 wurden die Sitze der Londoner Stadtbusse mit Kunstleder aus PVC ausgestattet.



Bild 3. Henkeltasche, PVC geflochten, um 1944

(Foto: KMOV)



Bild 4. Mainzelmännchen, PVC bemalt, um 1965 (Foto: KMOV)

Bei der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid wurde die Stabilisierung von PVC mit Alkalisalzen entdeckt, und Hans Fikentscher charakterisierte 1927 im IG-Werk Ludwigshafen die Molekülgröße von Kunststoffen mit dem für PVC heute noch gebräuchlichen K-Wert. 1935 wurde die Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid bei Wacker aufgenommen, ehe 1936 die Herstellung von PVC-Homopolymerisaten in Amerika bei Union Carbide und bei Goodrich begann. Als drittes Polymerisationsverfahren konnte ab 1962 die wegen der exothermen Reaktion und der Tatsache, dass PVC nicht in seinem Monomeren löslich ist, schwierige heterogene Massepolymerisation von Vinylchlorid technisch bei Pechiney-Saint Gobain realisiert werden.

Es gab aber auch Rückschläge: Völlig unerwartet wurden Anfang der 1970er-Jahre Reste des Monomeren in Whisky gefunden, der in PVC-Flaschen abgefüllt

war. Vinylchlorid siedet bereits bei -14°C , ist also leicht flüchtig. Deshalb ging man davon aus, dass in PVC-Flaschen, die bei über 150°C verarbeitet wurden, keine Rückstände vorhanden sein könnten.

Bis dahin galt das nicht unangenehm riechende Vinylchlorid als kaum toxisch, weshalb es zeitweise sogar als Treibgas in Spray-Dosen diente. Erst 1973 wurden bei Arbeitern in der PVC-erzeugenden Industrie pathologische Befunde mit Schädigungen der Leber und der Milz sowie der arteriellen Handdurchblutung und des Handskeletts festgestellt. Durch Verringern der Arbeitsplatzkonzentration bei der PVC-Herstellung und des Rest-

monomergehalts in verkaufsfähigem PVC-Pulver und den daraus erhaltenen PVC-Produkten auf unkritische Werte konnte die Gefahr relativ rasch gebannt werden.

Stabilisierung von PVC

PVC spaltet schon bei etwa 100°C und damit deutlich unterhalb der für die thermoplastische Verarbeitung erforderlichen Temperaturen, aber auch bei der Einwirkung von Tageslicht bei Raumtemperatur kleine Mengen Chlorwasserstoff ab. Da es sich dabei durch Entstehen von Polyensequenzen in den Polymerketten dunkel verfärbt, wurde nicht nur in der erzeugenden Industrie nach Stabilisatoren gesucht; zahlreiche Forschungsinstitute und chemische Unternehmen studierten den Mechanismus der Dehydrochlorierung und entwickelten geeignete Stabilisatoren, weil die anfangs eingesetz-



ten Alkalisalze und organischen Basen nur eine unbefriedigende Wirkung zeigten [3].

Frazier Groff (Union Carbide) entdeckte 1934 die Stabilisierung mit Erdalkalisalzen; bei Carbide & Carbon wurden 1934 Bleisalze und 1936 Dialkylzinnseifen eingesetzt. Große Bedeutung erlangte bald nach dem zweiten Weltkrieg die synergistische Kombination von Barium-, Cadmium-, Calcium- und Zinkseifen. Wegen der möglichen gesundheitlichen Gefahren sank jedoch die Bedeutung von Schwermetallverbindungen mit Blei und Cadmium, die schrittweise durch Organozinnverbindungen und metallfreie organische Basen ersetzt wurden, nachdem schon 1952 Eliot Weinberg (Metal & Thermit Corp.) die Stabilisierung mit un-toxischen organischen Zinnverbindungen wie Dibutylzinnthioglykolaten entdeckt hatte.

Weichmachen von PVC

Um 1862 erhielt Alexander Parkes aus Zellulosenitrat und Kampfer als Weichmacher den ersten thermoplastisch verarbeitbaren Kunststoff, den John Wesley Hyatt einige Jahre später zum Celluloid weiter entwickelte. Das Weichmachen von PVC mit Phthalaten und Phosphaten wurde Anfang der 1930er-Jahre entdeckt, und vor allem die Arbeiten von Waldo Semon bei B. F. Goodrich führten dazu, dass der Anteil an Weich-PVC rasch stieg, bis er um 2000 rund ein Drittel des gesamten PVC-Markts erreichte.

Die Diskussion über mögliche Gesundheitsgefahren durch Weichmacher und die Fortschritte bei der Stabilisierung und in der Verarbeitungstechnik von Hart-PVC, in gewissem Maß aber auch die Substitution von Weich-PVC durch andere Produkte wie z. B. thermoplastische Elastomere, haben inzwischen zu einem stetig wachsenden Anteil des nicht weichgemachten PVC geführt. Damit besitzen heute manche der klassischen Einsatzgebiete von Weich-PVC wie Verpackungen,



Bild 5. Igelit-Schuhe aus Voll-Weich-PVC, um 1950 (Bild: [5])



Bild 6. Schallplatte aus PVC, um 1955

(Foto: KMV)

Haushaltwaren (Bild 3) und vor allem Spielzeug (Bild 4) inzwischen nicht mehr ihre ursprüngliche Bedeutung.

PVC-Verarbeitung

Die bis heute wichtigsten Verfahren zum Formen von Kunststoffen durch Spritzgießen, Extrudieren und Kalandrieren waren schon längst bekannt, als PVC marktfähig wurde. Voraussetzung für die thermoplastische Verarbeitung war aber das Verhindern der Chlorwasserstoffabspaltung und der damit verbundenen Verfärbung beim Erhitzen von PVC auf die notwendigen Verarbeitungstemperaturen. Dazu trugen zunächst die „innerlich“ weichgemachten Vinylchlorid-Copolymere mit ihren niedrigeren Erweichungsbereichen bei. 1934 gelang dann die Plastifizierung von Hart-PVC auf Kalandern zum Herstellen von Folien und Bodenbelägen bei ca. 160°C, ohne dass Zersetzung eintrat. 1935 wurden durch Extrudieren die ersten PVC-Druckrohre erzeugt, später folgten die Fensterprofile, die vor allem wegen ihrer Langlebigkeit und ihrer Recycelbarkeit rasch zu ernstesten Konkurrenten von Holz- und Aluminiumfenstern wurden und daher heute mit einem Anteil von über 55 % in Europa klarer Marktführer sind.

Schon 1931 wurden bei der IG-Farbenindustrie PVC-Pasten mit nichtflüchtigen Weichmachern entwickelt, die bald zahlreiche Anwendungen für Kunstleder, Tapeten, Handschuhe und Stiefel sowie als geschäumtes Material fanden. Erinnert sei auch an die aus der Not der Nachkriegszeit geborenen Igelit-Schuhe (Bild 5), die aber wegen ihrer fehlenden Atmungsaktivität und dem inzwischen längst nicht mehr verwendeten toxischen Weichmacher Trikresylphosphat bald wieder verschwanden. Eine andere Nachkriegsanwendung von

Weich-PVC waren Fahrradschläuche, deren Vorteil es war, dass man kleine Löcher leicht mit Kerze und Schere „flicken“ konnte; allerdings waren sie im Winter natürlich sehr hart und platzten leicht.

Eine epochale und bis heute unvergessene Erfindung war die aus Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeren hergestellte Schallplatte, für die sich die aus Amerika stammende Bezeichnung „Vinylplatte“ allgemein einbürgerte (Bild 6). Sie löste ab 1948 die bis dahin dominierende Schellack-Platte ab und ersetzte sie bis 1958 völlig, ehe dann 1983 die Compact Disk auf Basis von Polycarbonat folgte. Inzwischen ist das Interesse an Vinylplatten aber wieder etwas gestiegen, sodass davon in Deutschland 2008 nahezu eine Million Stück erzeugt wurden, was allerdings nur ca. 1 % des Musikmarkts ausmacht.

PVC und Umwelt

Den jüngsten Abschnitt in der PVC-Geschichte bildet zweifellos die Suche nach Möglichkeiten zum Wiederverwerten von gebrauchtem PVC. Während das Recycling der meisten anderen Kunststoffe keine grundsätzlichen Probleme bietet, ist die Situation beim PVC als einem Hybrid aus anorganischer und organischer Chemie mit einem Chlorgehalt von rund 57 % völlig anders. Die begrenzte thermische Stabilität und der hohe Chloranteil erfordern sowohl beim werkstofflichen als auch beim rohstofflichen Recycling besondere Maßnahmen.

In einer Gemeinschaftsaktion der PVC-erzeugenden, der verarbeitenden und der anwendenden Industrie wurde in Deutschland 1988 die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt gegründet, um PVC mit allen Belangen des Umweltschutzes in Übereinstimmung zu bringen. Wegen der thermischen Chlorwasserstoffabspaltung aus PVC und der dabei in bestimmten Temperaturbereichen auftretenden Bildung von Dioxinen und Furanen ist das Verbrennen von PVC-Ab-

fall ohne Rauchgasreinigung keine ernste Alternative zur Beseitigung von gebrauchtem PVC. Deshalb musste für das stoffliche und sortenreine Wiederverwerten von PVC nach neuen Wegen gesucht werden. Da rund 60 % des produzierten PVC zu Bauprodukten verarbeitet werden, wurden für Fenster, Rohre, Bodenbeläge und Dachbahnen sowie Kabelverfahren entwickelt, die z.T. bereits flächendeckend das Sammeln und Wiederverwerten des Abfalls ermöglichen. Inzwischen ist auch das rohstoffliche Recycling von PVC durch Rückgewinnen von Chlorwasserstoff oder Chlor mit verschiedenen Verfahren möglich geworden, sodass die Recyclingquote von PVC heute bei über 75 % liegt [4].

Resümee

Vor rund 60 Jahren, unmittelbar nach dem zweiten Weltkrieg begann das rasanteste Wachstum der PVC-Industrie. Die Zahl der PVC-erzeugenden Unternehmen in den USA stieg von fünf im Jahre 1950 auf rund 20 in der Mitte der 1960er-Jahre. Der weltweite PVC-Verbrauch lag 1950 bei etwa 220 000 t. Heute werden global rund 34 Mio. t PVC erzeugt, von denen

etwa 6 Mio. t in Europa verbraucht werden. PVC ist vor den Styrol-Polymeren und den Polyolefinen nicht nur der älteste der großen Standardkunststoffe, sondern nimmt inzwischen mengenmäßig nach den Polyolefinen den zweiten Platz in der Kunststoffherzeugung ein.

Obwohl PVC auch heute noch gelegentlich als Produkt der Chlorchemie diskriminiert und für dessen Ersatz manchmal sogar mit dem Schlagwort „PVC-frei“ geworben wird, hat dieser Kunststoff dank seiner vielfältigen Eigenschaften, aber auch wegen des günstigen Preises in den vergangenen 100 Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Der weltweit zunehmende Lebensstandard mit einem steigenden Pro-Kopf-Verbrauch an Kunststoffen hat dazu beigetragen, dass der PVC-Verbrauch heute bei über 30 Mio. Tonnen im Jahr liegt und PVC als wiederverwertbarer, kostengünstiger Standardkunststoff weithin akzeptiert wird. ■

LITERATUR

- 1 Dr. Klattes Pionierpatene, Dokumente aus Hoechst-Archiven 10, Hrsg. Farbwerke Hoechst AG, 1965
- 2 Kaufmann, M.: The History of PVC. Maclaren and Sons, London 1969
- 3 Braun, D.: PVC – Origin, Growth, and Future. J. Vinyl Additive Techn. 7 (2001), S. 168–176
- 4 PVC-Recycling, Hrsg. Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e.V., 53113 Bonn, o. J.
- 5 Becker, G. W.; Felger, H. K.; Braun, D.: Kunststoff-Handbuch 2/2: Polyvinylchlorid, Hanser 1986, S. 1403

DER AUTOR

PROF. DR. DR. H.C. DIETRICH BRAUN, geb. 1930, war bis zu seiner Emeritierung Professor für makromolekulare Chemie an der TU Darmstadt und gleichzeitig Leiter des Deutschen Kunststoff-Instituts (DKI) in Darmstadt. Derzeit ist er Präsident des Kunststoff-Museums-Vereins in Düsseldorf und als Gutachter und Berater sowie literarisch tätig.

SUMMARY

POLYVINYL CHLORIDE – A MANY FACETED POLYMER

LOOKING BACK. There are few polymers that have influenced the public perception of organic materials as much as polyvinyl chloride. As „Vinyl“ or under the abbreviation PVC it has become an iconic and at times hotly debated term.

Read the complete article in our magazine

Kunststoffe international and on www.kunststoffe-international.com