

Die neuen Niederdruck-Polyäthylene, ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten

Von Dr. E. GRAMS und Dipl.-Ing. E. GAUBE

Aus der Anwendungstechnischen Abteilung und der Werkstoffstelle der Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt a. M.-Höchst

Die Arbeit gibt einen Überblick über die Eigenschaften der Niederdruck-Polyäthylene und deren strukturelle Ursachen. Meßergebnisse an Hoch- und Niederdruck-Polyäthylenen werden einander gegenüber gestellt. Möglichkeiten der Verwendung des neuen Kunststoffes in Industrie und Technik werden besprochen.

I. Einleitung

Polyäthylen, der Kunststoff mit der einfachsten Baugruppe, hat sich auf dem Weltmarkt eine hervorragende Stellung erobert.

Ungeachtet des technisch nicht unkomplizierten Herstellungsverfahrens bei Drucken bis zu 2000 atü und Temperaturen von etwa 200 °C¹⁾ und des darauf zurückzuführenden relativ hohen Anfangspreises ist ihm dank der Vielseitigkeit seiner Anwendungen, der Leichtigkeit seiner Verarbeitung, der laufenden Höherzüchtung seiner Eigenschaften sowie der Erschließung neuer Rohstoffquellen im Zuge des Ausbaus der Petrochemie ein auch für moderne Verhältnisse stürmischer Aufstieg möglich geworden. Nahezu 100000 t Polyäthylen wurden 1954 allein in den USA nach dem Hochdruckverfahren erzeugt.

K. Ziegler ist es nun gelungen, Polyäthylen auch nach einem drucklosen Verfahren herzustellen und dabei aus der einfachen Baugruppe ein „neues“, weitgehend abgewandeltes Produkt zu schaffen (vgl. vorstehenden Aufsatz).

Schon nach etwa einjähriger industrieller Forschungstätigkeit trat der neue Kunststoff, das „Niederdruck-Polyäthylen“, auf breiterer Basis an die Öffentlichkeit. Auf der Deutschen Industrie-Messe 1955 in Hannover war es bereits in Form verschiedener anschaulicher Anwendungsgegenstände wie Rohre, Fittings usw. zu sehen, während gleichzeitig erste Einzelheiten über seine praktischen Eigenschaften bekanntgegeben wurden.

Inzwischen haben eine ganze Reihe von Herstellern, darunter auch nordamerikanische Firmen, auf Grund von Lizenzen das Ziegler-Verfahren in die industrielle Praxis übertragen und immer zahlreicher werdende mehr oder minder authentische Veröffentlichungen beginnen darüber sowohl in Fachzeitschriften als auch in der populären Literatur zu erscheinen.

Auf Wunsch der Redaktion wird hier ein Überblick über die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des neuen Kunststoffes, wie wir sie sehen, gegeben.

Wenngleich die folgenden Ausführungen in der Regel allgemein gehalten sind, kann aus Gründen der Anschaulichkeit nicht auf einige direkte Gegenüberstellungen von Meßwerten der Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylene verzichtet werden. Es handelt sich dabei zumeist um charakteristische Durchschnittswerte aus Vergleichsmessungen, die die Situation beleuchten sollen, ohne Einzelwerte überzubetonen. Wir erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, insbesondere nicht bezüglich der Literaturangaben.

II. Eigenschaften

1.) Molekulargewicht

Ein besonderer Vorteil des neuen Verfahrens ist die Möglichkeit der Herstellung von Polyäthylenen mit praktisch beliebigem Molekulargewicht. Es ist Aufgabe der Hersteller, in Zusammenarbeit mit den Verarbeitern und Ver-

brauchern endgültige Typen festzulegen und Kompromisse zwischen Qualität und Verarbeitungsmöglichkeit zu finden. Nach dem augenblicklichen Stand zu urteilen, dürfte es richtig sein, für die Praxis Molekulargewichte von 60000–200000 vorzusehen.

Die Bestimmung der Molekulargewichte von Niederdruck-Polyäthylenen ist wegen ihrer geringen Löslichkeit erschwert; außerdem ist eine Parallelität mit den an Hochdruck-Polyäthylenen gemessenen nur sehr bedingt gegeben. Wir sehen daher meist von einer Angabe des Molekulargewichtes zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades ab und verwenden eine aus der Lösungsviskosität abgeleitete Größe, die sog. „reduzierte Viskosität“ (η_{red}). Diese wird in 0,5proz. Lösung in Tetrahydronaphthalin bei 120 °C (bei Hochdruck-Polyäthylenen genügen 75 °C) gemessen und aus der Beziehung

$$\eta_{red} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

errechnet. Hierin ist

η = Viskosität der Lösung

η_0 = Viskosität des Lösungsmittels

c = Konzentration der Lösung in %

Die reduzierte Viskosität der Niederdruck-Polyäthylene besitzt einen erheblich höheren Aussagewert als die der Hochdruck-Polyäthylene (vgl. weiter unten und Bild 2). Der Grund für diese Tatsache besteht in einem geringeren Verzweigungsgrad. Es soll überhaupt herausgestellt werden, daß das Ursächliche des abweichenden Verhaltens von Niederdruck-Polyäthylen gegenüber den handelsüblichen Hochdruck-Polyäthylenen darin begründet ist, daß ersteres sowohl einen geringeren Kurzketten- als auch einen geringeren Langkettenverzweigungsgrad aufweist.

Während die Hochdruck-Polyäthylene einen deutlich meßbaren Gehalt an CH_3 -Endgruppen haben (manche Hersteller geben 3 CH_3 -Gruppen auf 100 CH_2 -Glieder an), ist er beim Niederdruck-Polyäthylen so niedrig, daß er im Infrarotspektrum (CH_3 -Bande bei 7,25 μ) nur bei großem Auflösungsvermögen ausgewertet werden kann.

Hochdruck-Polyäthylene haben bei gleicher Lösungsviskosität oft ganz verschiedene Lichtstreuungs-Molekulargewichte, bedingt durch wechselnde Langkettenverzweigung der einzelnen Produkte²⁾. Beim Niederdruck-Polyäthylen ist dagegen die Kette im wesentlichen gerade³⁾.

Ein weiterer Anhalt für den Polymerisationsgrad ist die Schmelzviskosität, wenngleich ihre Messung gewisse Schwierigkeiten bietet. Vielfach wird der sog. Schmelzindex (Grader-Wert) angegeben, der mit einem Gerät nach ASTM 1238–52 T gemessen wird und die Menge Polyäthylen in Gramm darstellt, die unter einem Druck von 3 kg/cm² bei 190 °C aus einer Düse von 2,08 mm \varnothing in 10 min

²⁾ Über Lang- und Kurzkettenverzweigung von Polyäthylen vgl. J. Amer. chem. Soc. 75, 6110 (1953).

³⁾ Über Molekulargewichtsbestimmungen aus Lichtstreuungsmessungen siehe E. Duch u. L. Küchler, erscheint in Z. Elektrochemie.

¹⁾ ICI-Verfahren, DP. 836711.

ausgetrieben wird. Er liegt bei den technisch verwendeten Hochdruck-Polyäthylenen zwischen 0,2 und 20 g/10 min. Die Niederdruck-Polyäthylene können im gleichen Bereich liegen. Für die Praxis werden jedoch voraussichtlich Produkte von höherer Schmelzviskosität bei 190 °C, beispielsweise von < 0,1 bis 1, interessant sein. Für dieses Gebiet ist übrigens die Messung nach der obigen amerikanischen Vorschrift bereits recht ungenau.

Bild 1 und 2 verdeutlichen den Unterschied im Schmelzviskositätsverhalten und in der Beziehung der red. Viskosität zwischen den Hoch- und Niederdruck-Polyäthylenen, der in ihrem andersartigen Aufbau begründet ist. Aus

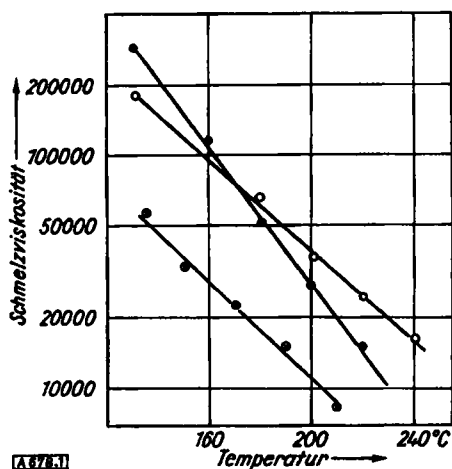


Bild 1

Schmelzviskosität in Abhängigkeit von der Temperatur bei Hoch- und Niederdruck-Polyäthylenen

● = Hochdruck-Polyäthylen ($\eta_{red} = 1,0$); ⊗ = Niederdruck-Polyäthylen ($\eta_{red} = 1,1$); ○ = Niederdruck-Polyäthylen ($\eta_{red} = 1,6$)

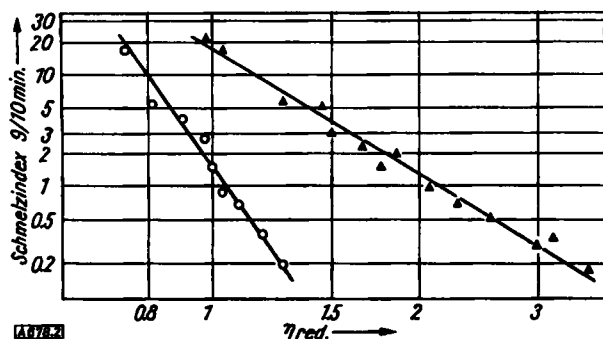


Bild 2

Beziehung zwischen Schmelzindex und reduz. Viskosität bei Hoch- und Niederdruck-Polyäthylenen

○ = Hochdruck-Polyäthylen; ▲ = Niederdruck-Polyäthylen

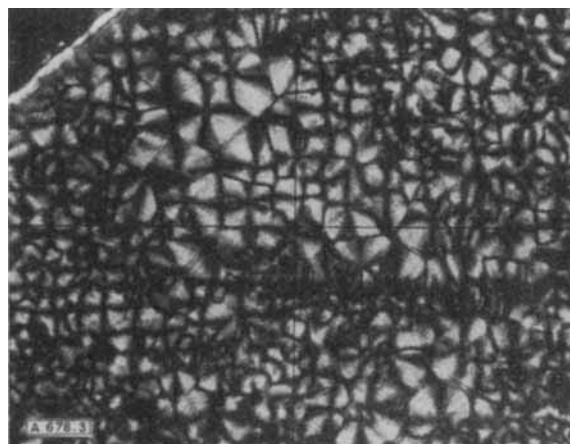
Bild 1 wird ersichtlich, daß Niederdruck-Polyäthylen bei gleicher red. Viskosität eine wesentlich niedrigere Schmelzviskosität aufweist als Hochdruck-Polyäthylen. Niederdruck-Polyäthylen mit der gleichen Schmelzviskosität (bei ca. 175 °C) wie Hochdruck-Polyäthylen zeigt einen flacheren Verlauf seiner Schmelzviskositäts-Temperaturkurve.

Bild 2 zeigt, daß bei Hochdruck-Polyäthylen ein relativ geringfügiger Zuwachs der red. Viskosität (die ein Abbild der Hauptkettenlänge ist) bereits eine starke Erhöhung der Schmelzviskosität (= Sinken des Schmelzindex) bedingt, was im wesentlichen gleichbedeutend mit einer Erschwerung der Verarbeitbarkeit ist. Beim Niederdruck-Polyäthylen ist der Verlauf der Kurve bedeutend flacher, d. h. eine Verlängerung der Hauptkette (was in diesem Fall praktisch parallel mit einer Erhöhung des Molekularge-

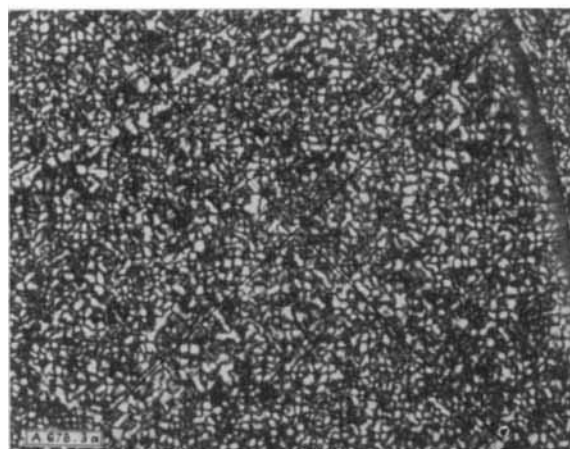
wichts läuft) erhöht die Schmelzviskosität nur relativ geringfügig und beeinträchtigt die Verarbeitbarkeit demnach weniger. Dieses Verhalten ist von großer praktischer Bedeutung und erklärt die Tatsache, daß sich Niederdruck-Polyäthylene relativ hohen Polymerisationsgrades und damit hochwertiger Eigenschaften noch verhältnismäßig gut verarbeiten lassen (vgl. auch Bild 6). Es beantwortet zugleich die Frage, warum bisher Polyäthylene höheren Polymerisationsgrades (mit einer red. Viskosität über etwa 1,4) keinen Eingang in die Praxis gefunden haben.

2.) Kristallisation

Die Eigenschaft, die eine unmittelbare Folge der geringen Kurzkettenverzweigung der Niederdruck-Polyäthylene ist und die die meisten Abweichungen gegenüber dem Hochdruck-Polyäthylen bedingt, ist ihr hoher Kristallisationsgrad. Wie viele kristallisierende Hochpolymere haben die Niederdruck-Polyäthylene eine Sphärolith-Struktur; man versteht darunter eine den einzelnen kristallinen Bereichen übergeordnete Struktur (sog. molekulare Textur), in der die Einzelkristallite zusammen mit den dazwischen liegenden amorphen Bereichen kugelförmige Haufwerke bilden⁴⁾. Die Einzelkristallite nehmen in den Sphärolithen eine bevorzugt tangential Lage ein; hierdurch kommt im polarisierten Licht das charakteristische Sphärolithenkreuz zustande. Bild 3 gibt die Struktur von Niederdruck-Poly-



langsam abgekühlt



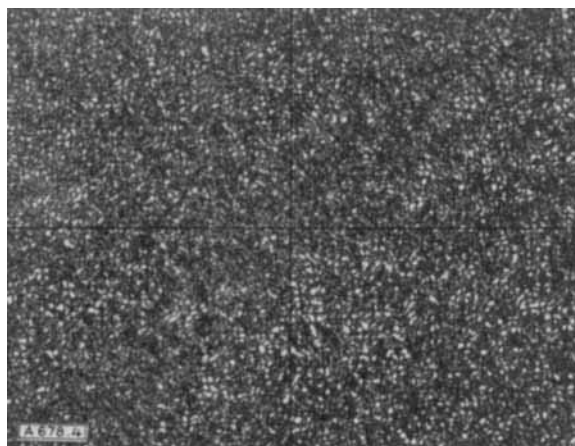
abgeschreckt

Bild 3

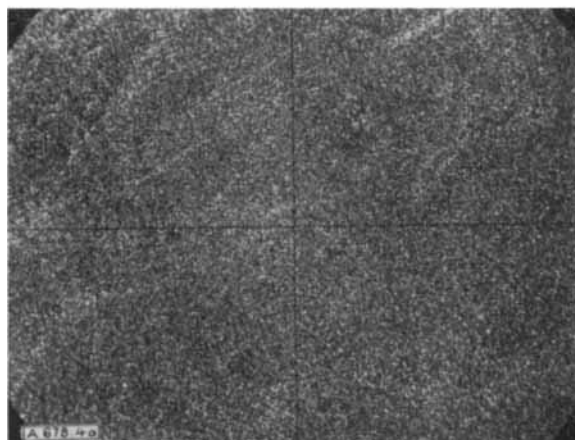
Sphärolith-Struktur bei Niederdruck-Polyäthylen (400fach vergr.)

⁴⁾ Über Kristallisation von Hochpolymeren vgl. E. Jenkel, *Kunststoffe* 43, 454 [1953]. H. A. Stuart, ebenda 44, 285 [1954], dort weitere Literatur.

äthylen bei 400facher Vergrößerung wieder, und zwar einmal nach langsamer Abkühlung aus der Schmelze (gröbere Struktur) und zum anderen nach Abschrecken der Probe in Wasser (feinere Struktur). Bild 4 zeigt zum Vergleich die Sphärolith-Struktur eines Hochdruck-Polyäthylens (Schmelzindex 1,5); sie ist in beiden Fällen feiner.



langsam abgekühlt



abgeschreckt

Bild 4

Sphärolith-Struktur bei Hochdruck-Polyäthylenen (400fach vergr.)

Bestimmungen mittels Röntgenstreuung⁵⁾ ergaben für Niederdruck-Polyäthylene kristalline Anteile in den Grenzen von 65–85% bei Kristallitgrößen von 200–350 Å. Die gleiche Bestimmungsmethode ergab für handelsübliche Hochdruck-Polyäthylene einen Kristallisationsgrad von 50–60% bei Kristallitgrößen von 180–190 Å. Der recht große Bereich für den kristallinen Anteil ist einerseits darin begründet, daß Niederdruck-Polyäthylen nach verschiedener thermischer Vorbehandlung (Abschrecken bzw. langsames Abkühlen aus der Schmelze) Unterschiede im kristallinen Anteil bis ca. 10% aufweisen kann, andererseits gestattet das Herstellungsverfahren eine gewisse Variation. Schließlich ist auch der Polymerisationsgrad von Einfluß auf die Höhe des kristallinen Anteils derart, daß er bei höhermolekularem Material meist etwas niedriger ist.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung des Kristallisationsgrades ist die Messung der Dichte⁶⁾. Diese liegt für die verschiedenen Hochdruck-Polyäthylene (Schmelz-

⁵⁾ Über die Bestimmungsmethode s. K. Hoffmann, diese Ztschr. 66, 711 [1954].

⁶⁾ Über Dichte und Kristallisationsgrad vgl. Krimm u. Tubolski, J. Polymer. Sci. 7, 57 [1951] u. Bryant u. Mitarb., referiert bei J. B. Nichols, J. appl. Physics 25, 840 [1954].

indices 7–0,2) bei etwa 0,92. Auch die thermische Vorbehandlung hat nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Dichte, so daß deren Grenzen mit 0,9175–0,9220 angegeben werden können.

Einen Grenzwert in Richtung hoher Kristallinität bedeutet das unverzweigte Polymethylen mit einer Dichte von 0,98 und einem kristallinen Anteil von etwa 95%. Die Ziegler-Polyäthylene liegen, je nach Art der Herstellung, Molekulargewicht und thermischer Vorbehandlung im Bereich von etwa 0,935–0,970 und füllen somit eine Lücke aus.

3.) Mechanische Eigenschaften

Ganz allgemein sind bei kristallisierenden Hochpolymeren die Kristallite die Ursache der mechanischen Festigkeit, während die amorphen Zwischenbereiche als Gelenke wirken und dem Material die hohe Biegsamkeit und Dehnbarkeit verleihen⁷⁾. So ist auch bei den Niederdruck-Polyäthylenen der hohe kristalline Anteil von überragendem Einfluß auf deren mechanische Eigenschaften wie Streckgrenze, Reißfestigkeit, Härte und Elastizitätsmodul. Als Streckgrenze (= *yield point*, Fließgrenze) bezeichnet man allgemein den Wert der Spannung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, nach dessen Überschreiten die Ver Streckung beginnt (oft wird für diese Größe auch der Begriff „Zugfestigkeit“ verwendet). Entsprechend dem Dichtebereich von 0,935–0,970 haben Niederdruck-Polyäthylene Streckgrenzen von 185–290 kg/cm². Bild 5 zeigt, daß Niederdruck-Polyäthylen nicht nur eine hohe Streckgrenze und Reißfestigkeit (letztere bis zu 400 kg/cm²), sondern auch eine

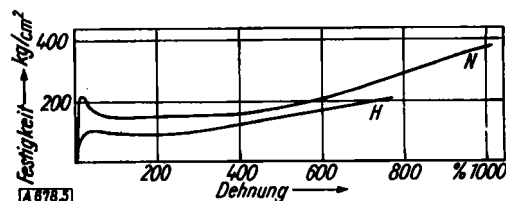


Bild 5

Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Hochdruck-(H) und Niederdruck-Polyäthylen (N)

hohe Reißdehnung hat, d. h. das Material ist gut ver Streckbar. Allerdings ist die gute Ver Streckbarkeit an eine gewisse Molekelgröße gebunden; bei sehr hohem kristallinen Anteil (Dichte über etwa 0,955) und gleichzeitig sehr niedriger reduz. Viscosität (unter etwa 1,5) kann die Ver Streckbarkeit stark absinken und das Material sehr steif, in extremen Fällen sogar spröde sein. Diese Gefahr der Versprödung ist jedoch nicht gegeben, wenn die reduz. Viscosität genügend hoch liegt; in diesem Falle ist selbst bei hohem Kristallinitätsgrad eine gute Ver Streckbarkeit vorhanden.

Die Absolutwerte, die im Zugversuch erhalten werden, sind selbstverständlich von den gewählten Bedingungen (Probenform und Vorschubgeschwindigkeit) abhängig. In allen Fällen dürfen daher nur Vergleichswerte herangezogen werden.

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zeigt außer der Reißdehnung auch die Dehnung des Materials an der Streckgrenze an. Dieser Dehnungsbetrag ist für die meisten Anwendungsfälle wichtiger als die Reißdehnung (eine Ausnahme stellt beispielsweise das Fasergebiet dar); er beträgt bei den Niederdruck-Polyäthylenen etwa 16–20%. Beim weicheren Hochdruck-Polyäthylen liegt diese Dehnung bei etwa 80–100%. Dafür ist jedoch dessen

⁷⁾ F. H. Müller: „Die Physik der Hochpolymeren“, Kolloid-Z. 123, 66 [1951].

Streckgrenze mit 85–100 kg/cm² wesentlich niedriger. Hierin unterscheiden sich die beiden Polyäthylen-Arten erheblich voneinander, denn ein höherer kristalliner Anteil bedingt höhere Festigkeit und Steifheit, ein höherer amorpher Anteil dagegen weiches und schmiegsameres Material.

Niederdruck-Polyäthylen hat, je nach der Dichte, einen Elastizitätsmodul von 5500–11000 kg/cm²; er wird vom Molekulargewicht nur soweit beeinflusst, als höhermolekulares Material einen etwas geringeren kristallinen Anteil hat. Der E-Modul von Hochdruck-Polyäthylen liegt bei etwa 2500 kg/cm².

Einen guten Überblick über die Bereiche für Dichte, reduz. Viscosität und E-Modul von Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylenen gibt Bild 6.

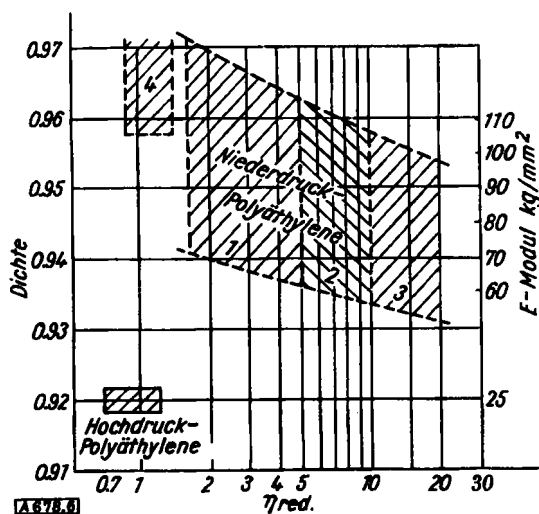


Bild 6

Dichte, reduz. Viscosität und E-Modul von Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen
Schraffierte Bereiche: 1 — verarbeitbar; 2 — bedingt verarbeitbar; 3 — schwer verarbeitbar; 4 — Versprödungsneigung infolge zu niedrigen Molekulargewichts bei gleichzeitig hoher Dichte

Mit der höheren Streckgrenze bzw. Reißfestigkeit der Niederdruck-Polyäthylene geht eine höhere Härte parallel; sie liegt zwischen 50 und 70, bei Hochdruck-Polyäthylen bei 42–45 Shore-Härtegraden D.

4.) Thermische Eigenschaften

Eine Folge des festeren kristallinen Gefüges der Niederdruck-Polyäthylene ist ihr hoher Erweichungsbereich. Sein absoluter Wert hängt stark von der Definition und der Bestimmungsmethode ab. Bei den bisher hergestellten Produkten liegt er über 125 °C, bei den handelsüblichen Hochdruck-Polyäthylenen zwischen 110 und 115 °C.

Ein genauer erfaßbarer Punkt ist die Temperatur, bei der eine restlose Auflösung der kristallinen Gefügebestandteile eintritt. Er liegt bei den verschiedenen Niederdruck-Polyäthylenen zwischen 124 und 133 °C, bei den Hochdruck-Polyäthylenen zwischen 104 und 111 °C und läßt sich sehr gut im Heitzmikroskop zwischen gekreuzten Nicols messen, da bei dieser Temperatur die Doppelbrechung (Sphärolith-Struktur) verschwindet. Noch genauer läßt sich der Kristalliterschmelzpunkt mit Hilfe dilatometrisch gemessener Volumen-Temperatur-Kurven bestimmen (Bild 7, der Knickpunkt der Kurven ist der Kristalliterschmelzpunkt).

Aus den Volumen-Temperatur-Kurven ist die Temperaturabhängigkeit des kristallinen Anteils erkennbar. Er nimmt zuerst schwächer, im Aufschmelzbereich stärker ab und wird bei Überschreiten des Kristallit-

schmelzpunktes Null. Dementsprechend verringert sich mit steigender Temperatur die Streckgrenze, Reißfestigkeit

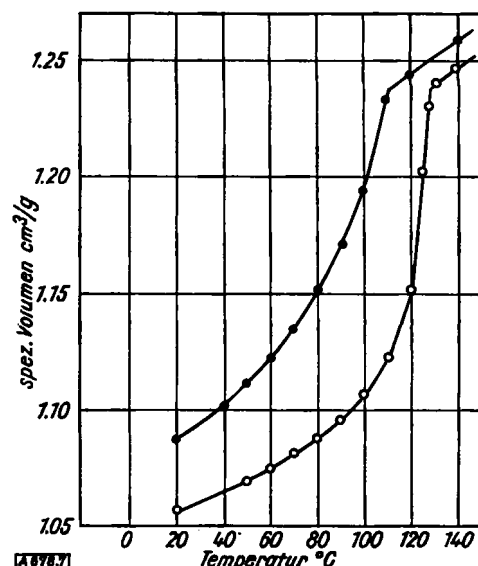


Bild 7

Beispiele für Volumen-Temperatur-Kurven von ● = Hochdruck-Polyäthylen (Schmelzindex 1); ○ = Niederdruck-Polyäthylen (Schmelzindex 0,5, $\eta_{red} = 2,5$)

und der E-Modul. Das Absinken der Streckgrenze ist aus Tabelle 1 ersichtlich (Niederdruck-Polyäthylen der reduz.

Temperatur °C	Streckgrenze kg/cm ²
22	230
40	168
60	111
80	75
100	52
120	23
124	13

Tabelle 1

Streckgrenze von Niederdruck-Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen

Viscosität 2,5). Bild 8 zeigt Spannungs-Dehnungs-Diagramme von Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen bei verschiedenen Temperaturen. Die Abnahme der Elastizität

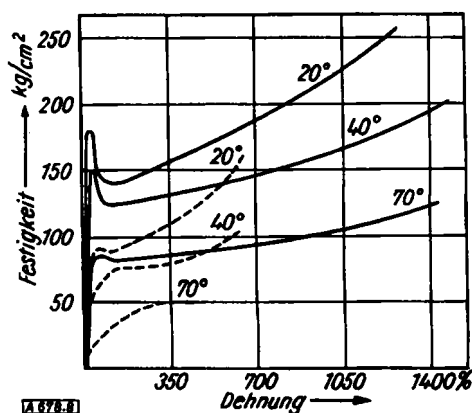


Bild 8

Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei verschiedenen Temperaturen — — — — Hochdruck-Polyäthylen; — — — — Niederdruck-Polyäthylen

von Niederdruck- und Hochdruck-Polyäthylen geht aus Bild 9 hervor, in dem der Torsionsmodul gegen die Temperatur aufgetragen ist.

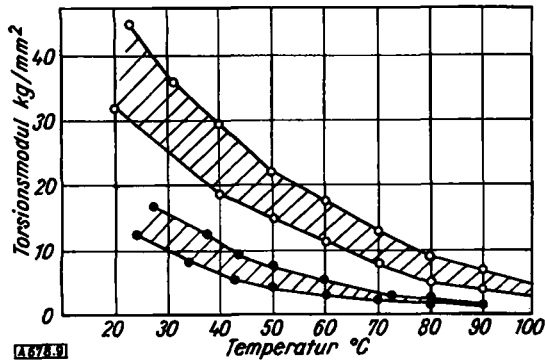


Bild 9
Abnahme der Elastizität (Torsionsmodul) mit der Temperatur
○ = Niederdruck-Polyäthylen; ● = Hochdruck-Polyäthylen

Aus Volumen-Temperatur-Kurven läßt sich schließlich noch der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Volumenschumpfung beim Erstarren aus dem geschmolzenen plastischen Zustand ermitteln. Die Volumenkurven von Bild 7 ergeben für die linearen Ausdehnungskoeffizienten von 20–70 °C für Hochdruck-Polyäthylen $33 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$, für Niederdruck-Polyäthylen $15,5 \cdot 10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$. Die Volumenschumpfung von 150 bis 30 °C ergibt sich für Hochdruck-Polyäthylen zu etwa 14%, für Niederdruck-Polyäthylen zu 15–16%.

Einen weiteren Unterschied im thermischen Verhalten zeigt die Formbeständigkeit in der Wärme nach Vicat (= Temperatur, bei der eine Nadel vom Querschnitt 1 mm² bei einer Erwärmung von 50 °/Std. unter 5 kg Belastung 1 mm tief eindringt). Der Vicat-Punkt liegt bei Hochdruck-Polyäthylen im allgemeinen unter 30 °C, bei den Niederdruck-Polyäthylen zwischen 60 und 100 °C.

Beim Lagern von Niederdruck-Polyäthylen bei Temperaturen von etwa 60 °C aufwärts bis zum Kristallitschmelzpunkt tritt eine merkliche Nachkristallisation ein, die sich in einem Ansteigen der Dichte und der mechanischen Werte äußert. Bild 10 zeigt die Abhängigkeit der Nachkristallisation vom Ausgangszustand und von der Temperatur, bei der das Material gelagert wird. Je niedriger die Ausgangsdichte (abgeschrecktes Material) und je höher die Temperatur, desto höher ist das Ausmaß der Nachkristallisation. Solange das Material hinsichtlich Molekulargewicht und Dichte nicht in den schon erwähnten, zur Versprödung neigenden Bereich fällt, ist diese Erscheinung ohne jeglichen Nachteil. Bei Raumtemperatur wurde im Laufe eines Jahres noch kein Nachkristallisieren beobachtet.

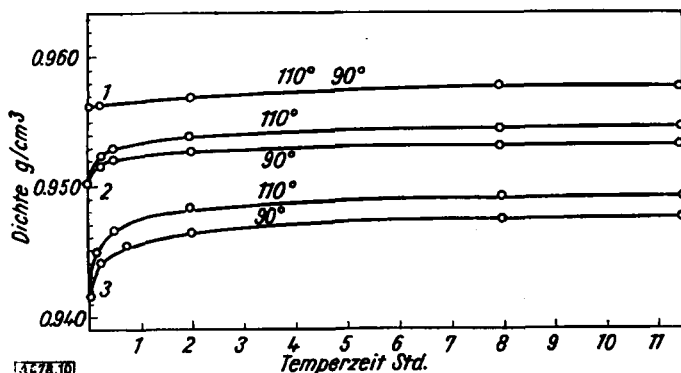


Bild 10
Nachkristallisation bei Niederdruck-Polyäthylen bei 90 ° und 110 °C
1 — — — langsam abgekühltes Material; 2 — — — luftabgekühltes Material; 3 — — — abgeschrecktes Material

5.) Chemisches Verhalten

Gegenüber anorganischen Chemikalien verhält sich Niederdruck-Polyäthylen praktisch wie Hochdruck-Polyäthylen. Es ist beständig gegen Säuren (auch Flußsäure) und Alkalien und wird lediglich von oxydierenden konzentrierten Säuren und Halogenen angegriffen. Bedeutend besser als bei Hochdruck-Polyäthylen ist die Beständigkeit gegenüber organischen Medien. Die Quellbarkeit in Lösungsmitteln ist geringer (etwa $\frac{1}{3}$ derjenigen der Hochdruck-Polyäthylene), während an Stelle einer Löslichkeit bei erhöhten Temperaturen (bis etwa 100 °C) meist nur eine Quellwirkung tritt. Letzteres trifft beispielsweise für Benzol zu: Hochdruck-Polyäthylene werden bei dessen Kochpunkt gelöst, die Niederdruck-Polyäthylene nur angequollen. Ähnliches gilt für Halogenkohlenwasserstoffe, die neben Aliphaten und Aromaten relativ stark einwirken. Bild 11 zeigt Ergebnisse von Quellversuchen bei Raumtemperatur.

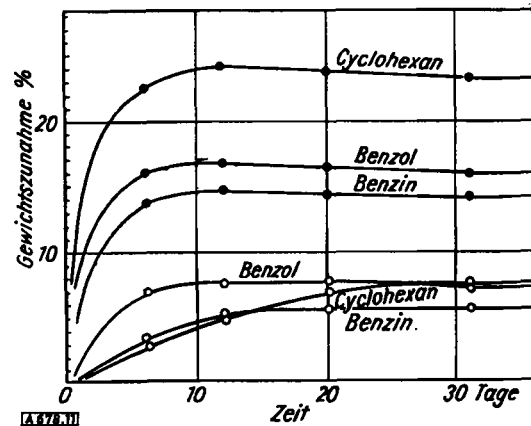


Bild 11
Ergebnisse von Quellversuchen in Lösungsmitteln
Obere Kurven (●) Hochdruck-Polyäthylen (Schmelzindex 1,4),
untere Kurven (○) Niederdruck-Polyäthylen (Schmelzindex 0,6)

Gegen die Diffusion von Gasen ist Niederdruck-Polyäthylen ebenfalls beständiger (Faktor etwa $\frac{1}{3}$); es besitzt also beispielsweise eine günstigere Aroma-Dichtheit.

Das skizzierte Verhalten läßt auch eine relativ gute Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff erwarten. Sie ließ sich für kurzfristige Einwirkung bei erhöhten Temperaturen bereits nachweisen. Eine langzeitige Einwirkung von Sauerstoff ist jedoch auch bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. 80 °C) ebensowenig auszuschließen wie beim Hochdruck-Polyäthylen. Eine exakte Untersuchung dieser Fragen erfordert lange Beobachtungszeiträume und muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Zur Inhibierung der Licht- und Wärmealterung unter dem Einfluß von Sauerstoff können Stabilisatoren verwendet werden. Eine ausgezeichnete Alterungsschutzwirkung übt auch fein verteilter Aktivruß aus, und zwar, wie festgestellt werden konnte, nicht nur gegen Licht, wie gemeinhin angenommen wird, sondern auch gegen Dauerwärmeeinwirkung in der Dunkelheit.

6.) Sonstige Eigenschaften

Das optische Verhalten der Niederdruck-Polyäthylene wird ebenfalls durch die hohe Kristallinität beeinflusst, und zwar in der Weise, daß der Opazitätsgrad größer und die Herstellbarkeit transparenter Gegenstände schwieriger wird.

Die elektrischen Eigenschaften des neuen Polyäthylens zeigen wenig Abweichungen von den bekannten Produkten, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

7.) Pulverform, Schüttgewicht

Eine Tatsache, die keinen unmittelbaren Zusammenhang mit dem strukturellen Aufbau des Niederdruck-Polyäthylens hat, aber von größerer Bedeutung für die Praxis sein kann, ist sein Anfall in Pulverform, im Gegensatz zu dem in kompakter Form aus der Schmelze gewonnenen Hochdruck-Polyäthylens. Dies bedeutet für viele Zwecke einen Vorteil, so z. B. für das Wirbelsinter-Verfahren⁸⁾ (vgl. unten) sowie für alle Mischoperationen. Für eine direkte Weiterverarbeitung ist das Pulver allerdings in vielen Fällen weniger gut geeignet. Von Bedeutung ist dabei die Höhe des Schüttgewichtes. Dieses liegt häufig bei nur 100–200 g/l, kann aber durch besondere Maßnahmen auf 300, u. U. auf 400–500 g/l gesteigert werden.

Der Übersichtlichkeit halber werden in Tabelle 2 Durchschnittswerte der Eigenschaften eines Niederdruck-Polyäthylens aufgeführt*).

red. Viskosität	2,5
Schmelzindex	0,4
Dichte	0,94
Schüttgewicht	300 g/l
Schmelzbereich (unter dem Mikroskop am Pulver bestimmt)	125–131 °C
Streckgrenze *)	230 kg/cm ²
Reißfestigkeit *)	310 kg/cm ²
Reißdehnung *)	1000 %
Dehnung an der Streckgrenze	16 %
Schlagzähigkeit	bricht nicht
Kerbschlagzähigkeit Normkleinstab	20 cmkg/cm ²
spez. Widerstand	10 ¹⁸ Ohm×cm
Oberflächenwiderstand	> 10 ¹² Ohm×cm
Durchschlagsfestigkeit **)	80 KV/mm
Dielektrizitätskonstante	ca. 2,2
Dielekt. Verlustfaktor	10 ⁻³

*) Prüfdaten: wirks. Prüflänge 25 mm
Breite 3 mm
Dicke 1 mm
Vorschubgeschwindigkeit: 100 mm/min

**) 0,2 mm Preßfolie, Plattenelektroden, 50-periodischer Wechselstrom.

Tabelle 2

III. Verarbeitung

Die Verarbeitung des Polyäthylen-Rohstoffes dürfte hier weniger interessieren. Sie bietet bei Beachtung bestimmter, in den andersartigen Eigenschaften des Materials begründeter Momente bei Wahl entsprechender Verarbeitungstemperaturen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, solange nicht Produkte mit extrem hohen Polymerisationsgraden benutzt werden.

Da zahlreiche Eigenschaften wie z. B. die Dauerstandfestigkeit, die Schlag- und besonders Kerbschlagzähigkeit die Tendenz haben, bei höherem Molekulargewicht bessere Werte anzunehmen, wird es Aufgabe der Hersteller von Verarbeitungsmaschinen sein, hier noch Verbesserungen zu schaffen, die zu einer Steigerung des Durchsatzes führen. Im allgemeinen stellt die Wahl des Typs, wie bereits angedeutet, immer einen Kompromiß zwischen Verarbeitbar-

keit und den erzielbaren Eigenschaften dar. Die zunächst auf den Markt gebrachten Einstellungen sind bereits den einzelnen Maschinentypen weitestgehend angepaßt.

Auf die direkte Verwendbarkeit von Pulver wurde hingewiesen. Für viele andere Zwecke wird eine Verdichtung zu Granulat zwischengeschaltet, die je nach Wunsch vom Hersteller oder Verarbeiter ausgeführt werden kann. Zweckmäßigerweise kann in diesem Stadium auch die Einmischung von Stabilisatoren sowie Farb- und Füllstoffen geschehen. Wie erwähnt, bedeutet die Möglichkeit der Herstellung von Vormischungen mit den pulverförmigen Polymeren einen beachtenswerten Vorteil. Als Hilfsmaschinen können für die genannten Operationen Mischer, Walzen, Knetter und Extruder benutzt werden. Das Einfärben bereitet keinerlei Schwierigkeiten.

IV. Anwendungen

Im folgenden soll ein Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten des neuen Niederdruck-Polyäthylens gegeben werden, wie sie sich im Augenblick auf Grund der Kenntnisse seiner Eigenschaften und Verarbeitbarkeit abzeichnen.

Grundlage sollen dabei in erster Linie technische Erwägungen sein. Es ist aber naheliegend, daß auch wirtschaftliche Gesichtspunkte in der Zukunft eine große Rolle spielen werden. Die allgemeine Preissenkungstendenz bei Polyäthylen und die auf Grund der Arbeitsweise bei niederen Drucken vielfach vermutete billigere Herstellungsmöglichkeit dürfte eines Tages zu einer großen Anwendungsbreite des Niederdruck-Polyäthylens führen. Die Abgrenzung gegenüber anderen Thermoplasten wird die Praxis selbst vornehmen.

1.) Rohre

Auf dem Kunststoffrohr-Sektor sind viele Länder der Entwicklung in Deutschland, der Wiege des Polyvinylchlorid-Rohres, vorausgeeilt (10000–15000 t Polyäthylen, d. h. etwa 15% der gesamten Erzeugung, wurden 1954 in den USA zu Rohren verarbeitet), und es steht zu erwarten, daß gerade hier das Erscheinen des Niederdruck-Polyäthylens einen kräftigen Impuls bedeuten wird.

Es sei an die Vorteile des Kunststoffrohres allgemein, wie sie sich besonders für dessen Verwendung für Kaltwasserleitungen darbieten, erinnert: Leichtigkeit, Korrosionsfreiheit, geringer Durchflußwiderstand, kein Kalkansatz und gute Wärmeisolation.

Polyäthylen bietet darüber hinaus Frostsicherheit (und überhaupt Bruchsicherheit) sowie Flexibilität, die ein Auftrommeln niedriger Querschnitte und ein Verlegen wie bei Kabeln erlaubt.

Niederdruck-Polyäthylen hat gegenüber Hochdruck-Polyäthylen den Vorzug einer erhöhten Standfestigkeit, was entweder die Zulassung höherer Drucke oder die Wahl geringerer Wandstärken ermöglicht. Bild 12 zeigt die Ergebnisse von Berstversuchen mit 1"-Rohren einer Wanddicke von 2,5–3,5 mm aus Niederdruck-Polyäthylen und Hochdruck-Polyäthylen für Temperaturen von –20 bis +80 °C. Die Abszisse gibt die Prüftemperatur, die Ordinate die Tangentialspannung in der Rohrwand an. Letztere wurde aus dem Innendruck nach der gebräuchlichen Rohrformel $\sigma_t = p \cdot \frac{D}{s}$ berechnet. Hierin bedeuten D = Innendurchmesser in mm, p = Innendruck in atü, s = Wandstärke in mm, σ_t = Tangentialspannung in der Rohrwand in kg/cm². Bei den vorliegenden Rohrabmessungen beträgt nach dieser Umrechnung der Innendruck etwa $\frac{1}{4}$ der Rohrwandspannung; es entspricht also z. B. 250 kg/cm²

⁸⁾ E. Gemmer: „Neues vom Flammenspritzen u. Wirbelsintern“, Plastverarbeiter 1955, 82–87.

⁹⁾ Nähere Angaben über ein bereits auf dem Markt befindliches Produkt der Farbwerke Hoechst AG bringt eine Veröffentlichung von G. Schulz u. K. Mehnert in der Zeitschrift „Kunststoffe“.

Tangentialspannung etwa 60 atü. Niederdruck-Polyäthylen-Rohre haben hiernach entsprechend ihrer höheren Streckgrenze den 2 bis 2,5fachen Berstdruck gegenüber Hochdruck-Polyäthylen-Rohren.

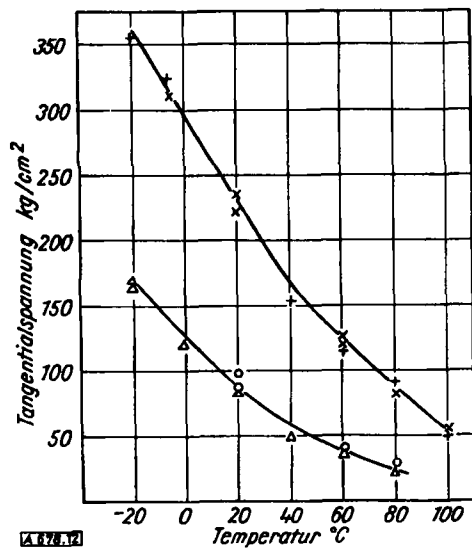


Bild 12
Ergebnisse von Berstversuchen an Polyäthylen-Rohren
+x = zwei Niederdruck-Polyäthylene (Schmelzindex 0,3 bzw. 0,8)
Δo = zwei Hochdruck-Polyäthylene (Schmelzindex 1,4 bzw. 1)

Der Bruch erfolgt bei solchen Berstversuchen nach vorheriger Rohraufweitung mit anschließender Bildung einer Blase infolge Verstreckung des Materials (Bild 13). Die Aufweitung ist ein Maß für die Verformungsfähigkeit des Rohres; sie beträgt bei Niederdruck-Polyäthylen-Rohren bei Raumtemperatur etwa 20%, bei 0 bis -20 °C etwa 10%. Bei Hochdruck-Polyäthylen sind diese Werte erheblich höher.

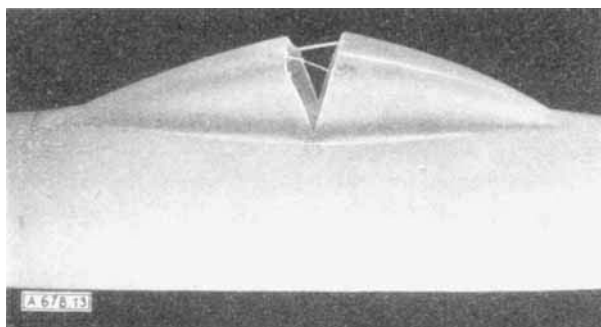


Bild 13
Rohr aus Niederdruck-Polyäthylen nach dem Berstversuch (20 °C)
Berstdruck 55 atü; Blase = verstrecktes Material

Polyäthylen-Rohre sind daher sicher gegen Frostgefahr, da die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren (lineare Ausdehnung 3%) ohne weiteres vom Rohr ertragen wird.

Es sei erwähnt, daß die in Berstversuchen ermittelten Rohrwandspannungen für die Dauerbelastbarkeit von Rohren nicht zugrunde gelegt werden können. Diese muß vielmehr erheblich unter dem Berstdruck liegen, um unzulässig große Aufweitungen infolge Kriechens zu vermeiden⁹⁾.

Bezüglich Warmwasserleitungen sollte man Vorsicht walten lassen. Auf keinen Fall darf der relativ hohe Erweichungsbereich mit der thermischen Beanspruchungsgrenze verwechselt werden. Eine dauernde gleichzeitige

⁹⁾ K. Richard: „Standfestigkeitseigenschaften von einigen Hochpolymeren“, Vortrag auf der Achema 1955, erscheint demnächst in Ztschr. Kunststoffe.

Beanspruchung durch Druck und Wärme ist eine Aufgabe, der Thermoplasten wahrscheinlich nur bei Wahl sehr dicker Wandstärken gewachsen sein dürften, sofern man von der Möglichkeit einer Armierung absieht. In diesem Falle ist aber u. U. die Wirtschaftlichkeit in Frage gestellt.

Günstig zu beurteilen sind die Verwendungsmöglichkeiten des Niederdruck-Polyäthylenrohres in der chemischen Industrie auf Grund seiner guten Säurebeständigkeit und Bruchsicherheit bei relativ guter Festigkeit. Die Farbwerke Hoechst haben im eigenen Hause bereits in größerem Umfang die Verwendung von Niederdruck-Polyäthylenrohren vorgenommen. Die bisherigen Erfahrungen sind positiv. Die Anbringung von Schweißverbindungen ist bequem möglich, wenngleich hier



Bild 14
Stumpfschweißverbindungen nach dem Zugversuch

ein gewisses handwerkliches Können Voraussetzung ist. Die Bilder 14 und 15 zeigen die Qualität einer einfachen, mit Hilfe eines Heizspiegels hergestellten Stumpfschweißverbindung.

Neben den bekannteren Verwendungsbereichen des Kunststoffrohres, wie für Abwässer, Drainage usw. sei die Möglichkeit der Verwendung dünnwandiger Rohre als Schutz für die Leitungsverlegung unter Putz erwähnt.

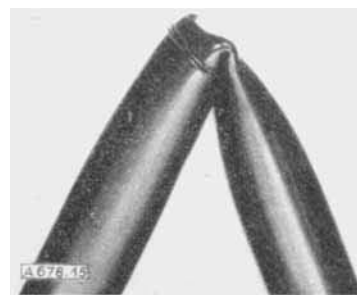


Bild 15
Stumpfschweißverbindung nach dem Biegeversuch

Rohre, von denen eine lange Lebensdauer erwartet wird, müssen mit Alterungsschutzmitteln versehen werden, besonders wenn sie Belichtungen oder Erwärmungen ausgesetzt sind.

2.) Isolation elektrischer Leiter

Ein wichtiges Gebiet für das klassische Polyäthylen ist die Isolierung elektrischer Leiter und die Kabelummantelung. Seine hervorragenden elektrischen Eigenschaften verbunden mit Wasserdampfdichtigkeit sowie seine Weich-

macherfreiheit haben ihm hier einen festen Platz auf den verschiedensten Spezialgebieten, z. B. für die Hochfrequenz-Technik, für Starkstrom- und Unterwasserkabel gesichert.

Das neue Niederdruck-Polyäthylen dürfte für die meisten Gebiete ebenfalls geeignet sein, wenn man von kleineren Nachteilen im dielektrischen Verlustfaktor im ersten Entwicklungsstadium absieht, deren Auswirkungen für extreme Hochfrequenz-Anforderungen erst erprobt werden müssen. Als große Vorteile bringt es die hohe Abrieb-, Druck- und Wärmedruckfestigkeit mit. Inwieweit die größere Steifheit in dem einen oder anderen Fall etwas störend sein wird, muß abgewartet werden. Interessant erscheint hier die in USA zwecks Herabsetzung der Dielektrizitätskonstanten geübte Verwendung von geschäumtem Material, das die größere Festigkeit und das erhöhte Standvermögen des Niederdruck-Polyäthylens im günstigen Sinne ausnutzen würde.

Ein besonderes Wort sei hier noch der sog. Spannungsrißkorrosion gewidmet, die zwar auch auf anderen Gebieten geführt ist, aber gerade auf dem Kabelsektor die Verwendbarkeit des Polyäthylens beeinträchtigt hat. Hier verspricht das Niederdruck-Polyäthylen einen beachtenswerten Vorteil.

Polyäthylene neigen bei Einwirkung von Netzmitteln, Seifen, Ölen, Fetten und Lösungsmitteln, sofern sie unter Zugspannung stehen, zur Rißbildung. Es ist daher wichtig, die Spannungsrißempfindlichkeit des Materials zu erkennen. Von den Bell Telephone Laboratories ist zur Prüfung ein einfacher Test vorgeschlagen worden, der darin besteht, daß eingespannte Biegeproben in dem betreffenden Mittel bei erhöhter Temperatur (gewöhnlich 50 °C) solange gelagert werden, bis Rißbildung eintritt¹⁰⁾, Bild 16. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse einer vergleichenden Prüfung von Niederdruck-Polyäthylenen verschiedenen Polymerisationsgrades und von zwei Hochdruck-Polyäthylenen. Bei Raumtemperatur ist gegenüber den Tabellenwerten die Rißbildung allgemein beträchtlich geringer. Hochmolekulare Hochdruck-Polyäthylene sind im allgemeinen weniger rißempfindlich, Niederdruck-Polyäthylen ist völlig rißfrei. Die Ursachen der Spannungsrißbildung sind komplexer Art; es üben sowohl die Quellung als auch die oberflächenaktive Wirkung einen Einfluß aus. Lösungsmittel (aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe) bedingen wie die Werte der Tabelle zeigen, bei Hochdruck-Polyäthylenen erheblich raschere Rißbildung als Netzmittel, insbesondere bei erhöhter Temperatur. Niederdruck-Polyäthylene sind in Netzmitteln weniger rißempfindlich, in Lösungsmitteln praktisch rißfrei. Durch Erhöhen des Molekulargewichts kann die Rißempfindlich-

keit in Netzmitteln noch weiter verringert werden (Tabelle 3, Spalte 3 und 4).

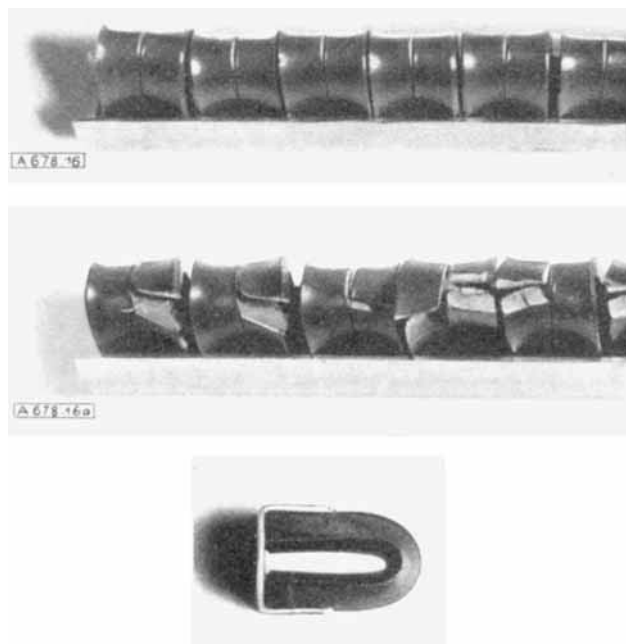


Bild 16 (etwa natürl. Größe)
Prüfung auf Spannungsrißbildung (Bell-Telephone-Test)
oben: eingespannte Biegeproben; unten: Biegeproben nach dem Reißen

3.) Formartikel verschiedenster Art

Kochfestigkeit, hoher Oberflächenglanz, Bruchsicherheit und Flexibilität bei hoher Festigkeit und guter Formbeständigkeit in einem breiten Temperaturbereich lassen das Niederdruck-Polyäthylen hier für viele Zwecke geeignet erscheinen.

In der chemischen Industrie kann es als Plattenmaterial zur Weiterverarbeitung, für Ventilatoren oder Säurepumpen, Schaufeln, Trichter, Filterplatten usw. verwendet werden. Für sonstige technische Zwecke lassen sich daraus Isolierkörper, Spulen, Akku-Kästen, Fittings, Flaschenkapseln u. ä. herstellen. Vielseitige Möglichkeiten ergeben sich auch für Haushaltsartikel (Becher, Schalen, Eimer, Eisverteiler, Kämmen usw.) sowie für Spielwaren. In vielen Fällen wird auch die Möglichkeit, es zu sterilisieren, von Interesse sein. Es kann bis etwa 110 °C, kurzfristig ohne Druckbelastung sogar bis 120 °C erhitzt werden. Großes Interesse hat Polyäthylen in den letzten Jahren als Rohstoff für Flaschen und andere Hohlkörper gefunden. Auch hier versprechen die Eigenschaf-

¹⁰⁾ J. Decoste, S. Malm u. V. Wallder: „Cracking of Stressed Polyethylene“, Ind. Engng. Chem. 43, 117 [1951].

umgebendes Mittel	1 Niederdruck-Polyäthylen η red. 2,5 Schmelzindex 0,4	2 Niederdruck-Polyäthylen η red. 2,5 Schmelzindex 0,4	3 Niederdruck-Polyäthylen η red. ~6 Schmelzindex 0,08	4 Niederdruck-Polyäthylen η red. ~6 Schmelzindex 0,08	5 Hochdruck-Polyäthylen Schmelzindex 1,4	6 Hochdruck-Polyäthylen Schmelzindex 0,2
Hostapal*) (Netzmittel) 1 % lge wäßr. Lösung	14 Tg.	6 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	2 h	5 h
Hostapal*) konzentriert	38 Tg.	43 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	45 min	50 min
Maschinenöl	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	5 Tg.	5 Tg.
Rohöl	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	1,5 Tg.	1 Tg.
Benzin	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	2,5 h	1,5 h
Benzol	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	über 60 Tg.	2 h	1 h

Tabelle 3
Temperatur 50 °C. Die Tabellenwerte geben die Zeit an, nach der 50 % der Proben gerissen sind.

*) Warenzeichen der Farbwerke Hoechst AG

ten des Niederdruck-Polyäthylens (Sterilisierbarkeit, geringe Quellung, verbesserte Aromadichtheit) viele Anwendungsmöglichkeiten.

4.) Folien und Fasern

Ein sehr bedeutendes Gebiet für das klassische Polyäthylens ist der Foliensektor, wobei der Hauptanteil in das Gebiet der Verpackungen geht. Hier ist es vielleicht noch nicht ganz soweit, Voraussagen für das Niederdruck-Polyäthylens zu machen. Die geringere Transparenz bedeutet einen gewissen Nachteil, weitere Entwicklungsarbeiten werden hier notwendig sein. Es dürften jedoch die Sterilisierbarkeit, erhöhte Gasdichtigkeit und Chemikalienbeständigkeit genügend Anreiz zur Verwendung von Niederdruck-Polyäthylensfolien bieten.

Der geradlinige Aufbau des Niederdruck-Polyäthylens läßt sich gut auf dem Fasergebiet (gute Verstreckbarkeit) auswerten. Die bisherigen Polyäthylene haben hier eine Anwendung besonders für maritime Zwecke (Täue, Schwimmwesten) gefunden.

5.) Oberflächenschutz

Polyäthylens wird zum Schutz von Oberflächen gegen chemische Korrosion, Wasser- bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit oder auch gegen die Einwirkung des elektrischen Stroms benutzt. Es können z. B. Papier oder Metalle damit beschichtet werden. Im letzteren Falle sei besonders auf das genannte Wirbelsinterverfahren⁸⁾ aufmerksam gemacht. In das mit Luft oder Inertgas durch einen porösen Boden aufgewirbelte Niederdruck-Polyäthylens-Pulver wird ein auf 300–400 °C erhitztes Formstück getaucht, wobei eine Schutzschicht auf demselben entsteht. Niederdruck-Polyäthylens ist für diesen Zweck besonders geeignet, da es bereits pulverförmig vorliegt, gute mechanische Eigenschaften hat und gegen chemische und Spannungsrißkorrosion weitgehend beständig ist.

Wir danken Herrn Ing. Diedrich für die Überlassung von Meßwerten sowie zahlreichen anderen Kollegen und Mitarbeitern für die Unterstützung bei der Erarbeitung der mitgeteilten Erkenntnisse.

Eingeg. am 2. September 1955 [A 678]

Über die chemische Voraussetzung für die Faserbildung^{*)}

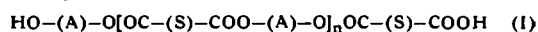
Von Doz. Dr. HANS BATZER

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Am Beispiel definierter, polymer-einheitlicher Polyester werden die chemischen Voraussetzungen für die Faserbildung demonstriert. Untersuchungen, besonders an hydroaromatischen Polyestern, zeigen den Einfluß von Isomerie- und Tautomeriemöglichkeiten der Grundmolekeln auf die Eigenschaften

Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Faserbildung makropolymerer Verbindungen liegt eine große Zahl theoretischer und experimenteller Veröffentlichungen vor, die dem erheblichen wirtschaftlichen Interesse an dieser Frage entspricht. Durch Untersuchungen an Polyoxymethylenen weiß man, daß das Faserbildungsvermögen an einen linear-makromolekularen Aufbau des die Faser bildenden Stoffes gebunden ist¹⁾. W. H. Carothers²⁾ stellte zuerst fest, daß eine bestimmte Mindestlänge der Fadenmolekel und eine gewisse Kristallisationsfähigkeit nötig sind³⁾; er fand auch das Phänomen der „Kaltverstreckung“⁴⁾ synthetischer Fasern⁵⁾. Auf die allgemeine Bedeutung der zwischenmolekularen Kräfte⁶⁾ für die Kristallisationstendenz und damit für die Quer- und Längsfestigkeit wurde wiederholt hingewiesen⁷⁾.

Um die näheren Voraussetzungen für die Faserbildung zu untersuchen, benützt man mit Vorteil synthetische Makropolymere, da hier eine systematische Variation der chemischen Struktur durch Synthese möglich ist. Notwendige Voraussetzung ist jedoch, daß die Konstitution der als Modelle dienenden Verbindungen bekannt ist. Als variationsfähige, definierte Makropolymere, die allgemein Kristallisationstendenz besitzen, sind Polykondensate aus difunktionellen Grundmolekeln geeignet⁷⁾. Bei Polyestern, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt wurden⁸⁾, konnte nachgewiesen werden, daß sie polymer-einheitlichen linearen Aufbau besitzen⁹⁾. An definierten Polyestern sollen nachstehend weitere Daten, welche Voraussetzung für faserbildende Eigenschaften sind, erörtert werden. Formel I zeigt allgemein den Aufbau linearer Polyester aus Dicarbonsäuren und Diolen¹⁰⁾.



(A bedeutet die Diolkomponente,

S den Dicarbonsäureanteil ohne Carboxyl-Gruppen)

Variiert man zunächst bei einem linearen aliphatischen Polyester (z. B. bei Polyestern aus Oxyundecansäure¹¹⁾) die Größe n , so zeigt sich die oben genannte prinzipielle Voraussetzung, daß die Fadenmolekeln zur Faserbildung eine gewisse Länge besitzen müssen, in der Abhängigkeit der Eigenschaften vom Molekulargewicht

⁷⁾

⁸⁾

⁹⁾

¹⁰⁾

¹¹⁾

Oxyundecansäure $(\text{CH}_2)_{10}$

¹¹⁾ Fr. Lombard, Makromolekulare Chem. 8, 187 [1952].

* Antrittsvorlesung an der Technischen Hochschule Stuttgart am 22. Juni 1955; zugleich 17. Mitt. über Polyester. (16. Mitt.: H. Batzer u. H. Lang, Makromolekulare Chem. 15, 211 [1955]).

¹⁾ H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, H. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 [1927]; H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A, 70, 193 [1929].

²⁾ W. H. Carothers, Collected Papers, New York 1940: I. Arbeit über Polyester, J. Amer. chem. Soc. 51, 2548 [1929]; W. H. Carothers u. J. W. Hill, ebenda 54, 1579 [1932].

³⁾ W. H. Carothers u. F. J. van Natta, ebenda 55, 4714 [1933], Tab. 1.

⁴⁾ „Cold Drawing“. Vgl. W. H. Carothers u. J. W. Hill³⁾, S. 1580–1584.

⁵⁾ Über die Kaltverformung von Makropolymeren vgl. F. H. Müller, Kunststoffe 44, 569 [1954]. Danach ist das Phänomen der „Kaltverstreckung“ kein charakteristisches Merkmal für faserbildende Makropolymere, wie früher vielfach angenommen wurde, sondern ein „verkappeter Umschmelzprozeß“ ohne Spezifität.

⁶⁾ Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte diente als Einleitungsprinzip der synthetischen Fasern bei W. Brasen, K. R. Goldstein u. H. E. Krüger, Kolloid-Z. 105, 131 [1943]; 106, 187 [1944]; K. R. Goldstein, Melliand Textilber. 32, 900 [1951].

⁷⁾ F. H. Müller, Kolloid-Z. 108, 66 [1944]. F. Würstlin, Z. angew. Physik 2, 131 [1950]. W. Brügel, J. Hengstenberg u. E. Schuch in R. Houwink: Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1954, S. 308f. G. J. van Amerongen, ebenda S. 474/475. P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Ithaka, New York 1953, S. 42, 47f. H. Staudinger, Textil-Rdsch. 7, 5 [1949] (s. a. die unter ⁵⁾ zitierten Arbeiten).