

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften von Rilsan. Mittlere Werte gemessen an nicht orientiertem Material (geformte Gebilde) bei 25 °C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit, nach [40]

Größe	Mittelwert	Norm
Elastische Dehnung	4,2 %	ASTM D 638-54
Elastizitätsgrenze	4 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 638-54
Bruchbeanspruchung	5,5 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 638-54
Bruchdehnung	300 %	ASTM D 638-54
Elastizitätsmodul	100 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 638-54
Elastizitätsgrenze bei Druck	5,5 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 695-54
Torsionsmodul	34 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 1043-49
Scherbruchbeanspruchung	4,3 kg/mm <sup>2</sup>	ASTM D 732-46
Rockwell-Härte	45	ASTM D 785-51
Reibungskoeffizient (auf mittelhartem Stahl)	R = 108 0,18	Amsler-Maschine
Schlagfestigkeit		
Sprungelastizität	4,3 kg·cm/cm <sup>2</sup>	DIN 53453
Schlagzähigkeit	221 kg·cm/cm <sup>2</sup>	

Man sieht in Abb. 3, daß beide Größen im trockenen und feuchten Zustand stark frequenzabhängig sind. Die Abhängigkeit ist oberhalb 10<sup>3</sup> Hz schwächer als bei niedrigeren Frequenzen.

### Mechanische Eigenschaften

Obwohl die mechanischen Eigenschaften vom Molekulargewicht, den Meßbedingungen, der thermischen Behandlung, den Extrusions- und Reckbedingungen abhängen und entsprechend in weiten Grenzen schwanken, gibt Tabelle 4 einige mittlere Werte wieder.

Der endlose Faden hat bei einer Dehnung von 25 bis 40 % eine Reißfestigkeit von 6 bis 7 g/den. Der Elastizitätsmodul liegt bei 50 bis 60 g/den.

Eingegangen am 27. März 1962 [A 206]

## Pyrrolidon, Capryllactam und Laurinlactam als neue Grundstoffe für Polyamidfasern [\*]

VON DR. K. DACHS UND DR. E. SCHWARTZ

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Die technische Darstellung von Capryl- und Laurinlactam beginnt mit der Cyclisierung von Acetylen oder Butadien zum Cyclooctatetraen oder Cyclooctadien bzw. von Butadien zum Cyclohexadecatrien. Die weiteren Schritte sind: Oxydation des cyclischen Kohlenwasserstoffs zum Keton, Bildung des Oxims und dessen Umlagerung mit Schwefelsäure. Pyrrolidon ist aus Acetylen und Formaldehyd über die Zwischenstufe des Butyrolactons zugänglich. Das Verhalten der Lactame bei der Polykondensation und die Stellung der aus den Polykondensationsprodukten hergestellten Fasern unter den bekannten Polyamidfasern werden beschrieben.

### I. Einleitung

Aus der großen Zahl der aliphatischen Homopolyamide, von denen 33 in Tabelle 1 zusammengestellt sind, haben nur zwei auf dem Fasergebiet großtechnische Bedeutung erlangt: Neben Nylon-66, dem Polyamid aus Hexamethylen diamin und Adipinsäure (Kapazität 1961 etwa 350 000 t), kommt dem Nylon-6, dem Polyamid aus Caprolactam, steigende Bedeutung zu. Die leichte Polymerisierbarkeit des Caprolactams, die gute thermische Stabilität des Polymeren und seine Eignung als Faserrohstoff wurden 1938 von P. Schlack erkannt. 1962 dürfte in der westlichen Welt eine Jahreskapazität von etwa 250 000 t für die Herstellung dieses Lactams verfügbar sein. Ein drittes Polyamid aus  $\omega$ -Aminoundecansäure, Nylon-11, spielt nur eine untergeordnete Rolle (Kapazität einschließlich Kunststoffgebiet ca. 1 % der für Nylon-6 und Nylon-66 zusammen).

Neuerdings wurden auch für andere Lactame, z. B. Pyrrolidon, Önanthlactam, Capryllactam und Laurinlactam

[\*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

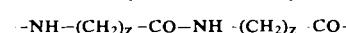
tam, technisch vorteilhafte Synthesen gefunden. Das Nylon-11 zeigt, daß auch Fasern aus anderen Polymeren der Lactamreihe interessant sein können. Berücksichtigt man aber, daß sich die aliphatischen Homopolyamide in ihren Eigenschaften wenig unterscheiden, so ist es für die Wirtschaftlichkeit einer Faser dieser Klasse sehr wichtig, daß höhere Fertigungskosten, sei es bei der Synthese des Monomeren, sei es bei der Polymerisation oder beim Verspinnen, durch günstigere Fasereigenschaften aufgewogen werden.

Im folgenden werden günstige technische Möglichkeiten zur Synthese der Monomeren sowie die Verhältnisse bei der Polymerisation und beim Verspinnen besprochen und die Stellung der drei Fasern im Rahmen der bekannten Polyamidfasern charakterisiert.

### II. Synthesen der monomeren Lactame

Das Herstellungsverfahren für Pyrrolidon (C<sub>4</sub>) unterscheidet sich von dem für Capryllactam (C<sub>8</sub>) und Laurinlactam (C<sub>12</sub>), die aus technisch gut zugänglichen ringförmigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten sind.

Tabelle 1. Aliphatische Homopolyamide [1]



Polyamid aus	$z$	Fp [°C]
Pyrrolidon	3	260
Caprolactam	5	223
Önanthlactam	6	233
Capryllactam	7	200
$\omega$ -Aminopelargonsäure	8	209
Caprinlactam	9	188
$\omega$ -Aminoundecansäure	10	190
Laurinlactam	11	179



Polyamid aus	$x$	$y$	Fp [°C]
Äthylendiamin und Sebacinsäure	2	8	276
Decandicarbonsäure	2	10	261
Hexamethylendiamin und Adipinsäure	6	4	265
Pimelinsäure	6	5	228
Korksäure	6	6	232
Azelainsäure	6	7	226
Sebacinsäure	6	8	223
Decandicarbonsäure	6	10	217
Eikosanidisäure	6	18	189
Heptamethylendiamin und Adipinsäure	7	4	250
Pimelinsäure	7	5	214
Korksäure	7	6	230
Azelainsäure	7	7	201
Sebacinsäure	7	8	208
Octamethylendiamin und Adipinsäure	8	4	250
Korksäure	8	6	225
Azelainsäure	8	7	206
Sebacinsäure	8	8	210
Decandicarbonsäure	8	10	202
Eikosanidisäure	8	18	179
Decamethylendiamin und Adipinsäure	10	4	236
Korksäure	10	6	217
Sebacinsäure	10	8	203
Decandicarbonsäure	10	10	191
Eikosanidisäure	10	18	171

## 1. Technische Synthesen von Capryl- und Laurinlactam

Die technische Darstellung von Capryllactam beginnt entweder mit der Cyclisierung von Acetylen zum Cyclooctatetraen nach Reppe [2] oder mit der Cyclisierung von Butadien zum Cyclooctadien nach Ziegler [3]. Zur Gewinnung von Laurinlactam wird Butadien nach Wilke [4] zum Cyclohexadecatrien umgesetzt.

Von diesen ungesättigten, cyclischen Kohlenwasserstoffen führen folgende Wege zu den Lactamen:

a) Die Hydrierung zum gesättigten Kohlenwasserstoff, der zum Keton oxydiert wird. Dieses wird mit Hydroxylamin zum Ketoim zu umgesetzt und in Schwefelsäure zum Lactam umgelagert (s. Schema 1).

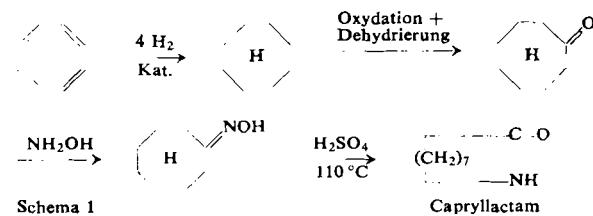
Die Luftoxydation des Kohlenwasserstoffes ist von der Caprolactam-Herstellung bekannt. Sie kann zur Her-

[1] M. Paul u. E. Schwartz: Festschrift für Carl Wurster. Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein 1960, S. 333ff.

[2] W. Reppe, O. Schlichtung, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[3] K. Ziegler u. W. Wilms, Angew. Chem. 59, 177 (1947).

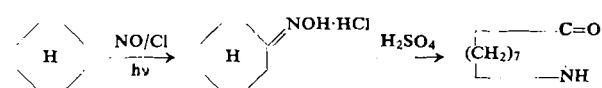
[4] G. Wilke, J. Polymer. Sci. 38, 45 (1959); Belg. Pat. 555180 u. 564175 (Studiengesellschaft Kohle, G. Wilke).



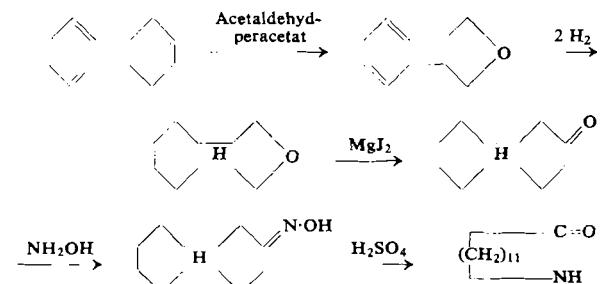
Schema 1

stellung aller Lactame mit mehr als 7 Ringgliedern verwendet werden.

b) Einwirkung von Nitrosylchlorid [5] oder einem Gemisch aus Chlor und Stickstoffmonoxid [6] auf die gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe unter Belichtung. Es entstehen direkt die Oximhydrochloride, die mit Schwefelsäure umgelagert werden [7]:

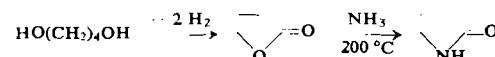


c) Eine Möglichkeit zur Umwandlung speziell des zwölfgliedrigen Rings in das Lactam besteht nach Wilke [8] darin, den ungesättigten Kohlenwasserstoff z. B. mit Peressigsäure oder Acetaldehydperacetat in das Epoxid überzuführen, dieses zu hydrieren und das gesättigte Epoxid mit Magnesiumjodid zum Keton umzulagern. Die weiteren Stufen führen dann z. B. über das Ketoim zum Lactam:



## 2. Technische Synthese von Pyrrolidon-(2)

Wege zur Synthese des C<sub>4</sub>-Lactams verlaufen fast ausnahmslos über die Zwischenstufe des Butyrolactons. Das beste und – soweit bekannt – zur Zeit großtechnisch allein verwendete Verfahren führt von Formaldehyd und Acetylen nach Reppe [9] über Butindiol und Butandiol zum Butyrolacton, das mit Ammoniak zum Pyrrolidon umgesetzt wird:



[5] M. A. Nylor u. A. W. Anderson, J. org. Chemistry 18, 115 (1953); Y. Ito, Bull. chem. Soc. Japan 29, 227 (1956); DBP. 973677 (BASF, W. Reppe, H. J. Riedl u. O. v. Schickh); V. Martello, G. Lametre, G. Capara u. V. Giolitti, Chim. e Ind. 38, 932 (1956); DBP. 1079036 (BASF, O. v. Schickh u. H. Metzger).

[6] E. Müller u. H. Metzger, Angew. Chem. 71, 229 (1959).

[7] DBP. 1024515 (BASF, O. v. Schickh u. H. Metzger); DBP. 1094263 (BASF, O. v. Schickh u. H. Metzger).

[8] DBP. 1075601 u. 1085601 (Studiengesellschaft Kohle, G. Wilke).

[9] W. Reppe: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Acetylens und Kohlenoxyds. Springer Verlag, Heidelberg 1949, S. 27ff., 46, 47.

### III. Polykondensation

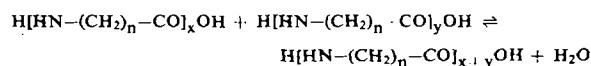
Während man bei der Polykondensation von C<sub>8</sub>- und C<sub>12</sub>-Lactam zu spinnfähigem Material in Gegenwart von Wasser oder wasserabspaltenden Salzen in der Schmelze arbeiten kann, d.h. bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt der Polymeren liegen, lässt sich Pyrrolidon unter diesen Bedingungen nicht polykondensieren. Das Gleichgewicht

Monomeres ⇌ Polymeres

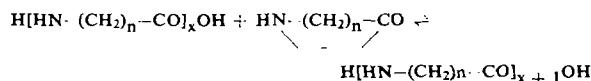
liegt beim Pyrrolidon in der Schmelze vollständig auf Seiten des Monomeren.

#### 1. Polykondensation von Capryl- und Laurinlactam

Die mittlere Kettenlänge des Polymeren und das Konzentrationsverhältnis Polymeres:Monomeres wird im wesentlichen durch zwei Gleichgewichte bestimmt [10], durch ein Kondensationsgleichgewicht



und durch ein Additionsgleichgewicht



Beim Caprolactam sind oberhalb 200 °C erhebliche Mengen des Monomeren mit dem Polymeren im Gleichgewicht (bei 230 °C: 6 %, bei 280 °C: 8,5 %) [11]. Polypyrrolidon ist in diesem Temperaturgebiet nicht stabil; beim Polyönanthlactam und allen höheren Homologen ist praktisch nur das Polymere stabil.

Man führt dieses Verhalten darauf zurück, daß der fünfgliedrige Ring spannungsfrei ist und bei höheren Temperaturen gegenüber der freien Kette energetisch begünstigt ist, während beim siebgliedrigen Caprolactam bereits konformative Spannungen auftreten [12], die sich beim achtgliedrigen Önanthlactam und den höheren Homologen so verstärken, daß in der Schmelze im Gleichgewicht nur geringe Konzentrationen an Monomerem vorhanden sind.

Beim Capryllactam ist der Ring schon so beweglich, daß die bei kleineren Ringen erzwungene cis-Stellung der CH<sub>2</sub>-Gruppen an der Amidbindung in die bei nicht ringförmigen Amiden stets vorhandene trans-Stellung überzugehen beginnt, die bei höheren Lactamen als bevorzugte Form nachgewiesen werden konnte [13]. Aber auch so große und wohl weitgehend spannungsfreie Lactame wie Laurinlactam, enthalten nach der Polykondensation nur wenig methanolösliche (=monomere) Anteile (< 1,5 %). Dies dürfte daran liegen, daß mit steigender Kettenlänge des Monomeren die Wahrscheinlichkeit der Rückreaktion Polymer → Monomer am Ende der polymeren Kette immer kleiner werden muß.

In Tabelle 2 sind die Polymerisationswärmen ΔH (flüssig-flüssig), die man als Maß für die Kettenspannung ansehen kann, angegeben.

Die Geschwindigkeit der Polymerisation mit der freien Aminocarbonsäure als Katalysator, gemessen an der

[10] P. H. Hermans, J. appl. Chem. 5, 493 (1955).

[11] H. K. Reimschüssel, J. Polymer Sci. 41, 457 (1959).

[12] A. B. Meggy, J. appl. Chem. 4, 154 (1954).

[13] R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957).

Tabelle 2. Polymerisationsenthalpien

Monomeres	$\Delta H$ Lactam (fl.) → Polymeres (fl.)
Caprolactam	3,2 kcal/Mol [14]
Önanthlactam	5,2 kcal/Mol [14]
Capryllactam	ca. 9,6 kcal/Mol [14]
Laurinlactam	ca. 1,4 kcal/Mol [14]

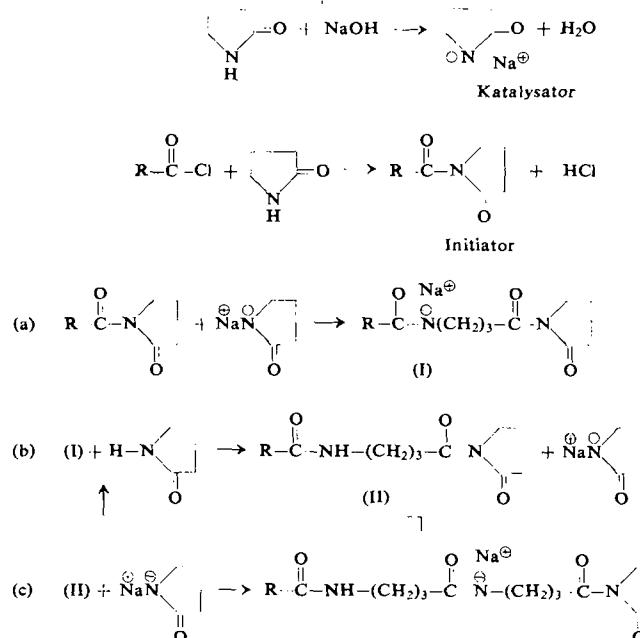
[\*] Aus der Temperaturerhöhung bei adiabatischer alkalischer Schnellpolymerisation geschätzt.

Abnahme des Monomerengehaltes, ist beim Capryllactam größer als beim Caprolactam, und man muß wegen der großen Wärmetönung für eine gute Abführung der Reaktionswärme sorgen. Beim Laurinlactam ist sie dagegen erheblich kleiner als bei den beiden kurzketigten Lactamen. Die gute thermische Stabilität des Laurinlactams erlaubt es aber, durch Anwendung hoher Temperaturen die Polymerisation ausreichend zu beschleunigen.

#### 2. Polymerisation von Pyrrolidon-(2)

Infolge der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes Monomer ⇌ Polymer hielt man es lange Zeit für unmöglich, C<sub>4</sub>-Lactame zu polymerisieren. 1951 fand Ney [15], daß Pyrrolidon bei längerem Stehen in Gegenwart von Alkali unlösliche, polymere Pulver abscheidet. Die Ausbeute beträgt nach 2 bis 3 Wochen nur etwa 2 %.

Organische Acylverbindungen (Säurechloride, Anhydride, Ester u. a.) beschleunigen die durch Alkalien ausgelöste Polymerisation von Pyrrolidon wesentlich [16]. Der Mechanismus dieser aktivierten ionischen Polymerisation von Lactamen läßt sich ohne Berücksichtigung von Neben- und Abbruchreaktionen etwa wie folgt wiedergeben [17]:



[14] S. M. Skuratow et al., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 95, 591 (1954).

[15] US-Pat. 2638463 (7. 12. 1951).

[16] US-Pat. 2739959 (24. 2. 1953).

[17] Siehe z. B. H. K. Hall Jr., J. Amer. chem. Soc. 80, 6407 (1958).

Nach diesem Verfahren ist es möglich, Pyrrolidon unterhalb 60 °C mit Ausbeuten von 80 - 85 % in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten zu polymerisieren. In flüssiger Phase und in Gegenwart von indifferenten Verbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffen), die mit Pyrrolidon nicht mischbar sind, erhält man Suspensionspolymerate in feiner Verteilung, die sich besonders gut verarbeiten lassen. Das Polymere muß vom Monomeren befreit und das Alkali sorgfältig ausgewaschen werden, da es den Zerfall bei höheren Temperaturen beschleunigt. Die erreichbaren Molekulargewichte sind so hoch, wie man sie benötigt, um gute mechanische Eigenschaften zu erhalten.

#### IV. Eigenschaften der Polymeren

Für die Fasereigenschaften sind die Schmelzpunkte und die Wassermenge, die ein Polyamid aufnehmen kann, von Bedeutung. Diese Werte sind in Tabelle 3 für Polylactame zusammengestellt.

Mit steigender Kettenlänge des Lactams nimmt der Schmelzpunkt ab. Polyamide mit gerader Kohlenstoffzahl im Monomeren haben niedrigere Schmelzpunkte als die benachbarten Polyamide mit ungerader Kohlenstoffzahl im Monomeren. Es verhalten sich also sowohl Polycapryllactam als auch Polylaurinlactam ungünstiger als ihre Nachbarn.

Hinsichtlich der Wasseraufnahmen verhält sich Polypyrrolidon etwa wie Baumwolle (Abb. 1). Es nimmt damit eine Sonderstellung ein.

#### V. Verspinnen der Polymeren

Polycapryllactam und Polylaurinlactam sind thermisch sehr stabil und enthalten in der Schmelze nur wenig Mono- und Oligomere. Man kann sie daher auch bei langen Verweilzeiten direkt aus dem Polymerisationsgefäß verspinnen. Eine Extraktion des Fadens ist nicht erforderlich. Beim Polypyrrolidon dagegen ist das Verspinnen aus der Schmelze wegen der thermischen Instabilität sehr schwierig. Es soll daher zunächst kurz auf den Zerfall des Polypyrrolidons eingegangen werden.

Läßt man Polypyrrolidon z. B. bei 240 °C verschieden lange in reinem Stickstoff stehen und bestimmt nach Entfernung des Monomeren die Gewichtsabnahme und die Lösungsviscosität  $\eta_{c=1} = \frac{\ln \tau_f}{c}$  des Restes, so findet man hinsichtlich des Massenverlustes einen Zerfallsmechanismus 1. Ordnung (Abb. 2). Es gilt also:

$$\ln \frac{(a-x)}{a} = -k \cdot t$$

(a = Menge des Polymeren zur Zeit 0; x = zur Zeit zerfallene Menge).

Man erkennt aus Abb. 2, daß nach einem anfänglich schnellen Zerfall, bei dem etwa 25 % der Masse verloren geht, die Zer-

Tabelle 3. Schmelzpunkte und Wasseraufnahme von Polylactamen

Polyamid aus	Zahl der C-Atome	CH <sub>2</sub> -Gruppen	Fp [°C]	Wasseraufnahme des Polymeren bei		beim Fp im Gleichgew. vorhanden
				65 % r. F.	99 % r. F.	
Pyrrolidon	4	3	ca. 265	9,1	28	Monomeres
Caprolactam	6	5	223	4,3	9,5	Polymeres und viel Monomeres
Önanthlactam	7	6	233	2,8	5,0	Polymeres und wenig Monomeres
Capryllactam	8	7	200	1,7	3,9	
ω-Aminopelargonsäure	9	8	209	1,5	3,3	
Caprinlactam	10	9	188	1,4	3,0	
ω-Aminoundecansäure	11	10	190	1,3	2,8	
Laurinlactam	12	11	179	1,3	2,7	

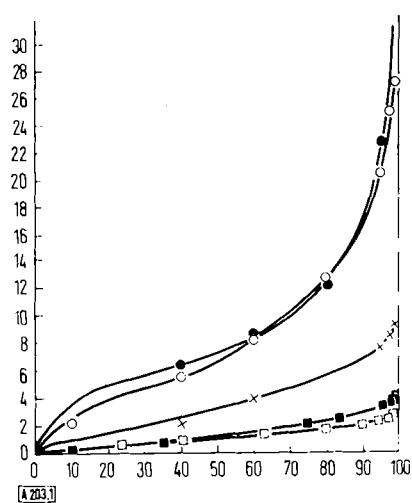


Abb. 1. Wasseraufnahme von (●) Baumwolle, (○) Polypyrrolidon, (x) Polycaprolactam, (■) Polycapryllactam und (□) Polylaurinlactam  
Ordinate: g Wasser/100 g Trockensubstanz  
Abszisse: % relative Feuchtigkeit

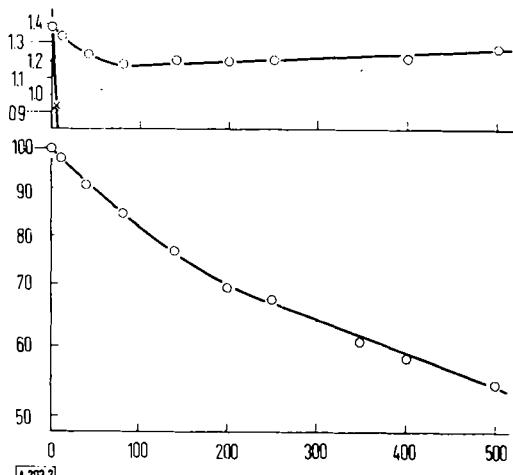


Abb. 2. Lösungsviscosität (oben) und Massenverlust (unten) bei thermischer Zersetzung (240 °C) von Polypyrrolidon  
(—○—) in reinem Stickstoff, (—x—) in Luft.  
Ordinate: oben: Lösungsviscosität  $\eta_{c=1}$  [100 ml/g]  
unten: zur Zeit t noch vorhandene Menge Polypyrrolidon [% der Ausgangsmenge]  
Abszisse: Zeit [min]

setzung langsamer weiterläuft. Gleichzeitig zeigt die obere Kurve, daß in den ersten 80 min Kettenspaltungen unter Abnahme der Lösungsviskosität eintreten, daß die Lösungsviskosität dann aber langsam wieder ansteigt (von  $\eta = 1,18$  auf  $\eta = 1,25$  [100 ml/g]). Der anfangs größere Massenverlust und die Kettenspaltungen könnten auf eingeschlossene Luft oder Feuchtigkeit zurückzuführen sein und der spätere Anstieg der Lösungsviskosität auf einen bevorzugten Zerfall kurzkettiger Anteile. Die annähernde Konstanz des mittleren Molekulargewichtes während der Zersetzung muß man wohl so deuten, daß einer Abspaltung des Monomeren vom Ende der Kette her der Zerfall der gesamten Kette folgt, die damit aus dem System verschwindet.

Beim Schmelzen zerfällt Polypyrrolidon oberhalb 265 °C zum Teil unter Bildung von gasförmigem Monomeren. Der Lactam dampf verschlechtert den Wärmeübergang zwischen der heißen Wand und dem Feststoff. Man drückt deshalb das Polymere gegen eine heiße, gut leitende Fläche, von der die Schmelze abfließen kann [18]. Da die Verweilzeiten in der Schmelze nur klein sein dürfen, verspinnt man Polypyrrolidon im Laboratorium nach dem

einem Verhältnis von 11 CH<sub>2</sub>-Gruppen/CO-NH-Gruppe werden die mechanischen Eigenschaften noch weitgehend durch die Carbonamidgruppen bestimmt.

Der Elastizitätsmodul von Polyamiden ist bei geringen Dehnungen relativ klein. Er nimmt mit steigender Dehnung zu und fällt im Gebiet stärkerer plastischer Verformung wieder ab.

Der Modul der Anfangselastizität kann als Maß für die Steifheit einer Faser angesehen werden. Polyamidfasern sind relativ weich. Mit steigender Verstreckung, d. h. mit abnehmender Bruchdehnung der verstreckten Faser, nimmt der Anfangsmodul zu. Für einen Vergleich dieses Moduls sollten Polyamidfasern gleicher Bruchdehnung verwendet werden. Man findet, daß Polyamidfasern mit steigender Länge der CH<sub>2</sub>-Kette etwas steifer werden. Neben den Unterschieden im Schmelzpunkt ist im wesentlichen der Einfluß des mit abnehmender Länge der CH<sub>2</sub>-Kette zunehmenden Wasseraufnahmevermögens

Tabelle 4. Festigkeits- und Viscositätswerte (Ausgangswert:  $\eta_c = 1 \sim 1,38$  [100 ml/g]) von Fäden aus Polypyrrolidon

Schmelzspinnen				Trockenspinnen					
$\eta_c = 1$ [100 ml/g]	Reißfestigk. [Rkm] [*]		Titer [den]	$\eta_c = 1$ [100 ml/g]	Reißfestigk. [Rkm] [*]		Titer [den]		
	trocken	naß			trocken	naß			
1,08	51	33	51	2,8	1,35	34	24	71	4,0
1,00	51	31	42	2,3	1,35	30	18	63	4,5

[\*] Rkm = Reißkilometer (Länge, bei welcher der Faden unter seinem eigenen Gewicht reißt).

Stabschmelzverfahren: Preßstäbe aus gut getrocknetem Polypyrrolidon werden in einen geheizten Konus gedrückt, wobei man die Temperatur so wählt (270 °C), daß gerade eine Schmelze entsteht, die nach dem Passieren einer Spinndüse einen glatten Fadenlauf zeigt. Die Verweilzeit kann damit auf weniger als 1 Minute herabgedrückt werden. Eine Homogenisierung der Schmelze ist nicht möglich, und die Fäden sind demgemäß ungleichmäßig.

Man kann Polypyrrolidofäden aber auch aus einer 45-proz. Lösung in konzentrierter Ameisensäure nach dem Trocken-spinnverfahren erhalten.

Die Festigkeitswerte sind bei Fäden, die aus der Schmelze ersponnen wurden, besser als bei solchen, die beim Arbeiten über Lösungen erhalten werden (Tabelle 4).

von Interesse. Das mechanische Verhalten von Fasern mit kleinem Wasseraufnahmevermögen, z. B. von Fasern aus Laurinlactam oder C<sub>11</sub>-Lactam, wird durch Wasser nur wenig beeinflußt. Der relative Naßmodul liegt bei 90–95 % (Tabelle 5).

Selbst bei Fasern aus Polycapryllactam mit einem Wasseraufnahmevermögen von 4 % (100 % relative Feuchtigkeit) beträgt die relative Naßfestigkeit noch etwa 95 % und der relative Naßmodul 90–95 %, während diese Werte bei Nylon 6 und 6.6 schon auf etwa 85 % bzw. 55–70 % abgesunken sind. Bei Fasern aus Polypyrrolidon liegen diese Werte nur wenig niedriger.

Tabelle 5. Mechanisches Verhalten von Polyamidfasern. Die Festigkeitswerte wurden (außer beim Polypyrrolidon) an Reifencordmaterial gemessen, während die Werte der relativen Naßfestigkeit und des relativen Naßmoduls auch für Fasern geringerer Festigkeit gelten.

Faser aus	trocken			naß			relat. Naßfestig- keit [%]	relat. Naßmodul [%]
	Reißfestig- keit [Rkm]	Reißdeh- nung [%]	Titer [den]	Reißfestig- keit [Rkm]	Reißdeh- nung [%]	Titer [den]		
Polypyrrolidon	41,4	31	3,03	31,2	32	3,03	70–80	45–65
Polycaprolactam	83,1	30	5,97	71,0	29	5,97	85–90	55–70
Nylon 66	78,0	20	5,98	67,2	17	5,89	85–90	55–70
Polycapryllactam	74,8	24	5,56	70,8	22	5,56	93–97	90–95
Polylaurinlactam	72,2	24	5,10	72,5	24	5,10	100	90–95

## VI. Fasereigenschaften

Fasern aus Polypyrrolidon, Polycapryllactam und Poly-laurinlactam zeigen ein gleichartiges, für Polyamidfasern charakteristisches Kraft-Dehnungsverhalten. Selbst bei

[18] Franz. Pat. 1221478 (Minnesota Mining and Manufacturing Company).

## VII. Ausblick

Fasern aus Polycapryllactam wurden bis zu den Eigenschaften der textilen Fertigprodukte geprüft. Sie glichen hinsichtlich ihres vollen Griffes und ihrer Formbeständigkeit mehr Gebilden aus Nylon 11 als solchen aus Nylon 6. Trotz der gegenüber Caprolactam billigeren

Polykondensation und des billigeren Spinnprozesses sind Acetylen oder Butadien als Ausgangsmaterial zu teuer, so daß die Faser kein ausreichend großes Anwendungsbereich zu erwarten hat.

Fasern aus Polylaurinlactam haben gegenüber Fasern aus  $\omega$ -Aminoundecansäure den Vorteil des im Preis stabileren petrochemischen Rohstoffes und den Nachteil eines um 10 °C niedrigeren Schmelzpunktes. Ihre Herstellungskosten liegen über denen der Polycaprolactamfaser.

Pyrrolidon ist ein billiger Rohstoff. Er ist aber sicher nicht billiger als Caprolactam, polykondensiert langsamer und bringt schlechtere Ausbeuten. Ein weiterer Nachteil ist, daß man die Polykondensation nicht über ein homogenes Gleichgewicht kontinuierlich leiten kann. Um das Polymere aus der Schmelze einfach verspinnen

zu können und um gleichmäßige Fasern zu erhalten, müssen noch Oxydationsinhibitoren, die nicht verfärbten, und Endgruppenstabilisatoren gefunden und ausprobiert werden. Die der großen Wasseraufnahme entsprechende leichte Zugänglichkeit des Faserinneren bringt möglicherweise auch Nachteile mit sich. Die Gefahr der Vergilbung könnte größer sein. Fein dispergierter Schmutz könnte leichter aufgenommen und die Schädigung durch oxydierende Bleichmittel oder Luftsauerstoff größer sein als bei Fasern mit geringer Wasseraufnahme.

Solange Caprolactam der billigste Rohstoff für Polyamidfasern ist, wird seine Anwendung auf dem Faserbereich weiter zunehmen, und es wird alle teureren und in manchen Eigenschaften überlegenen Polyamidfasern auf die Gebiete verweisen, auf denen diese besseren Eigenschaften unbedingt erforderlich sind.

Eingegangen am 27. März 1962 [A 203]

## Copolymere und Fasern aus Vinylidencarbonitril [\*]

VON B. S. SPRAGUE, H. E. GREENE, L. F. REUTER UND R. D. SMITH

CELANESE FIBERS COMP., CHARLOTTE, N. C., USA

*Vinylidencarbonitril (Vinylidencyanid) zeigt bei radikalisch gestarteter Copolymerisation eine viel stärkere Neigung zur Bildung von alternierend aufgebauten 1 : 1-Copolymeren als Acrylnitril. Während Polyvinylidencyanid trotz der molekularen Symmetrie nicht kristallisiert, sind alternierende Copolymeren, vor allem mit Butadien, Isopren, Isobutylen und Vinylidenchlorid, leicht kristallisierbar. Aus höherschmelzenden Copolymeren wurden Fasern hergestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften geprüft. Besonders Fasern aus den Copolymeren mit Vinylacetat und Vinylchlorid zeigen im nassen und im trockenen Zustand ein hervorragendes elastisches Verhalten. Die Faser aus dem alternierend aufgebauten Copolymeren von Vinylidencyanid und Vinylacetat (Darvan®-Nytrilfaser) ist nur mäßig orientiert und zeichnet sich durch Weichheit, gute elastische Erholung und Sprungelastizität im trockenen Zustand aus.*

### Einleitung

Vinylidencarbonitril (Vinylidencyanid) wurde 1947 zum ersten Mal in den Laboratorien der B. F. Goodrich Company hergestellt [1]. Über seine Synthese und Eigenschaften berichteten Ardis et al. [2]. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 150 °C siedet und bei 9,5 °C gefriert (zum Vergleich: Acrylnitril; Kp = 89 °C, Fp = -82 °C). Das Monomere ist insofern ungewöhnlich, als es in Gelegenheit sehr schwacher Basen leicht ionisch polymerisiert [3]. Hydroxyl-Ionen bewirken meist die sofortige Umwandlung in ein niedermolekulares Polyvinylidencyanid. Stabilisiert kann das Monomere dagegen lange aufbewahrt werden.

[\*] Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 10. April 1962 in Bad Nauheim.

[1] H. Gilbert, US-Patent Nr. 2514387 (1950).

[2] A. E. Ardis et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 1305 (1950).

[3] H. Gilbert et al., J. Amer. chem. Soc. 76, 1074 (1954).

Im folgenden werden Struktur und Eigenschaften von Copolymeren aus Vinylidencyanid und der daraus hergestellten Fasern erörtert und mit Acrylnitril-Copolymeren verglichen. Dabei werden Eigenschaften des alternierend aufgebauten Vinylidencyanid-Vinylacetat-Copolymeren und der Darvan®-Faser ausführlich behandelt.

### Copolymerisation

Die radikalisch gestartete Copolymerisation von Vinylidencyanid mit anderen Monomeren zeigt besonders auffällig das im Vergleich zum Acrylnitril ungewöhnliche Verhalten dieser Substanz [4]. Vinylidencyanid bildet mit vielen anderen Monomeren alternierend aufgebaute Copolymeren, wogegen man bei der Radikal-Copolymerisation von Acrylnitril statistisch aufgebaute Copolymeren erhält. Das Produkt der Copolymerisa-

[4] H. Gilbert et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 1669 (1956).