

im folgenden Abschnitt), würde der Polymerisationsgrad im Mittel zwischen 300 °C und 600 °C um den Faktor

$$10 \exp. - \frac{5300}{4,57 \cdot 873} + \frac{5300}{4,57 \cdot 573} = 10 \exp. 0,7$$

— also um das Fünffache — wachsen. Man hat also im Polymeren bei 300 °C mit Molekulargewichtsanteilen von höchstens 20000 bzw. Polymerisationsgraden von 50 Trimeren zu rechnen.

Die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung

Da die Depolymerisation die Umkehrung des Polymerisationsprozesses ist, sollte aus den Aktivierungsenergien die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung abzuschätzen sein. Die in dieser Arbeit ermittelte Bruttoaktivierungsenergie für die Depolymerisation beträgt 26 ± 2 kcal/Mol, für die Blockpolymerisation fanden *Patat* und *Frömbling* eine Bruttoaktivierungsenergie von 42 kcal/Mol.

Zur Berechnung dieses Unterschiedes setzen wir für die Bruttoaktivierungsenergie der Polymerisation

$$E_{Br} = E_o - E_R + E_{KP} - E_A$$

E_o = Bindungsenergie einer P—N-Bindung

E_R = aufzubringende Resonanzenergie bei Sprengen einer P—N-Bindung im Trimeren und

E_{KP} = Aktivierungsenergie des Kettenwachstums

Für die Bruttoaktivierungsenergie der Depolymerisationsreaktion ergibt sich

$$E_{Br} = E_o - E_{Ri} + E_{KDP} - E_A$$

Hier ist E_{Ri} gleich der Resonanzenergie (Gewinn) bei der Abspaltung der Oligomeren und E_{KDP} die zur Abspaltung nötige Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion E_A wird im Falle der Polymerisation und der Depolymerisation gleich sein.

Unter der für eine überschlägige Berechnung zutreffenden Annahme, daß $E_{KP} \approx E_R$ sein wird und für die Abspaltung vom geöffneten Ring praktisch keine Aktivierungsenergie $E_{KDP} \approx 0$ benötigt wird, und der weiteren Annahme, daß $E_{Ri} \approx E_R$ gesetzt werden kann, da ja über 2 Drittel der abgespaltenen Produkte trimeres und tetrameres Phosphornitrilchlorid mit annähernd gleichem E_{Ri} sind, ergeben sich die Gleichungen

$$E_o + 2 E_R - E_A = 42 \text{ kcal/Mol}$$

$$E_o - E_R - E_A = 26 \text{ kcal/Mol}$$

Daraus folgt für E_R ein Wert von $5\frac{1}{3}$ kcal/Mol.

Die Bindungsfestigkeit der P—N-Bindung wird damit aus den Bruttoaktivierungsenergien zu

$$E_o \approx 31\frac{1}{3} \text{ kcal/Mol}$$

gefunden. Dieser Wert ist um die sicher nur wenig von 0 verschiedene Aktivierungsenergie für den Abbruch E_A zu klein.

Die verwendete Thermowaage wurde uns vom Fonds der Chemie zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken möchten. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Eingegangen am 20. November 1958 [A 922]

Fortschritte auf dem Gebiet der Hochpolymeren in USA

Von Prof. Dr. S. M. ATLAS, Hofstra College, Hempstead, L. I. und Prof. Dr. H. MARK

Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika sind — teilweise entsprechend der Entwicklung in Europa — in den letzten Jahren eine Anzahl neuer kautschukelastischer Stoffe, Kunststoffe und anderer Hochmolekularen näher untersucht bzw. weiterentwickelt worden. Ihre Eigenschaften, Verarbeitungsmethoden und Verwendbarkeiten werden mitgeteilt. Es zeigt sich, daß die Kunststoff-Chemie in eine neue Phase der Expansion eingetreten ist.

A. Allgemeine Untersuchungen

Synthese

Die Möglichkeiten zur Herstellung sterisch regelmäßiger Polymere sind beträchtlich verbessert worden sowohl in Hinsicht auf die erreichbare Regelmäßigkeit als auch bezüglich der Größe des Polymerisationsgrades. Mit Hilfe besonderer *Ziegler-Natta*-Katalysatoren und anionischer Lithiumalkyl- und -aryl-Initiatoren wurden cis-Polyisopren und cis-Polybutadien mit mehr als 95 % cis-Struktur erhalten. Kombinationen von Aluminiumalkylen mit Titanhalogeniden katalysieren die Bildung von Polypropylen mit ähnlich stark isotaktischem Charakter.

Polymere von Vinyl-Halogeniden, Acrylat und Methacrylat konnten mit sterisch regelmäßiger Anordnung und gut kristallisierend erhalten werden. Sehr wahrscheinlich wird man Katalysatoren finden, mit denen die Bildung sterisch regelmäßiger Makromoleküle auch aus anderen Vinyl-, Acryl- und Allyl-Monomeren möglich ist. Eine Arbeitshypothese gründet sich z. B. auf folgende Überlegung: Gute *Ziegler-Natta*-Katalysatoren, die Äthylen und Propylen rasch zu hohen Molekulargewichten polymerisieren, binden polare Monomere oder Diene so fest, daß die entstehenden Komplexe aus Katalysator und Monomerem stabil sind und die Polymerisation nicht in Gang bringen

können. Der Katalysator wird durch das Monomere „vergiftet“. Es erscheint also angebracht, das Gebiet der „schwachen“ *Ziegler-Natta*-Katalysatoren zu untersuchen — schwach in Hinblick auf die Fähigkeit, die Polymerisation von Äthylen oder Propylen zu beschleunigen. Eine solche Abschwächung ist auf mehrere Weisen möglich: man kann das sehr reaktive $TiCl_4$ durch weniger aktive Ti-Verbindungen, z. B. TiJ_4 , $Ti(OR)_3Cl_2$, TiR_3Cl_2 , ersetzen und V, Cr oder sogar Fe statt des Ti verwenden. Daneben läßt sich das Reduktionsvermögen des Metall-Alkyls vermindern, indem man höhere Al-Alkyle, Al-chloralkyle oder komplexe Na-, Al-Li- oder B-Alkylhydride benutzt, und man kann schließlich bei höherer Temperatur und in Lösungsmitteln arbeiten, die die Fähigkeit des Monomeren zur Komplexbildung herabsetzen. Durch geeignete Ausnutzung all dieser Variationsmöglichkeiten ist es gelungen, Polybutadien und Polyisopren mit vorwiegend cis- oder trans-Orientierung herzustellen sowie sterisch regelmäßiges Polyacrylat, Polymethacrylat und Polyvinylhalogenid.

Ein anderes Verfahren, die sterisch regelmäßige Polymerisation von Dienen oder Monomeren vom Vinyl- und Acryl-Typ zu katalysieren besteht in der Verwendung von Li-Alkylen oder -Arylen in homogener Lösung. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß das aktive Kettenende bei derartigen Reaktionen, z. B. der Polymerisation von

$\text{CH}_2=\text{CHR}$ mit Butyl-Lithium, nicht als Ionenpaar — Butyl- CH_2-CHR $\text{CH}_2-\text{CHR}^\ominus \text{Li}^\oplus$ — zu schreiben ist, sondern eher als Ionenquartett, d. h. als Butyl- $\text{CH}_2-\text{CHR} \cdots \text{CH}_2-\text{CHR}^\ominus \text{Li}^\oplus \text{Butyl}^\oplus$.

Dieses Ionenquartett bildet mit dem Monomeren einen Komplex (möglicherweise unter der Mitwirkung eines weiteren Komplexbildners oder eines „stereomodifier“) und regelt so dessen Eintritt in die Kette. Cis- und trans-Polydiene und sterisch regelmäßiges Polyacrylat und Polymethacrylat sind auf diese Weise mit hohen Polymerisationsgraden und in guter Ausbeute erhalten worden. Durch geeignete Wahl der Komponenten eines solchen Systems sollten weitere Fortschritte möglich sein.

Neue Verfahren zur Synthese von Polyestern, Polyamiden, Polyurethanen und anderen polykondensierten Makromolekülen bestehen in der Reaktion von Acylchloriden mit Diolen, Diaminen oder Diiminen. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der Acylchloride verläuft die Umsetzung sehr rasch, und es ist notwendig, die beiden Monomeren langsam miteinander zu vermischen. Dies wird erreicht, indem man jedes der Monomeren in einem anderen von zwei nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln löst und die Lösungen zusammen gibt. Eine Reaktion kann dann nur an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen stattfinden, und ihre Geschwindigkeit wird im wesentlichen durch die Diffusion der Monomeren zur Grenzfläche bestimmt. Es ist ein wesentliches Merkmal dieser Grenzflächen-Polykondensation, daß sie — im Gegensatz zur normalerweise angewendeten Hochtemperatur-Polymerisation — unter Bedingungen verläuft, unter denen die Rückreaktion, d. h. der Zerfall des Polymeren, nicht stattfinden kann. Die Grenzflächen-Polykondensation ähnelt daher der Polyaddition, führt zu hohen Molekulargewichten und kann durch Vergrößerung der Grenzfläche beschleunigt werden. Ihre Anwendung ermöglichte die Synthese von Polyestern, Polyamiden und Polyurethanen mit so hohen Schmelzpunkten, wie sie mit Hilfe des Hochtemperaturverfahrens nicht zu erhalten sind.

Struktur

Im Vordergrund des Interesses stehen jetzt Definition und experimentelle Bestimmung des „Taktizitäts“-Grades sterisch regelmäßiger Polymere. Es ist klar, daß die Röntgenanalyse nur bei hohen Ordnungsgraden anwendbar ist, jedoch versagt, sobald die sterisch regelmäßigen Abschnitte so kurz sind, daß sie keine dreidimensionale, gittergleiche Struktur ausreichender Größe mehr ergeben. Es muß jedoch auch unter den amorphen Polymeren noch solche strukturellen Unterschiede geben, denn Eigenschaften wie spez. Gewicht, Erweichungspunkt und Löslichkeit wechseln je nach Art der Herstellung. Einige Autoren haben statistische Methoden entwickelt, die den Grad der Taktizität mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten der isotaktischen und syndiotaktischen Addition beschreiben, wobei jeweils das letzte und vorletzte Glied der wachsenden Kette berücksichtigt wird. Sie ermöglichen die Berechnung oder doch wenigstens die Abschätzung der mittleren Länge der isotaktischen und syndiotaktischen Bereiche, sowie der Schmelz- und Löslichkeits-Eigenschaften. Mehrere experimentelle Verfahren zur Bestimmung der „Mikro-Taktizität“ von Ketten im Zustand statistischer Verknäulung werden zur Zeit untersucht. Die Temperaturabhängigkeit des ersten und zweiten Momentes von Absorptionsbanden in kernmagnetischen Resonanzspektren scheint mit der örtlichen Konfiguration in „semitaktischen“ Olefin-Polymeren in Zusammenhang zu stehen. Es wurde

außerdem gefunden, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Hydrolyse sterisch regelmäßiger Vinyl- und Acryl-Polymere überraschend stark durch die Mikrotaktizität bestimmt wird in dem Sinne, daß syndiotaktische Substituentenpaare eine stabilere Konfiguration bilden als isotaktische. Es ist klar, daß systematische quantitativ-kinetische Untersuchungen dieser Art nicht nur zur Kenntnis örtlicher Konfigurationen beitragen, sondern auch Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Grad der Taktizität aufdecken werden.

Eine Zeit lang hatte man angenommen, daß die Konformation von Vinyl-Polymeren und der Methylen-Gruppen in Polyestern, Polyamiden und Polysulfiden im kristallinen Zustand im wesentlichen die einer einfachen, ebenen Zick-Zack-Kette sei. In einigen besonderen Fällen trifft dies sicher zu. Im allgemeinen haben die Ketten im kristallinen Zustand aber die Konformation einer Helix, die sogar in der Schmelze und unter besonderen Bedingungen auch in konzentrierten Lösungen noch bei vollkommener Verknäulung erhalten bleibt. Diese Beobachtung hat zur systematischen Untersuchung solcher spiraligen Strukturen geführt, in denen Vinyl- und Acryl-Polymere angeordnet und zu Kristallgittern gebündelt sein können. Zur Kennzeichnung dieser Helices dienen folgende Größen:

1. Zahl der Monomeren und Windungen bis zur Wiederkehr einer längs der gesamten Achse identischen Struktur,
2. die absolute Länge der Identitätsperiode (gemessen in Å),
3. der effektive Durchmesser der Helix.

Die Art der spiraligen Struktur, in der ein Polymer kristallisiert, wird im wesentlichen durch Polarität und Polarisierbarkeit der Substituenten sowie deren sterische Anordnung — isotaktisch oder syndiotaktisch — bestimmt. Besonders interessante Beobachtungen hat man beim Übergang von Polypeptidketten aus dem Zustand der regelmäßigen Helix zu unregelmäßiger Verknäulung gemacht und es sind statistische Theorien entwickelt worden, mit deren Hilfe sich Messungen von Gleichgewichten und der Kinetik auswerten lassen. Polypeptid-Helices sind durch intramolekulare Wasserstoff-Brücken derart stabilisiert, daß sie selbst in sehr verdünnten Lösungen noch erhalten bleiben, wo man ihre Größe und Struktur aus der Lichtstreuung, ihrem Verhalten in der Ultrazentrifuge und — nach Entfernen des Lösungsmittels — durch Beobachtung unter dem Elektronenmikroskop ermitteln kann.

Anwendung

Vielsprechende Fortschritte hat es auf dem Gebiet kautschukelastischer Stoffe durch die Herstellung von Block- und Pfropfpolymeren aus Vinyl- und Acrylmonomeren mit natürlichem Kautschuk, GRS-Kautschuk und Polybutadien gegeben. In einigen Fällen werden dabei die zur Pfropfung notwendigen freien Radikale an der Polymerenkette erzeugt, indem man C—C-Bindungen mechanisch, d. h. durch entsprechend starke Scherkräfte sprengt. Dieses Verfahren ist so gut ausgearbeitet worden, daß sich im Laboratorium mehrere kg des Pfropfpolymeren in einer oder zwei Stunden herstellen lassen. Das Verhältnis von Vinyl- zu Acrylmonomerem kann zwischen einigen hundert und wenigen Prozent variieren. Durch die Anpolymerisation von Acrylester und/oder Acrylnitril werden Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und Abriebfestigkeit merklich erhöht. Interessant ist die allgemeine Beobachtung, daß selbst ein kleiner Gehalt (3–5%) an Gruppen mit der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoff-Brücken (CO/OH; CO/NH; CN/OH/NH) die Reißfestigkeit eines Stoffes bedeutend vergrößert.

Gute Anwendungsmöglichkeiten bieten isotaktisches Polybutadien und Copolymere aus Äthylen/Propylen, Äthylen/Butylen und Äthylen/Propylen/Butylen. Die besten Katalysatoren für die Herstellung von Polybutadien mit mehr als 85% cis-Struktur erhält man durch Umsetzung von $TiBr_4$ oder TiJ_4 mit milden Reduktionsmitteln wie z. B. Triheptyl-natrium-aluminium-hydrid. Die Wirksamkeit derartiger Katalysatoren ist soweit erhöht worden, daß je kg einige hundert kg des Polymeren gebildet werden, das damit zu einem sehr billigen Elastomeren geworden ist. Es ist ein stark ungesättigtes, weiches Material mit kleinem Elastizitätsmodul und stellt mit diesen Eigenschaften das eine Extrem des Elastomeren-Spektrums dar.

Copolymerisate aus Äthylen, Propylen und/oder Butylen können ebenfalls mit Hilfe sehr wirksamer Ziegler-Natta-Katalysatoren oder des Philipps-Petroleum-Standard-Oil-of-Indiana-Systems hergestellt werden. Sie sind hart, gesättigt, haben einen hohen Elastizitätsmodul, hohe Abriebfestigkeit, quellen nicht in organischen Lösungsmitteln und repräsentieren damit das andere Extrem des Elastomeren-Spektrums.

In systematischen Untersuchungen will man jetzt herausfinden, wie weit diese beiden Extreme der kautschukartigen Kohlenwasserstoffe miteinander verbunden werden können, um so neue Kunststoffe mit abgestuften Eigenschaften zu erhalten. Da man sich kaum billigere Ausgangsstoffe als Äthylen, Propylen, Butylen und Butadien vorstellen kann und man außerdem die Kunst der Polymerisation dieser Verbindungen weitgehend beherrscht, ist anzunehmen, daß Polybutadien und Copolymere aus Äthylen, Propylen, Butylen in nicht mehr ferner Zukunft zu Eckpfeilern der gesamten Kautschuk-Technologie werden.

Auf dem Gebiet der Polykondensations-Elastomeren werden vor allem blockpolymere Polyäther bzw. Polysulfide und Polydisocyanate untersucht, die mit Diaminen wie Hydrazin oder Äthylendiamin, mit Polyaminen oder mit Carbonsäureanhydriden vernetzt werden können. Man erhält dabei hoch-elastische, gegen Lösungsmittel beständige Stoffe, die sich zu Fäden, Strängen und Kautschuk-Artikeln aller Formen verarbeiten lassen.

B. Neue Kunststoffe

Kautschukelastische Stoffe

Zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Elastomeren hat man zwei Wege eingeschlagen: Einmal die Verminderung des Anteils ungesättigter Bindungen in der Molekel, wie im Beispiel des Butylkautschuks, und zum anderen die Einführung anderer Elemente in den Kohlenwasserstoff, wie bei Neoprene, Hypalon und Siliconkautschuk.

Als Ergebnis von Untersuchungen an fluor-haltigen Elastomeren entstand bei der DuPont das „Viton A“. Dieses kautschukartige fluorhaltige Polymere besitzt eine bemerkenswerte Kombination von mechanischen Eigenschaften, Hitzebeständigkeit und chemischer Stabilität. Es ist ein lineares Copolymer von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen und enthält etwa 65% Fluor. Verglichen mit den meisten anderen kautschukelastischen Stoffen hat es ein relativ niedriges Molgewicht. Die allgemeinen physikalischen Daten sind:

Spez. Gewicht 1,85
Viscosität nach Mooney 35–55
Plastizität nach Williams 110
Erholungsvermögen 15
Farbe: weiß durchscheinend
Löslichkeit: löslich in Ketonen
Lagerfähigkeit: ausgezeichnet — keine Änderung der Viscosität nach Mooney nach 30 Tagen bei 43,5°C.

Viton-A-Proben hielten über 100 Tage eine Temperatur von 200°C ohne merklichen Abbau aus. Sehr geringe Veränderungen treten bei 14tägigem Erhitzen auf 230°C auf. Die Verminderung der wertvollen Eigenschaften steigt mit der Temperatur zwischen 230 und 310°C. Eine solche Hitzebeständigkeit war bisher in einem organischen Elastomeren unerreichbar. Unvulkanisierte Stücke von Viton A zeigen hervorragende Beständigkeit gegen die verschiedensten Öle, Treibstoffe und Chemikalien bei erhöhter Temperatur. Die Art der Vulkanisation und die benutzten Füllstoffe sind von großer Bedeutung für die Öl- und Chemikalienresistenz des Materials.

Die Eigenschaften von Viton A legen seine Verwendung für Dichtungsringe, Dichtungen, Verschlüsse, Brennstoffbehälter, Schläuche, zur Drahtisolation, für Vergußmassen, Anstriche und Klebstoffe nahe. Viton A wird z. Zt. nur in halbertechnischem Umfang hergestellt und ist deshalb noch teuer und nur in kleinen Mengen erhältlich. Unter normalen Verarbeitungsbedingungen sind Viton A und seine Vulkanisate gefahrlos zu handhaben. Einige seiner Zersetzungsprodukte aber sind stark giftig. Oberhalb 260°C wurde Zersetzung beobachtet. Vulkanisationen bei solchen Temperaturen oder die Verwendung von Viton-A-Vulkanisaten unter diesen Bedingungen sollten daher nur bei angemessener Ventilation geschehen.

Bei den Firmen B. F. Goodrich Co. und Firestone Tire Co. laufen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet stereospezifischer Dien-Polymere (Butadien und Isopren), die mit Hilfe von Lithiumalkylen oder Ziegler-Katalysatoren hergestellt werden. Lithium hat als Katalysator der Isopren-Polymerisation die einzigartige Eigenschaft, fast ausschließlich die Bildung von cis-1.4-Verknüpfungen (mit Spuren von 3.4-Verknüpfungen) herbeizuführen, während trans-1.4- und -1.2-Verknüpfungen ausgeschlossen bleiben. Dagegen liefern Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium vornehmlich Mischungen von cis- und trans-1.4-, -1.2- und -3.4-Verknüpfungen. Die Polymeren „Coral Rubber“ und „Amperiol SN“ wurden in ihrer Struktur dem Naturkautschuk (Hevea) sehr ähnlich aufgebaut und ragen unter allen anderen synthetischen Stoffen durch ihr rasches Erholungsvermögen, Klebefähigkeit und ihre gute Vulkanisierbarkeit hervor.

Die Eigenschaften von „Coral Rubber“-Vulkanisaten gehen hauptsächlich auf deren Mikrostruktur zurück. Wie Naturkautschuk besteht „Coral Rubber“ im wesentlichen aus cis-1.4-verknüpftem Polyisopren, mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Isopren-Einheiten. „Coral Rubber“ ist wie Hevea-Kautschuk ein Polymer hohen Molgewichtes, so daß Naturkautschuk und das synthetische Produkt sowohl in der Mikro- wie in der Makrostruktur ähnlich sind. Jedoch unterscheidet sich das synthetische Polymere von jenem dadurch, daß es etwas weniger cis-1.4-Bindungen und geringfügig mehr 3.4-Verknüpfungen enthält. „Coral Rubber“ zeigt eine geringe Hysterese und behält seine Zugfestigkeit in gleicher Weise bei wie Naturkautschuk.

Hochdruckreifen aus „Coral Rubber“, die im Vergleich mit solchen aus Hevea-Kautschuk getestet wurden, zeigten, daß dieses synthetische Polyisopren potentiell ein befriedigender Ersatz für Naturkautschuk in Karkassen und Laufflächen dieser Reifen darstellt. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten mag in der geringeren Sauerstoff-Absorption von „Coral Rubber“ liegen. Dies kann in einem gewissen Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften stehen, da eine geringere Sauerstoff-Absorption während der Abnutzung oder der Verarbeitung den Modul, das Rußgel und andere charakteristische Eigenschaften beeinflussen könnte.

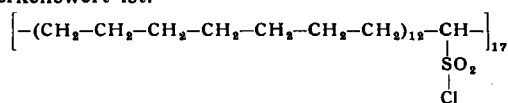
Katalysatorsysteme für Polyolefine nach Ziegler wurden gleichfalls auf Isopren angewandt und Modifikationen entwickelt, die je nach Wunsch entweder cis-1.4-

Polyisopren oder trans-1.4-Polyisopren herzustellen gestatten. Die Wirkung eines dieser in ihrer Zusammensetzung abgeänderten Katalysatoren wurde zuerst bemerkt, als eine Olefin-Polymerisation ein gummiartiges Produkt lieferte. Nachfolgende Proben wurden als cis-1.4-Polyisopren erkannt, das man als „Amperiol SN“ bezeichnete.

Die Möglichkeit, „Amperiol SN“ an Stelle von Hevea-Kautschuk allein in Profilen und Karkassen von Hochdruckreifen für Busse und Lastwagen zu verwenden, wurde eingehend geprüft. Vom praktischen Standpunkt aus ist „Amperiol SN“ in seinen Eigenschaften dem Hevea-Kautschuk gleichwertig.

Eine neue Klasse sehr interessanter Elastomeren sind Copolymere aus Äthylen, Propylen und Butylen-1.2, an denen Natta Pionierarbeit leistet. Normale Ziegler-Katalysatoren, wie die Niederschläge, die sich aus Titan-tetrachlorid, Zirkontetrachlorid oder anderen Schwermetallhalogeniden mit den Metallalkylen von Beryllium, Magnesium, Aluminium oder Zink bilden, ergeben keine Copolymeren von Äthylen und Propylen. Natta entdeckte, daß sauerstoff-haltige Schwermetallhalogenide, insbesondere VOCl_3 , zusammen mit Aluminiumalkylen Katalysatoren bilden, die die besondere Fähigkeit haben, einfache Olefine und kautschukartige Produkte hohen Molgewichtes zu copolymerisieren¹⁾. Die Produkte sind weich und elastisch bei tiefen Temperaturen, bleiben auch bei erhöhten Temperaturen gegen Sauerstoff und Licht stabil und sind beständig gegen sehr verschiedene Chemikalien und Lösungsmittel.

Ähnliche Eigenschaften weisen die „Hypalons“ von Du Pont auf. Sie werden durch Behandlung von verzweigtem weichen oder völlig gradkettigem harten Polyäthylen mit einem Gemisch von Chlor und Schwefeldioxyd in Lösung bei erhöhter Temperatur erhalten. Man bringt durch diese Reaktion etwa 20 bis 25% Chlor und 1% SO_2Cl -Gruppen in die Makromolekel hinein und erhält eine zähe, weiche kautschukartige Masse, die besonders durch ihre chemische Stabilität und ihre Beständigkeit gegen Quellung durch Petroleum und andere organische Flüssigkeiten bemerkenswert ist.



Schematische Formel des Hypalons

Durch Kombination des rohen DuPont-Polymeren vom spezifischen Gewicht 1,1 mit passend ausgewählten Zusätzen können die Verarbeitungsfirmen eine Vielfalt von Materialien herstellen, die durch Strangpressen, Pressen oder Kalandern verarbeitet werden können. Hypalon-Gemische ergeben in aromatischen Solventien Lösungen, die sich zur Herstellung von Schutzanstrichen eignen.

Laboratoriumsteste und 2½-jährige Bewetterung zeigten, daß helle Hypalonprodukte ohne Verfärbung oder Verlust an mechanischen Eigenschaften den Einflüssen der Witterung ausgesetzt werden können. Bewettete, mit Hypalon überzogene Gewebe wiesen zwei Jahre lang erhöhte Festigkeit auf. Andere Proben wurden während der Bewetterung ohne merkbare Effekte fortlaufend Biegebungsbeanspruchungen ausgesetzt. Die Ozon-Beständigkeit des Hypalons ist hervorragend. Während typische andere Elastomere häufig durch Ozon-Konzentrationen in Luft von weniger als 2 bis $18 \cdot 10^{-6}\%$ angegriffen werden, bleiben Hypalon-Gemische bis zu Konzentrationen von 6% Ozon unversehrt.

Eine neue Familie von Elastomeren wurde durch die Minnesota Mining and Manufacturing Co. in der Form von Polymeren und Copolymeren zur Verfügung gestellt. Sie bestehen aus Polyacrylsäure-Ketten als Rückgrat, die mit weitgehend fluorierten Alkoholen verestert sind. Wenn diese Alkohole weniger als 5 und mehr als 9 C-Atome enthalten, sind die entstehenden fluor-halti-

gen Polyacrylate plastische Materialien eines gewissen Bereiches von Erweichungspunkten und Härten. Liegt jedoch die Anzahl der C-Atome zwischen 6 und 8, so entstehen hochelastische Stoffe, die zwischen -65°C und $+200^\circ\text{C}$ sehr kautschukähnlich und extrem resistent gegenüber dem Angriff von Solventien und allen Arten von Chemikalien sind.

Die Minnesota Mining and Manufacturing Co. hat angekündigt, daß ihr „3 M Brand Fluoro Rubber 1 F 4“, ein fluor-haltiger synthetischer Kautschuk, nunmehr lieferbar sei. Er ist roh verfügbar als weißes thermoplastisches Polymer (spezif. Gew. etwa 1,5). Bei kühler und trockener Lagerung ist die Lagerfähigkeit ausgezeichnet. Das Material ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, quillt aber in Ketonen und niedersiedenden Estern. Es widersteht heißen Ölen und Schmierstoffen und weist folgende Eigenschaften auf:

1. Geringe Quellung in aliphatischen und aromatischen Solventien und Ölen.
2. Brauchbar in Gegenwart synthetischer Schmiermittel, hydraulischer und anderer hochsiedender Flüssigkeiten bis zu 200°C .
3. Gute Oxydationsbeständigkeit gegen Luft, Sauerstoff, Ozon und rauchende Salpetersäure.
4. Die mechanischen Eigenschaften sind für die meisten Anwendungen zureichend.

Das Elastomer kommt dort in Frage, wo eine Kombination von Lösungsmittelresistenz und Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen verlangt wird, die sich mit anderen Kautschukarten nicht erreichen läßt.

Ein weiteres Produkt der gleichen Firma ist „Kel F“, ein Copolymer aus Trifluor-chloräthylen und Vinylidenfluorid. Es ist ein vollkommen gesättigter Fluorkohlenstoff-Kautschuk, der durch große Festigkeit, thermische und chemische Beständigkeit gegenüber kräftig oxydierenden Agenzien und vielen heißen Ölen charakterisiert ist. Jüngste Entwicklungen brachten u. a. eine praktische Polyamin-Vulkanisation unter Benutzung von Hexamethylen-diamin-carbammat, in dem eine Minderung der großen Reaktionsfähigkeit der Amino-Gruppen erreicht wird, und ein Verfahrenshilfsmittel im „Kel-F-200“-Wachs, einem hochschmelzenden Fluorkohlenstoffwachs, das die Fließeigenschaften viscosen Kautschuks verbessert. Um eine breitere Anwendung zu sichern, erscheinen jedoch bei den „Kel-F“-Elastomeren Verbesserungen der Eigenschaften bei tiefen Temperaturen und der Verarbeitbarkeit erforderlich.

Kautschukelastische Polyurethane²⁾ besitzen eine Reihe hervorragender physikalischer Eigenschaften, die zu einer steigenden Zahl von Verwendungszwecken geführt haben. Das lineare thermoplastische Elastomer „Polyurethan VC“ der B. F. Goodrich Co. hat einzigartige Eigenschaften, die seine Anwendung im unvulkanisierten Zustande nahelegen. Es besteht aus Diphenylmethan-p,p'-diisocyanat, Adipinsäure und Butandiol-1.4. Obwohl thermoplastisch und vollkommen löslich, ist es bis zu 550% seiner ursprünglichen Länge dehnbar und besitzt eine hohe Elastizität. Sein (Zahlenmittel)-Molgewicht liegt bei 36000. Aus diesen Gründen wird das zähe, feste Polymer als weitgehend vernetzt betrachtet. Daher rührt die Bezeichnung „VC“ (*virtually crosslinked*).

Das Polymer ist durch hohe Zug-, Zerreiß- und Abriebfestigkeit sowie Öl- und Ozon-Beständigkeit gekennzeichnet. Durch Petroleum, Mineralöle und Wasser wird es kaum angegriffen. Aromatische Kohlenwasserstoffe und stärker polare Solventien quellen das Polymer, während Tetrahydrofuran, Dioxan, Cyclohexanon und Dimethylformamid es auflösen.

Einwirkung von Luft und Sonnenlicht baut das Hochpolymere etwas ab und zeigt an, daß es nicht vollkommen witterbeständig ist. Doch vermag die Zumischung von Ruß, üblichen Antioxydantien und UV-absorbierenden Stoffen die Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen stark zu verbessern.

DuPont hat vor kurzem ein neues stabiles Urethan-Polymer „Adiprene C“ angekündigt, das mit Schwefel und

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 70, 114 [1958].

²⁾ Vgl. ebenda 59, 257 [1947], 62, 57 [1950].

Beschleunigern vulkanisiert werden kann. Es läßt sich gut verarbeiten, hat gute physikalische Eigenschaften, ist sehr abriebfest und von großer Beständigkeit gegen tiefe Temperaturen, Hitze, Ozon, Bewitterung, Öle und Lösungsmittel.

Hochpolymere Kunststoffe

Polyäthylen und verwandte Stoffe

Die Produktion von Polyäthylen geringer Dichte wächst ständig, und man rechnet für 1958/59 mit einer Produktion von 200 000 t. Eine Reihe verschiedener Typen weist Dichten von 0,92 bis 0,94 g/cm³ auf. Am aussichtsreichsten erscheint die Expansion auf dem Foliensektor, wo viele neue Anwendungsmöglichkeiten in der Bautechnik und in der Landwirtschaft getestet werden. Dazu zählen die Anlage vorübergehender Silos, das Einbringen von Silagen in Gräben, die Verwendung als Persennings, Verhinderung des Absickerns von Wasser in Gartenbeeten und Baumschulen sowie die Auskleidung von Entwässerungsgräben. „Miniaturtreibhäuser“ bestehen aus Folien, die man über Drahtgestelle ausbreitet und an den Kanten in der Erde befestigt³⁾. Polyäthylen-Folien werden auch zur Abdeckung frisch gemahlenen Zements benutzt und für die Bedeckung von Bäumen, um die Verdunstung von Wasser zu verhindern.

Man erwartet, daß der Preis von dem bisherigen Niveau von 35 US-Cents/lb. auf 30 US-Cents/lb. oder sogar darunter absinkt (von 3.25 DM/kg auf 2.80 DM/kg). Das jüngste Mitglied der Polyäthylen-Familie ist das Epolene C[®]. Dieses neue Harz hat viele Eigenschaften eines plastischen Kunststoffes, kann aber ganz ähnlich wie ein mittel- bis hochschmelzendes Wachs behandelt werden. Schmelzguß ist also möglich. Mit oder ohne Farbzusätze bildet es relativ harte, zähe Guß-Stücke oder Preßformkörper. Wenn man Epolene C im Heißtauchverfahren anwendet, liefert es Schutzüberzüge. Als heiße Schmelze vermag es alle Arten von Papier zu umhüllen.

Bestrahltes Polyäthylen der Dichte 0,92 g/cm³ (Irrathene[®]) ist ein Isolationsmaterial, das von der General Electric Co. hergestellt wird. Man benutzt schnelle Elektronen, um das normale Polyäthylen in das neue Material zu überführen.

„Irrathene“ ist ein hervorragendes Isolationsmaterial, in dem gute Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturanstiege durch Überbelastungen mit den ausgezeichneten elektrischen und physikalischen Eigenschaften des Polyäthylens vereint sind. Die Eigenschaften von „Irrathene“-Bändern und -Filmen eröffnen viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten, darunter solche für Schutzpackungen, die Umhüllung kleiner Spulen und anderer Teile, Überzüge und Umhüllungen für biegsame Leitungen und Rohre, Drähte und Kabel, abziehbare Filme, ferner als Basis für druckempfindliche Bänder.

Die Produktion von Polyäthylen hoher Dichte begann mit Marlex 50[®] der Phillips Petroleum Corp. in einer Menge von etwa 14 000 t. Dieser Marke werden zwei weitere nach dem gleichen Festbettprozeß hergestellte folgen sowie sechs bis acht andere, die nach dem Ziegler-Verfahren⁴⁾ gewonnen werden. Insgesamt werden 1959 mindestens 140 000 t Polyäthylene der Dichte 0,94 bis 0,96 g/cm³ auf den Markt kommen.

„Marlex 50“ dürfte in großem Umfange als Verpackungsmaterial verwendet werden. Man kann viele Flüssigkeiten in Flaschen aus Marlex 50 füllen, für die normales Polyäthylen ungeeignet ist. Bei der Verwendung von Polyäthylen als Verpackungsmaterial ist seine Verformung während der Lagerung von Bedeutung. Sie kommt in verschiedenen Fällen dann vor, wenn Sauerstoff durch die Flüssigkeit absorbiert wird oder wenn die Durchtrittsgeschwindigkeit des Inhalts durch die Flaschenwandungen größer ist als die der Luft. In beiden Fällen entsteht ein Unterdruck, der die Seitenflächen der biegsamen Flaschen eindrückt.

Niederdruck-Polyäthylen verformt sich infolge der vergrößerten Steifheit und geringeren Löslichkeit weniger leicht.

Polyäthylene stellen auch die Firmen W. R. Grace & Co. (®Grex) und die Hercules Powder Co. (®Hi-fax) her. Das erstere hat eine Dichte von 0,96 g/cm³, das zweite von 0,95 g/cm³. Beide Materialien widerstehen dem Angriff von Säuren und Laugen.

Polyäthylene hoher Dichte finden äußerst vielfältige Verwendung. Wegen der geringen dielektrischen Verluste und des hohen Widerstandes, verbunden mit der Brauchbarkeit bei höheren Temperaturen und der sehr guten Abriebfestigkeit, ist das Material für Draht- und Kabelumhüllungen von Interesse und auch geeignet in Preßteilen für elektrotechnische Zwecke sowie auf dem Gebiete der Kunststoffrohre. Rohre bis zu 5 cm Durchmesser lassen sich biegen.

Polyäthylen hoher Dichte übersteht extreme Temperaturen, Hitze wie Kälte. Es kann ohne Schaden gekocht oder sterilisiert werden. Schalen, Tassen und andere Küchengeräte lassen sich ohne Verformung oder Oberflächenbeschädigung in automatischen Geschirrspülmaschinen waschen. Außer Hitze- und Chemikalienbeständigkeit hat Polyäthylen hoher Dichte eine beachtliche Festigkeit, die für viele Haushaltsgegenstände sehr erwünscht ist. Da Preßteile aus Polyäthylen hoher Dichte keine übermäßig großen Wandstärken benötigen, um Festigkeit und Formbeständigkeit zu erhalten, können auch größere Stücke, wie Kleiderkörbe und Abfalleimer daraus hergestellt werden.

Endverbrauch	Polyäthylen hoher Dichte	Polyäthylen nied. Dichte	Gesamt
Guß-Artikel	55	45	100
Elektrotechnik	20	35	55
Filme und Folien	45	115	160
Rohre	15	50	65
Papierüberzüge	16	25	41
Flaschen und Tuben .	11	35	46
Fasern	11	0	11
Verschiedenes und Export	27	18	45
	200	223	423

Tabelle 1⁵⁾. Geschätzter USA-Endverbrauch an Polyäthylen 1962 (in 1000 t)

Isotaktisches Polypropylen⁶⁾ ist nur in begrenzten Mengen verfügbar, aber seine ausgezeichneten Eigenschaften als ein elastischer hochschmelzender Kunststoff sichern eine rasche Expansion. Verbesserte Methoden zur Verminderung des Aschengehaltes aller Ziegler-Natta-Polymeren werden ihre Anwendung in der Hochfrequenzisolation gestatten, wo ihre Festigkeit und Formbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen einen ausgesprochenen Fortschritt darstellen.

Unlängst kündigte die Hercules Powder Corp. ihr Polypropylen Pro-fax[®] an. Es kann durch Preßformung und Strangpressen oder im Spritzgußverfahren verarbeitet werden. Wegen seiner Hitzebeständigkeit kann „Pro-fax“ für Heißwasserrohre verwendet werden. In Plattenform oder als Folie ist es zur Warmverformung und für Verpackungen brauchbar.

Andere Olefine können ebenfalls mit heterogenen Katalysatoren zu isotaktischen Strukturen polymerisiert werden. Forscher der Union Carbide Chemicals Corp. und Dow Chemical Co. stellten eine Vielzahl von Polymeren her, die sich von Olefinen ableiten und den ganzen Bereich von Elastomeren bis zu Fasern überspannen, je nach Art der Seitenketten.

Unverzweigte Seitenketten von 6 bis 8 C-Atomen weisen plastische Eigenschaften auf und geben kautschukartige Materialien mit Schmelzpunkten, die fast ebenso tief liegen wie der des Naturkautschuks. Andererseits vermögen einige kurzverzweigte Seitenketten das Polymere zu ver-

³⁾ J. agric. Food Chemistry 5, 8 [1957].

⁴⁾ Vgl. diese Ztschr. 64, 323 [1952], 67, 541 [1955].

⁵⁾ Amer. Textile Rep. 77, 15 [1957].

⁶⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 393 [1956], 69, 213 [1957].

steifen, wobei der Schmelzpunkt auf 300 °C oder sogar darüber steigt. Für einen aliphatischen Kohlenwasserstoff sind solche Eigenschaften einzigartig.

Mehrere Forschungsgruppen arbeiten über thermoplastische Olefin-Copolymere und mindestens eine Firma besitzt ein vernetzbares flüssiges Harz, das gießbar ist. Der Preis dürfte in der Gegend von Olefinen und Styrol liegen.

Obwohl nicht-kohlenwasserstoffartige Monomere teurer sind als Äthylen und Propylen, können sie in Copolymere eingebaut werden, um an einigen Stellen der Molekel polare Zentren zu erzeugen, an die sich Wasser, Farbstoffe, Drucktinten usw. anlagern.

Vinyl-Polymere

Polyvinylchlorid gewinnt bei einem Preis von 27 US-Cents/lb. (DM 2,50 pro kg) oder sogar darunter immer noch an Boden und zieht für die Herstellung von starren Rohren, Stäben und Platten ständig neue Kunden an. Fußbodenbeläge, meist Asbest-PVC-Kacheln, teilen sich den Markt bereits hälftig mit den billigeren Asphalt-Kacheln, die auf der Basis von Kohlenwasserstoff-Harzen aufgebaut sind. Der Absatz von Vinylpolymeren für Schutzanstriche, insbesondere für Metalle, wächst ebenso rasch wie die Anwendungen in der Preß- und Strangpreß-Technik. Vinyl-Film gewinnt ebenfalls an Boden.

Der Gebrauch von Polyvinyl-acetat-Emulsionen hat für Klebstoffe, Textilausrüstungen, Vinylchlorid-Copolymere und Latex-Anstriche stark zugenommen. Für 1958 wird eine industrielle Gesamtproduktion von 75 000 t Latex auf Vinylacetat-Basis geschätzt. Der Gesamtausstoß aller Latex-Anstriche, einschließlich der dominierenden Anstriche auf Styrol-Butadien-Basis, betrug im letzten Jahre 210 000 t.

Auf dem Gebiet des Polystyrols zeichnen sich hauptsächlich zwei Linien der Entwicklung ab: Zu höher liegender Grenze der thermischen Formbeständigkeit und größerer Schlagzähigkeit. Das erste Ziel sucht man durch Copolymerisation mit Acrylnitril oder Fumaronitril, oder durch die Verwendung von Vinyltoluol mit etwa 30% an o-Isomeren zu erreichen. Dabei bildet sich ein Polymer mit stark behinderter Rotation der Benzolkerne und folglich höherem thermischen Verformungspunkt. Sehr schlagfeste Sorten von Polystyrol erhält man durch den Einbau von Kautschuk-Copolymeren des GR-S-Typus, denen man Styrol anzweigt, um eine bessere Verträglichkeit zu erzielen.

Acryl-Polymere

Die Methacrylate sind frei von tert. H-Atomen. Dies bedeutet, daß durchsichtige Platten und Formteile aus Polymethylmethacrylat im Freien benutzt werden können, ohne durch Einwirkung von UV-Licht abgebaut zu werden. Polymere höherer Alkylmethacrylate werden benutzt, um bei Schmierölen die Viscosität anhaltend zu verbessern. Automobillacke auf Methacrylatbasis geben Überzüge von größerer Lebensdauer bei allerdings höherem Preis. Die Firma Rohm & Haas brachte unlängst ein zähes Methacrylat-Copolymer für glasfaser-verstärkte Kunststoffe auf den Markt. DuPont fördert die Verstärkung von Synthesefasern mit Methacrylat. Die US Rubber Co. eröffnete ein vielversprechendes Gebiet mit ihren „Krylastic“-Rohren, -Stäben, -Platten und Formteilen sowie Vinylacryl-Copolymeren verschiedener Zusammensetzung, die ausgezeichnete Zähigkeit, Wetterbeständigkeit, Bindungsvermögen für Füllstoffe und große Beständigkeit gegen thermische Verformung zeigen.

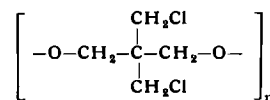
Polyäther und Polyacetale

Eine umwälzende Gruppe wasserlöslicher Harze wurde von einem Forschungsteam in den Laboratorien der Union Carbide Chemicals Co. entwickelt. Ihr Warenzeichen ist Polyox®. Diese Polyoxyäthylene haben Molgewichte von 100 000 bis zu mehreren Millionen.

Polyoxharze haben viele wünschenswerte Eigenschaften zur Anwendung auf dem Textilsektor, als Packmaterial,

für Drogen, Kosmetika, Waschmittel und dergleichen. Das Material ist hart und zäh, hochkristallin und hat einen Schmelzpunkt von etwa 80 °C. Es ist wasserlöslich und weist wegen seines hohen Molgewichtes eine außergewöhnlich hohe Verdickungswirkung auf. Eine 1proz. wäßrige Lösung hat bei 25 °C eine Viscosität von 460 Poise im Vergleich zu 20 Poise für Natrium-alginate des höchsten Molgewichtes. Oxyäthyl-cellulose ergibt in der gleichen Konzentration 4 Poise und Carboxymethyl-cellulose 12 Poise in den höchsten Molgewichtsgraden. Eine wichtige Eigenschaft der Polyoxharze ist ihre Verträglichkeit mit anderen Stoffen, wie Stärke und Polyvinylacetat. Die Union Carbide Chemicals Co. produziert dieses Material z. Zt. in halbertechnischem Maßstab. Die Aufnahme der großtechnischen Produktion ist für 1958 vorgesehen.

Die Hercules Powder Co. hat jüngst Forschungsarbeiten an einem chlorierten Polyäther hohen Molgewichtes der Formel



abgeschlossen.

Er ist auf der Basis chlorierten Pentaerythrits aufgebaut und stellt einen Thermoplasten dar, der bei 180 °C schmilzt. Seine Wasserabsorption ist gering und liegt in der Größenordnung von 0,01 %, die elektrischen Eigenschaften sind gut, die Schlagzähigkeit ausgezeichnet. Zur Entwicklung und Markterforschung wird das Produkt unter dem Namen Penton® herausgebracht. Es ist in seinem Aufbau linear, hat kristallinen Charakter und ist ungleich den meisten halogenierten Polymeren gegen thermischen Abbau bei Guß- und Strangpreßtemperaturen außerordentlich beständig.

Die leichte Bearbeitbarkeit des Polymeren erlaubt die Herstellung von Ventilen, Pumpenteilen, Rohren und von Plattenware. Seine chemische Beständigkeit im Verein mit der hochliegenden Verformungstemperatur machen seinen Gebrauch bis zu Temperaturen von 120 bis 125 °C möglich, die vorher nur mit sehr teuren Verbindungen erreicht werden konnten.

Eine der bemerkenswertesten Leistungen in der modernen Polymersynthese ist das Delrin®⁷⁾ der DuPont de Nemours Co., ein hochpolymerer, linearer Polyformaldehyd, der hochkristallin und bei Raumtemperatur in allen Solventien unlöslich ist; Fp bei 185 °C. Es weist hervorragende mechanische und elektrische Eigenschaften auf und läßt sich außergewöhnlich gut durch Pressen verformen. Trotz seines Acetal-Charakters zeigt das Material gute hydrolytische und thermische Stabilität und muß als eine der besten Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Thermoplaste gelten. Es ist bekannt, daß in der Vergangenheit zahlreiche Versuche zur Produktion eines hochpolymeren Formaldehyds nur zu niedermolekularen cyclischen Verbindungen oder linearen Produkten bescheidenen Molgewichtes führten, die mehr krümelige Pulver darstellten als Stoffe technischer Anwendbarkeit. Der überraschende Erfolg in der Herstellung von Delrin wurde durch ein sorgfältiges Studium des Mechanismus der Formaldehyd-Polymerisation erzielt. Daraus gewann man die Erkenntnis, daß es wichtig ist, während dieser Reaktion vollkommen wasserfrei zu arbeiten.

Was diesen Thermoplasten trotz seines hohen spezifischen Gewichts von 1,425 besonders interessant macht, ist der vorgezeichnete Preis von 50 US-Cents/lb. (4,65 DM/kg). So preiswert könnte Delrin Nylon für Zahnräder, Lager und Aerosol-Flaschen ersetzen und sogar mit Butyrat für Telefone und Rohre sowie Melaminharzen für Schalen konkurrieren. Eine hohe Fall- und Zugfestigkeit läßt seinen Gebrauch als Schichten- und Verpackungsfolie möglich erscheinen. Eine Fabrik zur großtechnischen Erzeugung ist im Bau, und es wird angenommen, daß das Polymer 1959 in großen Mengen verfügbar sein wird.

⁷⁾ Vgl. Nachr. Chem. u. Techn. 5, 178 [1957].

Eine Gruppe bekannter Polyäther sind die „Epon“-Harze auf Epoxyd-Basis, die aus Bisphenolen und Epichlorhydrin hergestellt werden. Sie haften ausgezeichnet auf Metallen, Glas und Cellulose, zeigen eine große Toleranz gegenüber Füllstoffzusätzen, sind zäh, abriebfest und schrumpfen nur wenig beim Härten. Die wichtigsten Anwendungen sind für chemisch beständige Grundierungen und Anstriche, Spachtel und Kitt, für elektrotechnische Teile und Lote. Neue Typen von Bisphenolen, Zusatz von Füllstoffen, und neue Methoden zur einheitlicheren Vernetzung versprechen die Erweiterung des Anwendungsgebietes auch auf andere Sektoren wie Klebstoffe und Bindemittel für rutschfeste Auflagen auf Asphalt- oder Betonstraßen.

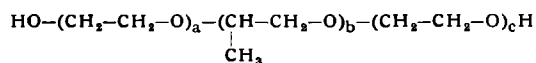
Polykondensationsprodukte

Die Pffropfpolymerisation von Styrol und anderen Vinylpolymeren auf Polyester des Glykol-Maleat-Phthalat-Typus hat viele interessante Produkte hervorgebracht, die besonders mit faserigen oder pulverigen Füllstoffen für die Herstellung von Automobilen, Fahrrädern, Booten und durchscheinenden gewellten Bauelementen brauchbar sind. Ein hochschmelzender, kristalliner und völlig klarer Polyester läßt sich aus Terephthalsäure und p-Dihydroxymethylcyclohexan herstellen. Er bildet Filme und ist auch als zähes und abriebfestes Spritzgußharz oder als Preß-Stoff verwendbar. Ein ähnliches Polymer wurde aus den entsprechenden meta-Derivaten hergestellt.

Polycaprolactam wird in immer größeren Mengen auf dem Preßmassensektor und zum Guß zäher, reißfester und klar durchsichtiger Folien benutzt, die leicht vernetzt sind, um Trübungen durch Rekristallisation unter extremen Belastungen zu verhüten.

Terycol® der DuPont ist ein Polymethan. Vermutlich handelt es sich um das Tetramethylen-Polyätherdiol aus Tetrahydrofuran. Niax® der Union Carbide Chemicals Co. ist Polypropylenglykol mit sekundären Alkoholen. Außerdem erzeugt die Firma ein Polyäther-Hexantriol-Addukt. Diese Propylenoxyd-Derivate sind nur halb so teuer wie Polyester-Glykole auf Adipinsäure-Basis. Sie ergeben Schäume, deren Zug- und Druckverhalten dem des Schaumgummis sehr nahe steht, so daß sie für Polsterungen und Matratzen geeignet sind.

Forschungen der Firma Wyandotte Chemicals führten zur Entwicklung der Plurionics®. Wasserlösliche Polyoxyäthylen-Gruppen werden an beide Enden wasserunlöslicher Polyoxypropylen-Ketten angefügt. Daraus erhält man eine vollständige Reihe neuer Block-Copolymerer mit sehr erwünschten oberflächenaktiven Eigenschaften. Dargestellt werden diese Blockpolymeren durch Addition von Propylenoxyd an die beiden Hydroxyl-Gruppen eines Propylenglykol-Kernes. Das entstehende hydrophobe Diol kann in jeder Länge kontrollierbar gewonnen werden, mit Molgewichten von 800 bis zu vielen Tausenden. Durch weitere Addition von Äthylenoxyd an beide Enden des hydrophoben Diols ist es möglich, hydrophile Polyoxyäthylen-Gruppen an beide Enden der Molekel zu bringen. Ihr Anteil wird so bemessen, daß er zwischen 10 und 90% an der Gesamtmolekel ausmacht. Die vereinfachte Struktur ist:



Diese Verbindungen sind insofern einzigartig, als die Größe sowohl des hydrophoben als auch des hydrophilen Anteils veränderbar ist, wodurch ein zusätzlicher „Freiheitsgrad“ gewonnen wird. Dies ergibt einen weiten Bereich verschiedener Eigenschaften, die in kleineren gut kon-

trollierbaren Inkrementen variieren. Die Eigenschaften reichen im Aggregatzustand von leichtbeweglichen Flüssigkeiten bis zu festen Stoffen, die genügend hart sind, um daraus Schuppen zu gewinnen. Sie sind in allen Formen vollkommen aktiv und zeigen auch eine große Breite oberflächenaktiver Eigenschaften. Ihre Löslichkeiten reichen von Produkten, die nahezu wasserunlöslich sind bis zu solchen, die keinen Trübungspunkt aufweisen, nicht einmal bei der Temperatur des kochenden Wassers. „Plurionics“ haben sich für Waschmittel, Hilfsprodukte zur Automobilherstellung wie Bremsflüssigkeits-Additive usw. als brauchbar erwiesen.

Wenn die Entwicklung weiterhin erfolgreich verläuft, werden die Preßmassenverarbeiter in ein oder zwei Jahren eine vollkommen neue Familie von Werkstoffen in die Hand bekommen. Es handelt sich dabei um die „Polycarbonate“^{*)}, die ungewöhnliche Eigenschaften aufweisen und eine entschiedene Bedrohung für z. B. Nylon und Fluorkohlenwasserstoffe auf einigen Anwendungsgebieten werden dürften.

Wie Polyglykol-terephthalat (Warenzeichen: Terylene, Mylar, Dacron, Trevira, Diolen, Hostaphan) sind die Polycarbonate gesättigte lineare Polyester mit einem hohen Anteil an p-Phenylgruppen, die wesentlich zu ihrer Hitzebeständigkeit beitragen. Sie unterscheiden sich jedoch von dem ersteren Polymer durch die Stellung der aromatischen Kerne.

Aus Grundlagenforschungsergebnissen der General Electric Co. entstand Lexan®. Obwohl thermoplastisch, rivalisiert dieses Harz mit wärmehärtbaren Stoffen in einigen Eigenschaften, zeigt eine besonders gute Formbeständigkeit in der Hitze und große Festigkeit.

Bei 140°C und 17 kg/cm² ist die Formbeständigkeit von Lexan erheblich besser als die von Nylon, Polystyrol und Acrylharzen, und Phenolharzen geringfügig überlegen. In seiner Schlagzähigkeit liegt Lexan günstiger als die anderen Kunststoffe und Cellulose-Derivate. In Zugfestigkeitsprüfungen bei zunehmender Temperatur ergibt jedoch Nylon etwas höhere Werte.

Diese und gute elektrische Eigenschaften lassen die Verwendung von Lexan in Spulenformen, elektronischen und elektrotechnischen Teilen möglich erscheinen. Ferner kommt es für filmartige Isolationen, Gehäuse, bei denen Wärme-Formbeständigkeit wichtig ist, Zahnräder, Buchsen und gewisse Teile in Frage, die jetzt in Spritzgußverfahren hergestellt werden. Man nimmt an, daß der neue Kunststoff trotz eines Anfangspreises von 2,50 US-\$/lb. (DM 23.-/kg) mit Bronze- und Aluminiumguß konkurrieren können. Später dürfte er auch auf die Anwendungsgebiete anderer Materialien übergreifen.

	1956 in 1000 t	1957 in 1000 t
Thermoplaste (warmverformbare Kunststoffe)		
Vinylpolymere	345	377
Styrolpolymere	308	327
Polyäthylen	257	322
Kohlenwasserstoffe	118	120
Cellulose-Derivate	67	68
wärmehärtbare Kunststoffe (thermosets)		
Phenolharze	255	263
Alkydharze	214	222
Harnstoff- u. Melaminharze	154	154
Polyesterharze	36	45
Epoxyharze	12	16
Andere als die erwähnten Kunststoffe	107	92
	1873	2006

Tabelle 2

*) Vgl. diese Ztschr. 68, 633 [1956].

Das neue Material scheint Möglichkeiten zu eröffnen, bisher aus mehreren Teilen bestehende Werkstücke durch ein Preßteil zu ersetzen. Obwohl es gegen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Wasser und verd. Säuren inert ist, wird Lexan durch verd. Alkali angegriffen und löst sich in Chlorkohlenwasserstoffen.

Insgesamt hat die Kunststoffindustrie in den Vereinigten Staaten ihre Produktion von 450000 t im Jahre 1946 auf 1800000 t im Jahre 1956 ausgeweitet und erhofft, 1960 2700000 t zu erreichen. Tabelle 2, aus einer Arbeit von I. Skeist⁹⁾, zeigt einen Rückgang der Produktionszahlen für verschiedene Materialarten für 1956 und 1957. Es ist interessant, den Anstieg der Produktion und des Verbrauchs von 1945 bis 1956 (1946 = 100) zu verfolgen:

Vollsynthetische Fasern	420
Kunststoffe aller Art	230
Synthetischer Kautschuk	110
Aluminium	90
Portlandzement	65
Papier und Pappe	55
Stahl	35
Bauholz	6

Nichtgewebte Textilien

Mechanisch gefülzte Wolle wurde schon in prähistorischen Zeiten benutzt, und der Ursprung nichtgewebter Textilien, wie wir sie heute kennen, kann auf Wollfilze zurückgeführt werden. Dennoch ist die Technik der Herstellung nichtgewebter Textilien relativ neu. Sie entstanden aus der Suche eines Herstellers von Verbandstoffen nach einem billigen Ersatz für medizinische Gaze und aus militärischen Erfordernissen des zweiten Weltkrieges im Hinblick auf ein leichtes elastisches Textilmaterial, das in großen Mengen mit einem Minimum an menschlicher Arbeitskraft hergestellt werden konnte. Es wird geschätzt, daß die Produktion an nichtgewebten Textilien seit 1945 sich mindestens alle drei Jahre verdoppelt hat. Man nimmt an, daß die Fasermengen, die für nichtgewebte Textilien verarbeitet wurden, 1956 um 27000 t lagen. Die dafür benutzten Fasern umfassen Wolle, Baumwolle, Kunstseide, Acetat-kunstseide und synthetische Fasern.

In der Textilindustrie und in der chemischen Industrie bezeichnet man nichtgewebte Textilien vielfach sehr richtig als „gebundene Fasern“ oder „chemisch gewebte Textilien“. Eine schärfere Definition gab das „Textile Organon“ 1956. Danach sind „nichtgewebte Textilien definiert als Netzwerke oder verfilzte Geflechte von parallelen, sich kreuzenden oder statistisch angeordneten Fasern, die durch ein Bindemittel oder durch (oberflächliches) Schmelzen selbsttragender thermoplastischer Fasern durch Hitze, Druck oder beides zusammengehalten werden. Der Unterschied zwischen nichtgewebten Textilien und Watte oder Papier ist zu beachten. So werden watteartige Materialien nicht als nichtgewebte Textilien betrachtet, da sie nur einen losen Zusammenhalt oder geringe Dichte aufweisen und die Fasern nur schwach miteinander verbunden sind. In ähnlicher Weise wird auch Papier nicht als nichtgewebtes Textilmaterial angesehen, da es hauptsächlich aus disperser Holzcellulose anstatt aus Textilfasern aufgebaut und nicht wirklich gebunden ist.“

In der Textilindustrie werden solche aus Fasern hergestellten Textilmaterialien als „nichtgewebte Textilien“ bezeichnet, die nicht vorher zu Garnen versponnen und anschließend gewebt werden. Unter diese Definition würden auch Wollfilze und Strickwaren fallen.

In verschiedener Hinsicht weisen Wollfilze und nichtgewebte Textilien ähnliche Charakteristika auf. Beide zeigen Gleichförmigkeit und keine Gewebestruktur, was für viele Fabrikationsarten vorteilhaft ist. Beide Produkte sind porös und dementsprechend als Filtermedien geeignet. Die Struktureigenschaften des

Wollfilzes liegen jedoch weitgehend in der besonderen Richtungsabhängigkeit der schuppigen Oberfläche der Wollfaser begründet und hängen hauptsächlich von der Reibungskohäsion ab. Nichtgewebte Textilien hingegen beruhen auf einer Struktur, die durch dauerhafte Bindungen an den Berührungspunkten der Einzelfasern erzeugt wird.

Auch Strickwaren sind, streng genommen, nichtgewebte Textilien. Sie werden aus Fasern hergestellt, die zu Garnen versponnen und durch Handarbeit oder maschinell verstrickt werden. Auch wenn man Wollfilze und Strickwaren als nichtgewebte Textilien betrachtet, so ähneln sie doch den „chemisch gewebten Textilien“ nur sehr entfernt.

Die zur Herstellung von nichtgewebten Textilien benutzten Fasern variieren je nach dem Verwendungszweck der daraus herzustellenden Produkte. Ursprünglich waren Wolle und Baumwolle die beiden vorherrschenden Fasern. Ihre leichte Verfügbarkeit und die dafür vorhandenen technischen Ausrüstungen förderten ihren Gebrauch. Jedoch hatten ihnen offensichtliche Nachteile an. Wollartikel waren teuer und zeigten unangenehme Schrumpfeigenschaften. Baumwolle erforderte viel Reinigung vor der „Gewebe“-Herstellung und gab in vielen Fällen nicht die Festigkeit und Qualität für die beabsichtigte Verwendung. Auch viele andere grundlegende Eigenschaften der Naturfaser waren für die Produktion der gewünschten Artikel ungeeignet. Mit der Einführung der vollsynthetischen Fasern für nichtgewebte Textilien wurde eine größere Breite von charakteristischen Fasereigenschaften verfügbar. So wurde es möglich, Fasern für einen besonderen Verwendungszweck oder ein spezielles Produkt entsprechend aufzubauen. Kunstseide-Stapelfaser beispielsweise bietet viele Eigenschaften, die zur Herstellung nichtgewebter Textilien für einen speziellen Verwendungszweck verwandt werden können. Sie wird im Bereich von 0,75 den bis 50 den kommerziell erzeugt, mit 3,0, 5,5, 8,0 und 15 den, und, falls erforderlich, noch verschiedenen Zwischengraden. Dies erlaubt eine große Freiheit in der „Gewebe“-Textur. Kunstseide-Stapelfaser ist auch in gekräuselter Form zur Erzeugung von Masse, Gewebezusammenhalt und Festigkeit in dem fertigen Geflecht verfügbar. Man erhält sie in Längen von 5–18 cm. Diese Fasern können je nach Erfordernis matt bis sehr matt oder auch glänzend sein. Die Synthesefasern lassen sich für einen besonderen Verwendungszweck passend herstellen. Naturfasern zeigen diese Vielfalt der Fasereigenschaften nicht. Beispielsweise brauchte man als Unterlage für einen Vinylpolymeren-Überzug für die Seitenwandfüllung von Automobilen ein nichtgewebtes Material, das elastisch, aber leicht war und nach dem Abbinden eine genügende Festigkeit hatte, um es mit Vinylpolymeren-Folie beschichten zu können. So benutzte man eine grobe 15 den Kunstseiden-Faser in Verbindung mit gekräuseltem Material, um die nötige Fülligkeit und Geflechtfestigkeit zu erzielen. Wegen ihres günstigen Preises und der Tatsache, daß man Kunstseide nach Bedarf in ihren Eigenschaften variieren kann, erfüllte sie ihren Zweck sehr gut.

Von den 27000 t an Cellulose und ihren Derivaten sowie synthetischen Fasern, die zur Herstellung nichtgewebter Textilien verbraucht wurden, machen Baumwolle und Kunstseide 90–95% aus. Die neuen Synthesefasern gewinnen jedoch auf diesem Gebiet zunehmend an Bedeutung und bieten Eigenschaften, die sich mit Cellulose und ihren Abkömmlingen nicht völlig erhalten lassen. Nylon-Stapelfaser ist vielversprechend durch ihre Abriebfestigkeit, durch große mechanische Festigkeit und ihre hydrophoben Eigenschaften. Sie wird in ausgedehntem Maße zur Herstellung nichtgewebter Materialien benutzt, um den fertigen Produkten diese Züge zu verleihen, und zwar sowohl in reiner Form wie in Mischung mit Baumwolle, Kunstseide oder beiden. Die Polyesterfaser Dacron® (in Deutschland Trevira® und Diolen®) zeigt im fertigen Geflecht ein sehr

⁹⁾ I. Skeist, Chem. Week, 26. Oktober 1957.

ansprechendes Aussehen, besonders dann, wenn kurze Fasern benutzt werden. Sie läßt sich auch als Faserbinder verwenden, da sie mit niedrigem Schmelzpunkt hergestellt wird. Bei der Anwendung von Dacron als Grundfaser wie als Binder erhält man eine bessere Bindung als mit anderen Grundfasern. Die thermoplastische Vinyl-Faser Vinyon®, die einen tiefliegenden Schmelzpunkt aufweist, wird z. B. im Gemisch mit Kunstseide, Baumwolle, Wolle und Jute und auch synthetischen Fasern als Binfaser benutzt. Andere Faserbinder, die man gelegentlich anwendet, sind mit Weichmachern versetzte Acetatcellulose und Acryl-Polymere. Wenn man durch spezielle Zusätze oder Kräuslung Glasfasern auf Textilmaschinen verarbeitbar machen könnte, würden sie sicher einen wichtigen Platz bei der Herstellung nichtgewebter Textilien einnehmen.

Binder

Bei der Herstellung aller nichtgewebten Textilien ist der Binder vielleicht als das Schlüsselmaterial anzusehen. Seine Auswahl beruht auf den zu verwendenden Fasern und den Eigenschaften, die vom fertigen Geflecht gewünscht werden. Diese wiederum hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Die Binder können in folgende Gruppen unterteilt werden:

1. Lösungen
2. thermoplastische Fasern
3. thermoplastische oder wärmehärtbare Harz-Pulver
4. Emulsionen

Binderlösungen umfassen sowohl wäßrige als auch organische Systeme. Stärke, Polyvinylalkohol, Leim, Caseine und Alginate sind vertraute Beispiele wäßriger Binder-Lösungen. Sie sind einfach anwendbar, jedoch meist feuchtigkeitsempfindlich.

Organische Lösungen ergeben wasserbeständige nichtgewebte Textilien. Die Lösungen können einfach als Träger für eine polymere Bindesubstanz dienen, beispielsweise eine benzolische Lösung von Kautschuk. Hier wird das Lösungsmittel verdunstet und der Binder bleibt zurück. Eines der Hauptprobleme dieser Systeme sind die teuren Rückgewinnungs- oder Entfernungsanlagen für das Lösungsmittel und die damit verbundenen Unannehmlichkeiten.

Obwohl Lösungsmittel gewöhnlich nur als Träger für die Binder benutzt werden, gebraucht man in einigen Fällen die Solventien selbst zur Bindung. Dies geschieht durch mehr oder weniger milden Angriff auf die Faser im Geflecht. In diesem Falle werden die erweichten Fasern aufeinander gepreßt und haften aneinander, wenn sich zwei Fasern berühren. Wie zu erwarten, erfordert diese Methode eine sehr sorgfältige Kontrolle des Prozesses, um übermäßige Schädigungen zu vermeiden.

Ein anderes Beispiel der Anwendung von Lösungen sind die wärmehärtbaren Harze auf Phenolbasis, die zur Bindung von Glasfaser-Geflechten angewandt werden. Im allgemeinen handelt es sich dabei um wäßrige Systeme, doch kommen auch organische Lösungsmittel in Frage.

Häufig werden thermoplastische Fasern als Binder benutzt. Die Bindung wird dabei gewöhnlich so herbeigeführt, daß das Geflecht mit der gewünschten Menge und Verteilung an thermoplastischen Fasern zwischen heißen Walzen hindurchgeschickt wird. Je nach Fasermenge und Art des Endproduktes können diese Walzen glatt sein oder Muster enthalten, die in dem fertigen Artikel erscheinen. Polyvinylchlorid, Polyäthylen- oder Vinyliden-Polymere und Copolymere, Polyamide und Polyester sind einige Beispiele für thermoplastische Fasern. Ganz offensichtlich ist ein Haupterfordernis dieses Prozesses, daß die Binfaser an dem gleichen oder einem tieferliegenden Punkt als die

Grundfaser erweichen und fließen muß. Im allgemeinen ist dieser Punkt bei den Bindern soviel tiefer, daß sie frei zu den Kreuzungspunkten der Fasern fließen können.

Thermoplastische oder wärmehärtbare Pulver erzeugen die Bindung ganz ähnlich wie die thermoplastischen Fasern: das geschmolzene Polymer hält das Faser-Geflecht zusammen. Das betreffende Pulver wird entweder während oder nach der Bereitung des Fasergeflechtes eingestäubt. Die eigentliche Bindung wird durch Passieren des Geflechtes zwischen geheizten Walzen erzeugt. Dieser Bindungstyp ist vor allem dann vorteilhaft, wenn das Endprodukt kompakt sein soll. Wegen der Schwierigkeiten der gleichmäßigen Verteilung des Pulvers über das Geflecht wird diese Art der Bindung bisher nicht sehr viel angewandt.

Wäßrige Emulsionen umfassen die bei weitem größte Klasse der für nichtgewebte Textilien benutzten Binder. Ihre einfache Handhabung und Ungefährlichkeit sowie der weite Bereich der verfügbaren Eigenschaften machen sie für die Bindung nichtgewebter Artikel besonders anziehend. Alle Latices von Polymeren wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polychloropren und GRS-Kautschuk-Typen fallen ebenso wie Natur-Kautschuk in diese Gruppe.

Es können jedoch nicht nur Produkte, die bei der Emulsionspolymerisation entstehen, benutzt werden. Es ist ohne weiteres möglich, thermoplastische Pulver als Dispersion anzuwenden, um in dem Geflecht eine bessere Uniformität zu erreichen. Beispielsweise kann Polyäthylen, das nicht in Latexform hergestellt wird, dispergiert und so im Geflecht abgelagert werden. Die Bindung wird dann durch Hitzeeinwirkung erreicht. Diese Technik ist jedoch gewöhnlich nicht notwendig, da nahezu alle polymeren Binder in Latex- oder Emulsionsform verfügbar sind.

Faserlagerung

Für nichtgewebte Textilien sind zwei Texturen möglich: Orientierte oder statistische Verteilung der Fasern. In der ersteren liegen die Fasern im wesentlichen parallel. Das ergibt ein Material mit guten Festigkeitseigenschaften in der Orientierungsrichtung, aber geringer Festigkeit senkrecht dazu. Das unorientierte Geflecht ergibt ein Material mit nahezu gleichartiger Festigkeit in allen Richtungen.

Ein dritter Geflecht-Typ („Cross lay“, Kreuzlage) stellt einen Versuch dar, durch Kombination mehrerer orientierter Faserlagen ein Geflecht mit guten Festigkeitseigenschaften in beiden Richtungen zu erzielen. Für nichtgewebte Textilien „in Kreuzlage“ werden die orientierten Geflechte in verschiedenen Winkeln übereinandergelegt. Sowohl einfach orientierte Geflechte als auch solche in Kreuzlage werden gewöhnlich auf den üblichen Textilmaschinen hergestellt: Öffner (zur Trennung der einzelnen Fasern), Zupfer (zur Reinigung) und Karden (zum Kämmen der Fasern in paralleler Richtung). Auch die nichtorientierten Geflechte können mit der genannten Ausrüstung hergestellt werden. Die Fasern werden jedoch von den Karden nicht in der üblichen parallelen Form abgenommen, sondern es wird ein Blas-System benutzt, das ihre parallele Anordnung zerstört und sie in einer Auffangvorrichtung unorientiert absetzt.

Nach der Herstellung des Geflechtes werden die Emulsionen der synthetischen Polymeren durch Imprägnieren, Schäumen, Sprühen, Drucken oder Aufwalzen aufgebracht. Da die Fasern unmittelbar nach der Saturierung und während der Kompression zwischen den Walzen in einem weitgehend beweglichen Zustand sind, ist ein gewisser Schutz nötig, um eine Verformung des Geflechtes zu vermeiden. So ist eine Saturierungs-Apparatur angegeben worden, in der das Geflecht zwischen zwei Sieben durchtränkt und die überschüssige Flüssigkeit durch einen Satz von Druckwal-

zen entfernt wird. Auch während der Kompression bleibt das Geflecht im Sieb bis zu einem Punkt, wo das Bindemittel eine ausreichende Verfestigung herbeiführt. Eine weitere Arbeitsweise, dem Geflecht erhöhte Festigkeit zu verleihen, besteht darin, es über eine Walze zu passieren, die in die Behandlungsflüssigkeit eintaucht. Der Verwendungszweck des Materials kann die Anwendung des Bindemittels auf einer oder beiden Seiten erforderlich machen. Da nichtgewebte Textilien keinen extremen Beanspruchungen ausgesetzt werden, ist das Fehlen des Bindemittels in der Mitte des Geflechts nicht so entscheidend.

Die Wahl der Trocknungsgeräte wird durch verschiedene Erfordernisse bestimmt. Erstens hat das von der Satturierungs-, Beschichtungs-, Bedruckungs- oder Sprüheinheit kommende Geflecht keine oder nur geringe Festigkeit, zweitens verzerrt im Anfangsstadium der Trocknung jeder Zug das Geflecht, drittens erfordern die meisten der heutzutage gebräuchlichen Binder die Anwendung von Schmelz- oder Härtungstemperaturen. Heißluft-Öfen, Infrarotstäbe und Lampen sowie die Hochfrequenz-trocknung sind erfolgreich angewandt worden.

Nach der Trocknung bzw. Trocknung und Härtung haben die nichtgewebten Textilien gewöhnlich eine ausreichende Festigkeit, um sie wie normale Gewebe behandeln zu können. Die meisten der nichtgewebten Geflechte kommen im Rohzustand auf den Markt. Jedoch werden *finishing*-Prozesse ein immer wichtigerer Teil der Fabrikation. Dafür sind Färben, Bedrucken, Flocken und Kalandern einige Beispiele.

Neue Methoden des *finishing* befinden sich ebenso wie die dazu nötigen Apparate gegenwärtig in der Entwicklung.

Die Zukunft der nichtgewebten Textilien liegt in den Händen des tatkräftigen Textilproduzenten. Es besteht eine gleichbleibende Nachfrage nach neuen Materialien, die preiswerter sind als gewebte Produkte oder Papier. Das bedeutet neue Entwicklungen in Maschinen zur Geflechtherstellung, neue Fasern, Bindemittel, Ausrüstungsapparate wie Arbeitsverfahren und damit deren Verfügbarkeit für die Industrie als Ganzes.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg, und Dr. B. Seidel, Aachen.

Eingegangen am 30. Januar u. 28. April 1958 [A 888]

Modellversuche zur Sedimentation von Knäueln

Ein Beitrag zum Problem der Molekülgestalt makromolekularer Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. B. VOLLMERT

Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Werner Kuhn, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet

Am Beispiel des Polymethacrylsäure-methylesters und des Cellulosenitrats wird gezeigt, daß auch für Fadenmoleküle die Kugelgesetze gelten, vorausgesetzt die Abhängigkeit der mittleren Knäuel-dichte vom Molekulargewicht wird berücksichtigt. Die Dichteabhängigkeit von der Molekülgröße (und nicht die Durchspülbarkeit) ist das charakteristische Merkmal des statistischen Knäuels, durch das es sich von gewöhnlichen festen Partikelchen grundsätzlich unterscheidet. Die Kenntnis der Dichteabhängigkeit erlaubt das Verständnis der mannigfaltigen Erscheinungen, die für makromolekulare Lösungen typisch sind. — Das Verhältnis der durch Lichtstreuungsmessungen bestimmten Knäuel-länge zum Durchmesser der äquivalenten Kugel gibt einen Anhaltspunkt für die Abweichung der Knäuelform von der Kugelgestalt.

1. Das Verhältnis $\frac{\sqrt{N}}{d_{\text{äqu}}}$

Der Durchmesser von kugelförmigen Teilchen einer Dispersion läßt sich durch Viskositätsmessungen nach dem *Einstein*schen Viskositätsgesetz und durch Sedimentationsmessungen nach dem *Stokes*schen Reibungsgesetz bestimmen. Wenn alle Voraussetzungen für die Gültigkeit der Kugelgesetze gegeben sind, werden die so ermittelten Teilchendurchmesser mit den optisch, z. B. unter dem Mikroskop, ermittelten Werten übereinstimmen.

Wenn man Viskositäts- oder Sedimentationsmessungen von makromolekularen Lösungen mit Hilfe des *Einstein*-schen¹⁾ bzw. *Stokes*schen²⁾ Gesetzes auswertet, erhält man Teilchendurchmesser $d_{\text{äqu}}[\eta]$ bzw. $d_{\text{äqu}}[s]$ für äquivalente Kugeln, d. h. für Kugeln, die die gleiche Vis-

cosität bzw. Sedimentationsgeschwindigkeit haben würden wie die in der Lösung wirklich vorhandenen Knäuel mit unbekannter Form. Bei makromolekularen Verbindungen stimmen die Zahlenwerte $d_{\text{äqu}}[\eta]$ und $d_{\text{äqu}}[s]$ nicht mit den optisch (durch Lichtstreuung) gemessenen Zahlenwerten für die mittlere Knäuellänge \sqrt{N} überein. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die Knäuel noch erheblich durchspült sind³⁾. Das steht aber im Widerspruch zum Verhalten der Knäuel bei der Sedimentation.

Nach einer Theorie von G. V. Schulz⁴⁾ verhalten sich die Knäuel wie zylinderförmige Teilchen, deren Achsenverhältnis vom Molekulargewicht abhängig ist; und zwar sollen die Zylinder umso gestreckter sein, je höher das Molekular-

²⁾ Nach *Einstein* gilt für kugelförmige Teilchen: $\eta_{\text{rel}} = 2,5 \cdot \rho + 1$

$$\text{oder } [\eta] = 2,5 \cdot \frac{1}{\rho_{\text{Knäuel}}} = 2,5 \cdot \frac{1/6 \pi d_{\text{äqu}}^3 [\eta] \cdot N_L}{M}$$

$$\text{und } d_{\text{äqu}}[\eta] = \left(\frac{6 M \cdot [\eta]}{2,5 \cdot \pi \cdot N_L} \right)^{1/3}$$

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{c} \right)_{\lim_{c \rightarrow 0}} = \text{Viscositätszahl} = \text{relative Viscositäts-}$$

erhöhung bei $c = 1 \text{ g/cm}^3$. — $c = \varphi \cdot \rho$ = Gewichtsanteil der gelösten Phase = Konzentration $[\text{g/cm}^3]$. — φ Volumenanteil der gelösten Phase.

³⁾ H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren Bd. 11, Seite 642, Springer-Verlag Berlin 1953.

⁴⁾ G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. 10, 158 [1953].

¹⁾ Sedimentationsgleichung nach *Swedberg*:

$$M = \frac{f \cdot [s]}{1 - V \cdot \rho}$$

Nach *Stokes* ist bei kugelförmigen Teilchen: $f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_L$

$$\text{und } d_{\text{äqu}}[s] = \frac{2 M \cdot (1 - V \rho)}{6 \pi \eta [s] N_L}$$

$[s]$ = Sedimentationskonstante =

$$\left(\frac{dx/dt}{\omega^2 \cdot x} \right)_{\lim_{c \rightarrow 0}} = \frac{\text{Sedimentationsgeschwindigkeit}}{\text{Zentrifugalbeschleunigung}}$$

η : Viskosität des Lösungsmittels. — V : spezif. Volumen der gelösten Teilchen. — ρ : Dichte des Lösungsmittels.