

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 ω -Aminoundecansäure den Vorteil des im Preis stabilen 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).

tionsparameter r_1 und r_2 wurde, gemäß einem Vorschlag von Mayo und Lewis [5], verwendet, um die Neigung zur Bildung alternierend aufgebauter Copolymeren zu bestimmen (Tab. 1). Erreicht das Produkt $r_1 \cdot r_2$ ungefähr den Wert Null, so ist die Struktur fast vollständig alternierend. Bei Annäherung des Produktes an den Wert eins besitzt das Copolymeren eine vollständig unregelmäßige Struktur.

Tabelle 1. Produkt der Polymerisationsparameter r_1 und r_2 für copolymeres Systeme

$r_1 \cdot r_2 \rightarrow 1$: unregelmäßige Struktur
 $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$: alternierende Struktur

Comonomer	$r_1 \cdot r_2$	
	Vinylidencyanid	Acrylnitril
Styrol	$5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Butadien	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
2-Chlorbutadien- (1.3)	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
1,1-Dichloräthen (Vinylidenchlorid)	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$
Vinylacetat	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$
Methylmethacrylat	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
Vinylchlorid	$1 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$

Die Tendenz des Vinylidencyanids zur Bildung von Copolymeren äquimolarer Zusammensetzung zeigt sich auch in der verhältnismäßig konstanten Zusammensetzung von Vinylidencyanid-Vinylacetat-Copolymeren über einen sehr großen Konzentrationsbereich der eingesetzten Monomeren (Abb. 1). Dies steht in Gegensatz zum Acrylnitril-Vinylacetat-System, in dem die Zusammensetzung des Polymeren vom Mengenverhältnis der eingesetzten Monomeren abhängt.

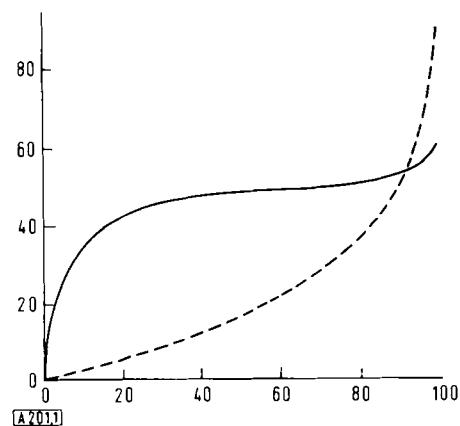
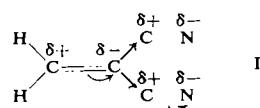


Abb. 1. Zusammensetzung von Copolymeren aus Vinylacetat und (—) Vinylidencyanid oder (- - -) Acrylnitril
 Ordinate: Mol-% Vinylacetat im Copolymer
 Abszisse: Mol-% Vinylacetat eingesetzt

Gilbert [3] schrieb die ungewöhnlichen Polymerisations-eigenschaften des Vinylidencyanids der Polarisation der π -Elektronen der Doppelbindung und der $C \equiv N$ -Dreifachbindungen zu (I).



[5] F. R. Mayo u. F. M. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 66, 1954 (1944).

Struktur und physikalische Eigenschaften der Copolymeren

Polyvinylidencyanid sollte infolge der Symmetrie des Monomeren eine starke Kristallisation zeigen, ist aber überraschenderweise weniger geordnet als Polyacrylnitril (Abb. 2). Selbst in hoch verstreckten Fasern oder

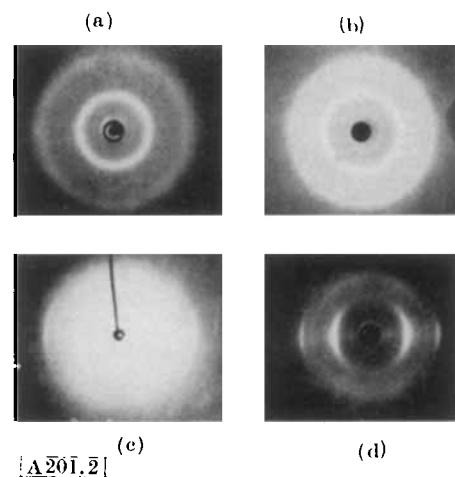
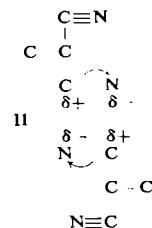


Abb. 2. Röntgendiagramme von massiven und gestreckten Polymeren
 a) Polyvinylidencyanid; b) Polyacrylnitril; c) gestreckter Polyvinylidencyanid-Film; d) gestreckte Polyacrylnitril-Faser

Folien verhält sich Polyvinylidencyanid wie Polyacrylnitril und besitzt nur eine seitliche eindimensionale Gitterordnung (engl. „lateral order“), aber keine Kristallinität (Abb. 2 enthält nur axiale Reflexe) [6]. Wahrscheinlich können sich die Moleküle im Polyvinylidencyanid infolge der starken und zahlreichen intermolekularen Anziehungskräfte nicht in ausreichender dreidimensionaler Regelmäßigkeit anordnen, sondern bilden ein sehr stabiles, unregelmäßiges Netzwerk, was zu einer hohen Umwandlungstemperatur 2. Ordnung führt. Man nimmt an, daß die intermolekularen Anziehungskräfte hauptsächlich Dipolkräfte (II) sind, wie sie Saum [7] für Alkyldicyanide und -dicyanide beschrieben hat.



Das Kristallisationsvermögen ist bei einigen alternierend aufgebauten Copolymeren beträchtlich größer (Tab. 2). Comonomere, wie Butadien, Isopren, Chloropren und Piperylen (die in 1,4-trans-Stellung addieren), Isobutylen und Vinylidenchlorid, bewirken eine starke Kristallinität der Copolymeren, während dies bei unsymmetrischen Comonomeren, wie Styrol, Vinylchlorid und Vinylacetat nicht der Fall ist (Abb. 3 und 4). Es scheint, daß die Symmetrie des Copolymermoleküls,

[6] C. R. Bohn, J. R. Schaefer u. W. O. Statton, J. Polymer Sci. 55, 531 (1961).

[7] A. M. Saum, J. Polymer Sci. 42, 57 (1960).

zusammen mit einer etwas modifizierten oder reduzierten Neigung des Vinylidencyanids zur Bildung von Dipol-Bindungen notwendig ist, um die Kristallisation im Polymeren zu fördern. In keinem Fall zeigen die entsprechenden Copolymeren mit 50 % Acrylnitril statt Vinylidencyanid eine Kristallinität, obwohl man beim Acrylnitril/Vinylchlorid-Copolymeren (Dynel) in Faserform eine seitliche eindimensionale Gitterordnung beobachtet. Das Butadien/Vinylidencyanid-Copolymer hat

einen außergewöhnlich hohen Schmelzpunkt (270°C), im Gegensatz zum entsprechenden Copolymeren mit Acrylnitril, das wie alle anderen Acrylnitril/Dien-Copolymeren bei Zimmertemperatur kautschukartig ist. Ein 50:40:10 Vinylidencyanid/Butadien/Styrol-Terpolymer kristallisiert ebenfalls, hat aber einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Röntgendiagramme zeigen, daß nur die Vinylidencyanid/Butadien-Anteile des Moleküls Kristallinität ergeben.

Tabelle 2. Eigenschaften der Copolymeren des Vinylidencyanids

Comonomer	Mol-% Comonomer im Copolymer	kristallisierte	Erweichungs- oder Schmelzpunkt [$^{\circ}\text{C}$]	löslich in	Schmelze	
					Viscosität	Stabilität
Styrol	50	nein	190	Ketonen	sehr hoch	gut
Propylen	50	nein	110	Ketonen	hoch	gut
Isobutylen	50	ja	115	Ketonen	hoch	gut
Butadien	50	ja	270	heißem Dimethylformamid	niedrig	sehr gering
Chloropren	50	ja	155	Dimethylformamid	niedrig	gering
Isopren	50	ja	180	heißem Dimethylformamid	niedrig	sehr gering
Pentadien	50	mäßig	110	Ketonen	niedrig	gut
Vinylchlorid	50	nein	220	Dimethylformamid	hoch	gering
Vinylidenchlorid	50	ja	205	Dimethylformamid	hoch	gering
Vinylacetat	50	nein	180	Dimethylformamid	hoch	gering
Vinylformiat	50	nein	175	Dimethylformamid	hoch	gering
Methylmethacrylat	55	nein	130	Ketonen	hoch	ausgezeichnet

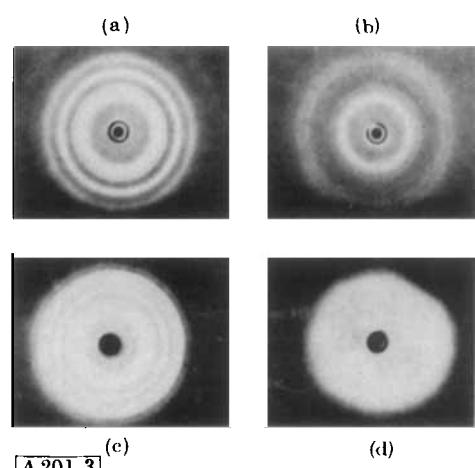


Abb. 3. Röntgendiagramme von symmetrischen oder stereoregulären Copolymeren des Vinylidencyanids.

a) Copolymer mit Butadien; b) Copolymer mit Vinylidenchlorid; c) Copolymer mit Isopren; d) Copolymer mit Piperylen;

Eine zusätzliche Methylgruppe, wie beim Isopren oder Piperylen, oder ein Chloratom, wie beim Chloropren, verändert den Kristallschmelzpunkt selbst bei ausreichender Stereoregularität ganz wesentlich, wodurch ein kristallisierbares Polymeres ermöglicht wird.

Selbst die nichtkristallisierbaren Copolymeren haben, im Vergleich zu den entsprechenden Copolymeren mit Acrylnitril, sehr hohe Erweichungspunkte. Zum Beispiel erweicht das Vinylidencyanid/Styrol-Copolymer bei 190°C und das Vinylidencyanid/Vinylacetat-Copolymer bei 180°C , wogegen die Copolymeren mit Acrylnitril bei über $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ kautschukartig sind. Daß die Methylmethacrylat- und Vinylformiat-Copolymeren bei etwas niedrigeren Temperaturen als das Vinylacetat-Copolymer erweichen, ist ungewöhnlich und läßt vermuten, daß eine Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und benachbarten Gruppen derselben Kette eintreten kann.

Fasern aus Vinylidencyanid-Copolymeren

Obwohl alle bisher genannten Vinylidencyanid-Copolymeren potentielle Faserbildner sind, wurden diejenigen mit einem Schmelz- oder Erweichungspunkt unter $170\text{--}180^{\circ}\text{C}$ ausgeschieden, da sie von geringem praktischem Interesse sind. Die geringe Stabilität bei der Schmelztemperatur und die Schwierigkeit, ausreichend konzentrierte Lösungen zum Spinnen zu erhalten, hatte weiterhin den Ausschluß der Butadien- und Isopren-Copolymeren zur Folge, während geringe Ausbeuten das Styrolcopolymer ausschlossen. Fasern wurden aus Vinylchlorid-, Vinylidenchlorid- und Vinylacetat-Copolymeren nach Lösungsspinnverfahren und aus den

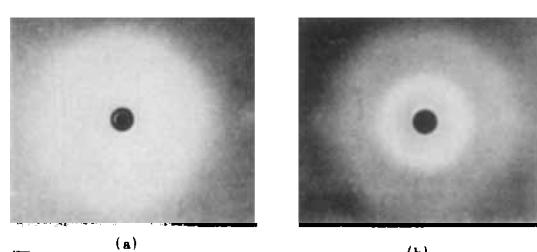


Abb. 4. Röntgendiagramme von unsymmetrischen Copolymeren des Vinylidencyanids.

a) Copolymer mit Vinylacetat; b) Copolymer mit Styrol

Butadien/Styrol/Vinylidencyanid-Terpolymeren nach einer modifizierten Schmelzspinnmethode gesponnen und auf mechanische Eigenschaften geprüft (Tab. 3).

Tabelle 3. Mechanische Eigenschaften der Fasern aus Copolymeren des Vinylidencyanids

Comonomer	Mol-% Comonomer im Copolymer	Festigkeit [g/den]	Dehnung [%]	Elastizitätsmodul [g/den]	Elastische Erholung nach 3 % Dehnung [*]			
					trocken		naß	
					TSR [*] [%]	WR [*] [%]	TSR [*] [%]	WR [*] [%]
Butadien/Styrol	40/10	3,0	14	40	51	37	43	28
Vinylidenchlorid	50	2,8	6,5	34	55	33	—	—
Vinylchlorid	50	1,6	19	45	79	45	68	38
Vinylacetat	50	2,0	30	34	70	35	70	34
Polyacrylnitril	100	2,7	30	47	64	25	35	16

[*] Methode von Beste und Hoffmann; TSR = Zugdehnungserholung, WR = Sprungelastizität

Wenn auch diese Spinnversuche keine optimalen Fasern ergaben, so waren die erhaltenen Daten doch typisch genug, um die für weitere Untersuchungen geeigneten Copolymeren aufzuzeigen. Das Vinylidencyanid/Vinylidenchlorid-Copolymer ist zwar kristallisierbar, doch ist die Faserdehnung gering und das elastische Verhalten nicht hervorragend. Dagegen zeigen Fasern aus den Vinylchlorid- und Vinylacetat-Copolymeren sowohl trocken wie naß ein bemerkenswert gutes elastisches Verhalten. Die Naß-Elastizität ist für die Gebrauchstüchtigkeit so wichtig, daß diese beiden Copolymeren bei weitem die interessantesten sind. Da das Vinylchlorid-Copolymer bei hohen Temperaturen etwas unbeständig ist und zur HCl-Abspaltung neigt, beschränkte sich die ausführliche Untersuchung der Fasereigenschaften daher auf das Vinylidencyanid/Vinylacetat-Copolymer.

Faser aus dem Vinylidencyanid/Vinylacetat-Copolymer

Die Faser aus dem alternierend aufgebauten 1:1-Copolymeren aus Vinylidencyanid und Vinylacetat [*] wurde mit Acrylfasern und modifizierten Acrylfasern verglichen.

Die miteinander verglichenen Fasern waren:

- a) Nytril-Faser aus einem alternierend aufgebauten 1:1-Copolymeren aus Vinylidencyanid und Vinylacetat.

- b) Acryl-Faser I aus Acrylnitril und weniger als 10 % polaren Vinylcomonomeren – basisch färbbar.
- c) Acryl-Faser II aus Acrylnitril und nicht mehr als 10 % polaren Vinylcomonomeren – sauer färbbar.
- d) Modacryl-Faser aus einem etwa 1:1-Copolymeren von Acrylnitril und Vinylchlorid.

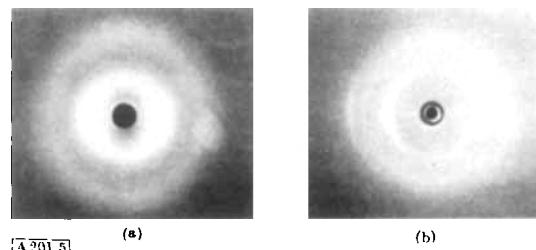


Abb. 5. Röntgendiagramme von (a) Nytril-Faser und (b) Acrylfaser

Die Nytrilfaser, die nach einem Streckspinnverfahren naß gesponnen wird, hat eine nur mäßige Orientierung und keine Kristallinität, wie aus dem Röntgendiagramm der Abb. 5 zu entnehmen ist; die Beugung wird durch eine nur geringfügige seitliche eindimensionale Gitterordnung hervorgerufen. Acryl I dagegen hat eine etwas

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften der Nytril- und Acryl-Fasern

	Nytril	Nytril dampf-fixiert	Acryl I	Acryl II	Mod-acryl
Festigkeit [g/den]					
bei 23 °C, 65 % relat. Feuchtigk.	2,2	2,1	3,0	2,4	3,0
bei 23 °C, naß	1,8	1,8	2,3	1,8	3,0
bei 70 °C, naß	1,5	1,4	0,7	0,9	2,1
Dehnung [%]					
bei 23 °C, 65 % relat. Feuchtigk.	26	35	33	42	36
bei 23 °C, naß	30	36	40	44	37
bei 70 °C, naß	31	40	77	65	50
Elastizitätsmodul [g/den]					
bei 23 °C, 65 % relat. Feuchtigk.	25	22	46	27	35
bei 23 °C, naß	20	17	41	26	28
bei 70 °C, naß	11	10	4	4	16
Entkräuselungsenergie [g·cm/den·cm] · 10 ⁴	1,8	0,8	3,6	5,4	4,0

[*] Die Faser ist in den USA als Darvan® im Handel. Sie wurde von der B. F. Goodrich Chemical Co. entwickelt. Die Rechte an der Faser gehören in den USA heute der Celanese Corporation of America. Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse wurden durch gemeinsame Arbeiten von Mitarbeitern der B. F. Goodrich Co. und der Celanese Corp. erhalten.

höhere Orientierung, weist aber ebenfalls nur eine seitliche eindimensionale Gitterordnung auf (Fehlen jeder nicht-äquatorialen Beugung in Abb. 5). Das spezifische Gewicht der Nytril-Faser ist 1,21 g/cm³ (1,19 g/cm³ bei

der Acryl-Faser I und $1,31 \text{ g/cm}^3$ bei der Modacryl-Faser) [8]. Die Nytril-Faser zeigt eine „Kleb“-Temperatur von 170°C (235°C bei den Acryl-Fasern I und II). Die Modacryl-Faser schrumpft oberhalb 135°C auffallend stark [9].

Weitere physikalische Eigenschaften der Fasern zeigt Tab. 4. Die Festigkeit der Nytril-Faser ist zwar etwas geringer als die der Acryl- und Modacryl-Fasern, reicht aber zur Verwendung auf dem Textilsektor aus und ist unter Heiß-Naß-Bedingungen der Festigkeit der Acrylfasern deutlich überlegen. Der verhältnismäßig niedrige Anfangsmodul sowie der niedrige Wert der „Entkräuselungsenergie“ tragen zu dem ungewöhnlich weichen „Griff“ der Nytrilfaser bei. Der Anfangsmodul bleibt bei Einwirkung von Hitze und Feuchtigkeit weitgehend erhalten.

Schrumpfung, was auf das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes 2. Ordnung in diesem Bereich hinweist. Das wird durch die Tatsache bekräftigt, daß die Farbdurchdringung (siehe unten) beschleunigt wird, wenn man unter Druck und über 120°C färbt. Das Fixieren einer aufgezwungenen Textur, z. B. einer Kräuselung, wird am besten durch Behandlung mit Dampf oberhalb 120°C erreicht, im Gegensatz zu den Acryl- und Modacryl-Fasern, bei denen die niedrige Temperatur des Umwandlungspunktes 2. Ordnung das Fixieren der Textur während des Trocknens der nassen Faser erlaubt. Dieser Fixier-Prozeß bewirkt auch eine Relaxation der inneren Spannungen in der Nytril-Faser, was eine etwas „weichere“ Kraft-Dehnungskurve zur Folge hat (Abb. 7). Der Fixier-Prozeß hat einen beträchtlichen Einfluß auf das elastische Verhalten der Faser (Tab. 5),

Tabelle 5. Elastische Eigenschaften [•]

Bedingungen	Nytril-Faser		Nytril-Faser dampffixiert		Acryl-Faser I		Modacryl-Faser	
	AE [•] [%]	BD [•] [%]	AE [•] [%]	BD [•] [%]	AE [•] [%]	BD [•] [%]	AE [•] [%]	BD [•] [%]
23 °C, 65 % relat. Feuchtigk.	22	24	30	14	12	34	16	33
23 °C, naß	16	34	33	15	9	39	17	33
70 °C, naß	16	43	35	9	20	17	—	—

[•] Gemessen nach ASTM-Methode D-1774-61-T bei 5 % Dehnung
AE = Arbeitserholung; BD = Bleibende Dehnung

Die hohe Beständigkeit der Faser gegen heißes Wasser zeigt Abb. 6. Die Daten dieser Abbildung lassen für die nasse Acryl-Faser I einen Umwandlungspunkt 2. Ordnung (engl. “wet glass transition temperature”) bei 50°C vermuten, zeigen jedoch keinen derartigen Umwandlungspunkt unterhalb 100°C für die nasse Nytril-Faser. Die Behandlung der Nytril-Faser mit gesättigtem Dampf ergibt oberhalb $120–130^\circ\text{C}$ eine beträchtliche

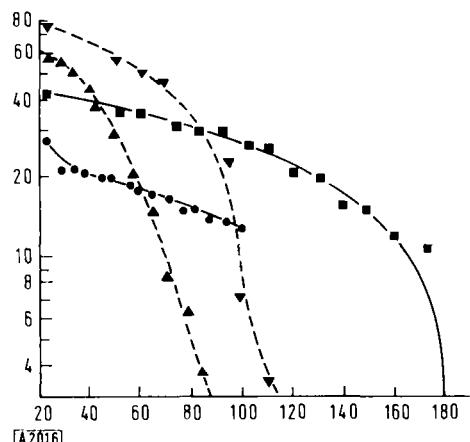


Abb. 6. Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls (gemessen bei 1 % Dehnung) von der Temperatur

- nasse Nytril-Faser
- trockene Nytril-Faser
- ▲—▲— nasse Acryl-Faser I
- ▼—▼— trockene Acryl-Faser I

Ordinate: Elastizitätsmodul [g/den]
Abszisse: Temperatur [$^\circ\text{C}$]

[8] E. R. Kaswell: Textile Fibers, Yarns and Fabrics. Reinhold, New York 1953, S. 11.

[9] Siehe [8], S. 112.

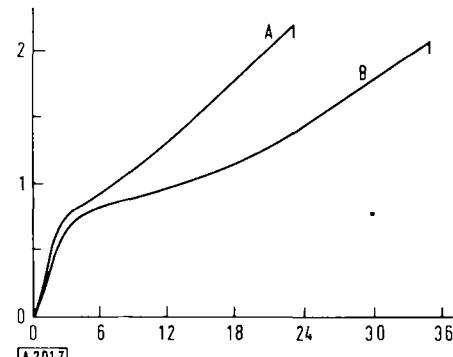


Abb. 7. Wirkung der Dampffixierung auf das Spannungs-Dehnungsverhalten der Nytril-Faser

A: unbehandelte Faser; B: Faser nach Dampffixierung

Ordinate: Spannung [g/den]

Abszisse: Dehnung [%]

indem er unter allen untersuchten Bedingungen die Sprungelastizität sowie die Fixierung gegenüber den Werten bei der Acryl-I-Faser verbessert. Das elastische Verhalten ist eine der wichtigsten Eigenschaften der Nytril-Faser. Es verleiht den Kleidungsstücken beim Tragen und Waschen Beständigkeit in Form und Aussehen. Das elastische Verhalten wurde auch durch Schall-Modul-Verfahren nach den von Hamburger entwickelten Methoden untersucht [10]. Die in Abb. 8 wiedergegebenen Daten zeigen den Anteil der Dehnung, der sofort erholbar ist. Die zur sofortigen Erholung der Dehnung vorhandene Energie zeigt Abb. 9. Der Vergleich der Nytril-Faser mit Seide und Wolle fällt im Gegensatz

[10] W. J. Hamburger et al., Textile Res. J. 22, 695 (1952).

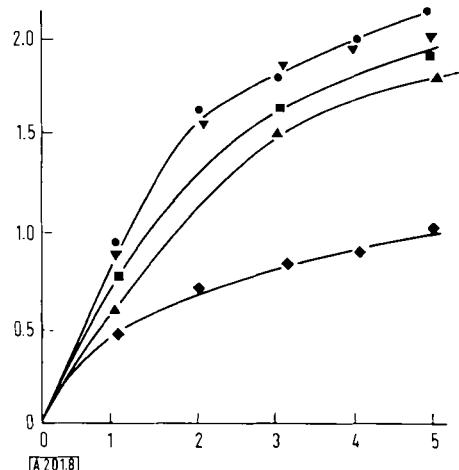


Abb. 8. Sofort erholbare Dehnung

—▲—▲— Nytril-Faser
—■—■— Nytril-Faser, dampffixiert
—●—●— Seide
—▼—▼— Wolle
—◆—◆— Acryl-Faser I

Ordinate: Sofort erholbare Dehnung [%]
Abszisse: Dehnung [%]

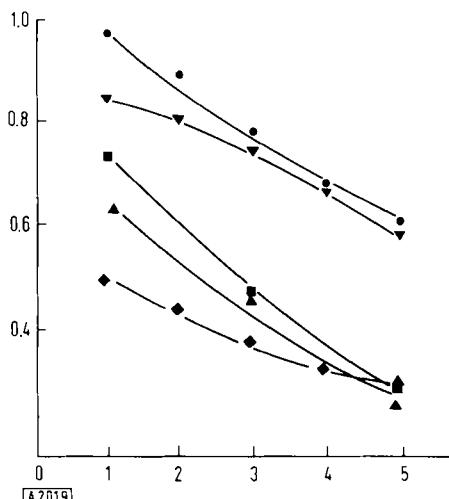


Abb. 9. Sofort erholbare Dehnungsenergie

—▲—▲— Nytril-Faser
—■—■— Nytril-Faser, dampffixiert
—●—●— Seide
—▼—▼— Wolle
—◆—◆— Acryl-Faser I

Ordinate: Energie-Index der Elastizität
Abszisse: Dehnung [%]

zum Vergleich der Acrylfaser sehr günstig aus. Fixieren der Nytril-Faser durch Dampf verbessert ihr Verhalten noch etwas.

Das Verhalten der Nytril-Faser beim Färben kann hier nur gestreift werden. Die Faser zeigt hauptsächlich eine Affinität für nichtionogene Dispersionsfarbstoffe. Um tiefe Farbtöne zu erzielen, muß man Carrier verwenden oder bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur arbeiten. Wahrscheinlich verbessert sich die Anfärbbarkeit unter Druck und oberhalb 120 °C durch Zunahme

der Diffusionsgeschwindigkeit nach Überschreiten des Umwandlungspunktes 2. Ordnung. Wieso Carrier die Anfärbbarkeit der Nytril-Faser mit Dispersionsfarbstoffen beim Kochen erhöhen, ist noch nicht ganz klar, mag aber mit einer Erhöhung der Affinität und der Diffusionsgeschwindigkeit zusammenhängen. Typische Carrier, wie p-Toluylsäure-methylester und o-Phenylphenol verbinden sich mit vielen Dispersionsfarbstoffen und können, wenn sie sich innerhalb der Faser befinden, vielleicht vorübergehend als farbstoff-affine Zonen dienen. Weiterhin sind diese Verbindungen starke Solvatisierungsmittel für Stellen der Dipol-Wechselwirkung und können so die Temperatur des Umwandlungspunktes 2. Ordnung herabsetzen, was ein erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Eine Besprechung der Eigenschaften und der Gebrauchstüchtigkeit von Geweben aus Darvan®-Nytrilfaser würde hier zu weit führen. Es sei jedoch angemerkt, daß die auf Grund der Fasereigenschaften erwartete Gebrauchstüchtigkeit im Gewebstest bestätigt wurde. Weicher Griff, Sprungelastizität, Formbeständigkeit beim Tragen und Waschen sowie eine hohe Knitter- und Knüllfestigkeit wurden festgestellt.

Abhängigkeit der Fasereigenschaften von der Faserstruktur

Weichheit, Elastizität, Sprungelastizität und Feuchtigkeitsbeständigkeit der Nytril-Faser können auf ihre chemische Zusammensetzung und Feinstruktur zurückgeführt werden. Die relativ geringe Orientierung und die seitliche eindimensionale Gitterordnung zusammen mit der großen Zahl von intermolekularen Bindungen, die durch die polarisierten Nitrilgruppen ermöglicht werden, ergeben ein festes, flexibles Netzwerk. Eine Folge davon ist der weiche, geschmeidige Griff der Faser. Die Stärke der intermolekularen Dipol-Bindung, die bei Alkylyaniden in der Größenordnung von 8–10 kcal pro Mol liegt, ist beim Vinylidencyanid als Folge der Resonanz wahrscheinlich noch höher. Die große Zahl solcher Bindungen im Polyvinylidencyanid dürfte für den hohen Grad an elastischer Erholung, die gute Knitterfestigkeit und die relative Unempfindlichkeit gegen heißes Wasser verantwortlich sein. Dieselben Faktoren erhöhen andererseits die Umwandlungstemperatur 2. Ordnung und setzen die Diffusionsgeschwindigkeit von Farbstoffen herab.

Bei einem Projekt von so großem Ausmaß ist es unmöglich, spezielle Verdienste hervorzuheben. Die Mitarbeiter des Forschungszentrums der B. F. Goodrich Co., Brecksville, Ohio, des Entwicklungszentrums der B. F. Goodrich Chemical Co., Avon Lake, Ohio, der Summit Forschungslaboratorien, der Celanese Corporation of America, Summit, N. J., und der Anwendungstechnischen Abteilung der Celanese Fibers Co., Charlotte, N. C., haben alle sehr wesentlich zu der hier beschriebenen Arbeit beigetragen.

Eingegangen am 2. April 1962 [A 201]