

raden Kohlenstoffzahlen. Als Ursache dieser Erscheinung ist angenommen worden, daß bei den Polymeren mit gerader Kohlenstoffzahl eine Kristallperiode einer chemischen Periode entspricht, wogegen Polymere mit ungerader Kohlenstoffzahl eine Verdoppelung der chemischen Glieder benötigen, um eine kristallographische Periode zu ergeben. Es wurde angenommen – allerdings

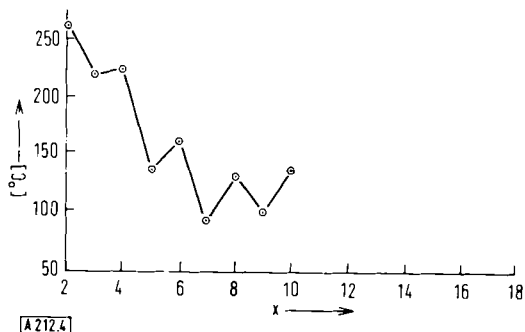
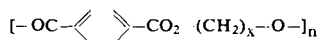


Abb. 4. Schmelzpunkte von Poly-(alkylenglykol-terephthalaten)



Ordinate: Schmelztemperatur [°C]

Abszisse: Zahl der CH₂-Gruppen im Monomeren

ohne klare Grundlage –, daß dies mit einer loseren Kristallpackung und dadurch mit einem herabgesetzten Schmelzpunkt verbunden sei. Wir haben die Faserperio-

dizität homologer Poly-(alkylenglykol-terephthalate) gemessen und die Resultate in Tabelle 8 wiedergegeben. Man erkennt, daß alle Glieder mit ungeraden Kohlenstoffzahlen gegenüber der errechneten Länge der chemischen Periode merklich verkürzt sind, während in den Polymeren mit gerader Kohlenstoffzahl die Glieder mit C₂-, C₆-, C₈- und C₁₀-Diole fast voll gestreckte Ketten aufweisen. Die verkürzten Formen sollten infolge der teilweisen Abschirmung der Carbonylgruppen eine geringere molekulare Anziehung (und eine niedrigere Schmelzwärme) haben.

Tabelle 8. Länge der chemischen Periode in Poly-(alkylenglykol-terephthalaten) $[-OC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-]_n$

| x | Länge der chemischen Periode [Å] | |
|----|----------------------------------|---|
| | gemessen | für vollkommen gestreckte Kette errechnet |
| 2 | 10,7 | 10,9 |
| 3 | 9,1 | 12,1 |
| 4 | 11,9 | 13,5 |
| 5 | 11,8 | 14,5 |
| 6 | 15,4 | 16,1 |
| 7 | 15,0 (24 [*]) | 17,1 |
| 8 | 18,1 | 18,7 |
| 9 | 17,6 | 19,7 |
| 10 | 20,1 | 21,3 |

[*] Möglicherweise einer zweiten Kristallform zuzuschreiben.

Eingegangen am 2. April 1962

[A 212]

Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis [*]

VON DR. H. RINKE

FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

Hochelastische Polyurethane, die sich für die Fadenherstellung eignen, sind auf der Grundlage des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens nach verschiedenen Synthesewegen zugänglich. Die aus langkettigen Diolen und Diisocyanaten erhältlichen Makrodiisocyanate läßt man unter Fadenbildung mit Polyaminen reagieren (chemischer Spinnprozeß) oder setzt die Makrodiisocyanate in Lösungsmitteln (Dimethylformamid) mit Polyaminen zu hochviscosen, verspinnbaren Polymerlösungen um. Es entstehen hochelastische Polymere mit weitmaschigem Netzwerk. Die Herstellung von Polyurethanfäden sowie deren Struktur und physikalische Eigenschaften werden beschrieben.

Einleitung

Bisher werden Gummifäden entweder aus vulkanisierten Kautschukplatten geschnitten oder aus Latex- oder Gummilösungen, die mit Schwefel, Füllmitteln und Vulkanisationsbeschleunigern versehen sind, durch Düsen in Bäder versponnen und anschließend vulkanisiert. Ausgangsmaterial blieb aber immer der Kautschuk. Im Zeitalter der vollsynthetischen Fasern muß man es wohl als zwangsläufig betrachten, daß Chemiker sich die Auf-

gabe stellen, hochelastische Fasern zu entwickeln mit nach Möglichkeit gegenüber dem Naturkautschuk verbesserten Eigenschaften.

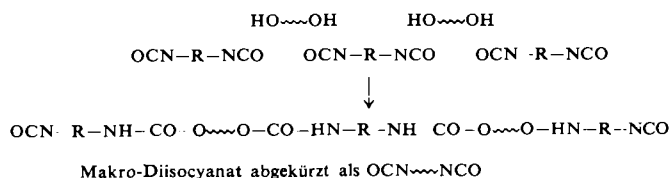
Hier bot das „Vulkollan-Prinzip“, das auf der von O. Bayer und Mitarbeitern entwickelten Diisocyanat-Polyaddition beruht, eine wertvolle Grundlage. Nach dem Vulkollan-Prinzip lassen sich Elastomere herstellen, die sich gegenüber den Dien-Polymeren u. a. durch ihre hohe Zerreißfestigkeiten und ihre höhere Kerbzähigkeit auszeichnen. Ausgangsmaterialien sind langkettige Dialkohole, Diisocyanate und sogenannte Verlängerer. Die Produkte sind Hochpolymere mit Netzstruktur, die je

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

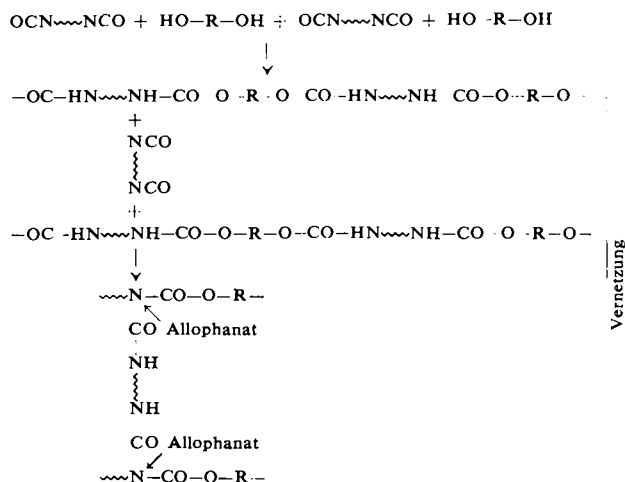
nach Grad und Art der Vernetzung eine mehr oder weniger hohe Gummi-Elastizität besitzen. Um Elastomere mit möglichst hochwertigen Eigenschaften zu erhalten, ist ein möglichst gleichmäßiges Netzwerk unerlässlich.

Synthese der Polyurethane

Man erreicht dieses wie folgt: Ein linearer Polyester aus Adipinsäure und Glykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 2000 bis 3000 und einer freien OH-Gruppe an jedem Kettenende wird im Molverhältnis von etwa 2:3 mit einem Diisocyanat umgesetzt. Es entsteht ein praktisch lineares Makro-Diisocyanat, mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 4000 bis 6000. Selbstverständlich handelt es sich um ein polymerhomologes Gemisch.

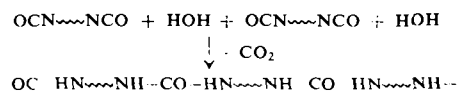


Um möglichst hochmolekulare Körper zu erhalten, wird das Makro-Diisocyanat mit einer bifunktionellen, niedermolekularen Substanz, z.B. einem Glykol, umgesetzt, und zwar mit etwas weniger als der Zahl der freien Isocyanat-Gruppen entspricht, so daß für die Vernetzung noch freie Isocyanat-Gruppen zur Verfügung stehen.

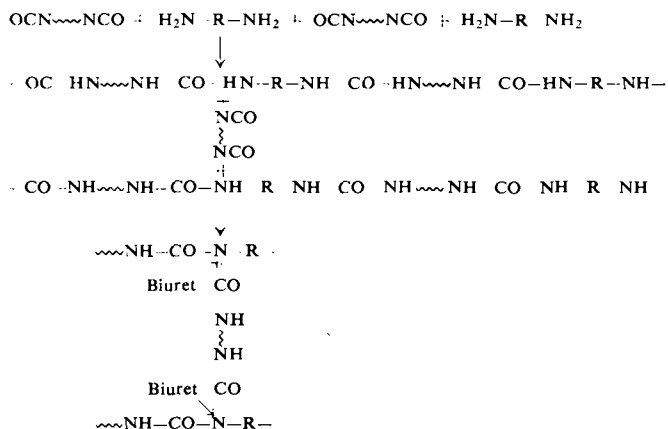


Bei der Vernetzung reagieren die noch frei gebliebenen Isocyanat-Gruppen mit den Wasserstoffatomen der Urethanbindungen, die bei der Polyaddition der Makro-Diisocyanate an Glykole entstehen, und bilden die Allophanatgruppen. Da das kettenaufbauende Makro-Diisocyanat das gleiche ist wie das kettenvernetzende, muß das Netzwerk eine ziemlich gleichmäßige Maschenweite besitzen.

Auch Wasser kann, unter CO_2 -Austritt, die Bildung hochmolekularer Körper hervorrufen, die dann über Harnstoffgruppierungen verknüpft sind:



Die Makro-Diisocyanate lassen sich auch mit Diaminen verlängern. Allerdings ist diese Reaktion sehr viel energischer als die Verlängerung mit Glykolen oder Wasser. Es bilden sich in erster Linie ebenfalls Harnstoffgruppen, deren Wasserstoffatome ziemlich leicht zu substituieren sind. Der kettenaufbauenden Reaktion mit der Hauptmenge der Isocyanat-Gruppen folgt sofort die verzweigende oder vernetzende

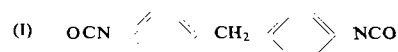


Reaktion mit dem Rest der Isocyanat-Gruppen. Es entstehen so über Biuret-Gruppen verknüpfte Netzwerke mit regelmäßiger Maschenweite. Diese Elastomeren besitzen die höchsten Festigkeiten und den geringsten Abrieb, die je an gummielastischen Materialien gemessen wurden.

Polyurethane mit seitenständigen reaktionsfähigen Gruppen lassen sich auch nach der Fadenbildung durch eine Vulkanisation vernetzen (siehe unten).

Herstellung hochelastischer Fäden

Für die Herstellung hochelastischer Fäden wurde die recht schnell verlaufende Aminvernetzung erstmalig 1949 [1] in unserem Laboratorium benutzt. Bei diesem „chemischen“ Spinnverfahren wird die Makrodiisocyanat-Schmelze durch Düsen in ein wäßriges Piperazin-Bad eingessponnen. Wir verwendeten vor allem Makro-Diisocyanate aus Polyestern und aliphatischen Diisocyanaten, die aber infolge ihrer etwas zu geringen Reaktionsfähigkeit – besonders bei der Vernetzung – zu lange Aushärtezeiten für die entstandenen Fäden benötigten. Später arbeitete die US-Rubber Corp. [2] ein ähnliches Spinnverfahren aus und verwendete Makro-Diisocyanate aus aromatischen Diisocyanaten. Die Fäden bilden sich dabei in Bädern, die diprimäre aliphatische Diamine enthalten. Am geeignetsten scheint für diese Reaktion das Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (I) zu sein.



Beim Einspinnen des Makro-Diisocyanates in das Amin-Bad bildet sich infolge der rasch einsetzenden Polyharnstoff-Bildung auf der Oberfläche des Fadens sofort eine

[1] DBP. 826 641 (1949), Farbenf. Bayer, Erf.: E. Windemuth.

[2] Franz. Pat. 1 185 093 (1957), US-Rubber, Erf.: R. C. Kohnr, D. G. Plovin u. F. L. Bliven.

relativ feste Haut, die es gestattet, den Faden schon nach kurzer Reaktionsdauer aufzuwickeln. Um das Innere der frisch gesponnenen Fäden, deren Polyharnstoffhaut das weitere Eindringen von Diamin erschwert, ebenfalls zu härten, behandelt man die Fäden längere Zeit mit warmem Wasser. Dabei wird der noch nicht vernetzte Makrodiisocyanat-Anteil durch das Wasser unter Abgabe von CO₂ in Polyharnstoff übergeführt (siehe oben).

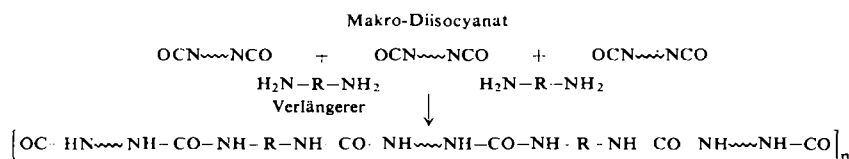
Die elastischen Eigenschaften der Fäden lassen sich steigern, wenn man für diesen „chemischen“ Spinnprozeß Makro-Diisocyanate verwendet, die längere Zeit unter Wasseraus-schluß auf etwa 100 °C erhitzt [3] wurden. Da solche Makro-Diisocyanate wesentlich weniger freie Isocyanat-Gruppen enthalten, als auf Grund der eingesetzten Isocyanat- und Diol-Mengen zu erwarten wäre, ist anzunehmen, daß Isocyanat-Gruppen für Nebenreaktionen verbraucht werden, durch die dann noch leichter Verzweigungen oder Vernetzungen entstehen können. Tatsächlich ist der Vernetzungsgrad der nach dieser Vorbehandlung durch Einspinnen in Diamin erhaltenen Fäden erheblich größer, was sich besonders auf die Rückstellkräfte, die eine gedehnte Faser wieder in den Anfangszustand bringen, günstig auswirkt.

Eine weitere Erhöhung des Vernetzungsgrades gelingt durch Aushärten der Makro-Diisocyanate mit polyfunktionellen Aminen, z. B. Diäthylentriamin. Der Anteil dieser Polyamine im Härtingsbad darf aber nicht zu groß sein, da sonst die Ausdehnungsfähigkeit und die Flexibilität der Fäden herabgesetzt werden.

formamid oder Dimethylsulfoxyd [5], mit Diaminen umgesetzt, wobei die Diamin-Menge aber genau der vorhandenen Isocyanat-Menge entsprechen muß. Im Prinzip kann dabei nur eine lineare Kettenverlängerung eintreten, da für eine Vernetzung keine freien Isocyanat-Gruppen mehr zur Verfügung stehen. Auf diese Weise hergestellte Polyurethane bleiben löslich und lassen sich zu Filmen und Fäden verformen.

Die schon bei Raumtemperatur sehr rasch verlaufende Reaktion mit Diaminen gelingt mit Polyester- und mit Polyäther-Makrodiisocyanaten. Für die [®]Lycra-Faser bevorzugt DuPont Dihydroxypolyäther mit Molgewichten um 1000, die mit einem Gemisch isomerer Toluoldiisocyanate so verlängert werden, daß urethan-gruppen-haltige Dihydroxypolyäther mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 2000 entstehen. Wahrscheinlich sind die verlängerten Ketten sterisch unregelmäßiger gebaut, was zur Verbesserung der elastischen Eigenschaften beitragen kann.

Durch Einwirkung von zwei Mol Diphenylmethan-diisocyanat auf ein Mol des vorverlängerten Polyäthers entsteht bei etwa 100 °C das Makro-Diisocyanat. Die Reaktionsdauer und die Aktivität des Polyäthers spielen dabei eine besondere Rolle, da bei dieser Reaktion eine Tendenz zur Bildung von Verzweigungen, z. B. über Allophanatbindungen, besteht. Das Makro-Diisocyanat wird dann in wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und die nach Bestimmung der freien



Das „chemische“ Spinnen erlaubt also die Herstellung hochvernetzter Fäden, die sich direkt – etwa durch Extrudieren einer fertigen hochpolymeren Masse – nicht gewinnen lassen. Die nach diesem Prinzip von der US-Rubber Corp. produzierte Elastomer-Faser trägt den Namen Vyrene[®].

1951 beobachteten wir, daß sich Polyurethan-Elastomere – trotz ihrer Netzstruktur – in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid lösen lassen [4]. Die Elastomeren sollten allerdings nicht zu stark vernetzt sein. Durch Einspritzen einer solchen Elastomerlösung in ein Fällungsmittel, z. B. in Wasser, konnten Fäden erhalten werden, deren elastische Eigenschaften mit denen der ursprünglichen Elastomeren praktisch übereinstimmten. Dieses Verfahren gibt jedoch keine reproduzierbaren Ergebnisse und hat sich daher nicht einführen können. Jedoch haben die bei diesen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse wesentlich dazu beigetragen, aus Lösungsmitteln verspinnbare, elastomere Polyurethane zu synthetisieren.

Chemiker bei DuPont verwendeten an Stelle der Hydroxypolyester die von Meerwein synthetisierten Polytetrahydrofurane [4a] mit endständigen Hydroxygruppen. Diese sind natürlich gegen hydrolytisch wirkende Agentien weniger anfällig. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, daß man auch zu hochelastischen Polyurethanen gelangt, wenn man Makro-Diisocyanate direkt in hochpolaren Lösungsmitteln, wie Dimethyl-

Isocyanat-Gruppen berechnete Menge eines aliphatischen Diamins zugesetzt. Auch Hydrazin eignet sich dafür. Selbstverständlich erfordert die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion eine besonders intensive Vermischung der Komponenten, über die im einzelnen aber wenig bekannt ist. Es entstehen sehr viskose Lösungen hochpolymerer Stoffe, die neben Urethangruppen im wesentlichen Harnstoffgruppen enthalten. Solche Lösungen lassen sich in Spinnprozessen, die denen für Polyacrylnitril- oder Acetatfasern ähneln, zu sehr feinen, hochelastischen Fasern verspinnen. Herstellung und Handhabung dieser sehr weichen, hochelastischen Fäden stellen viele neue verfahrenstechnische Probleme, die mit den bisher bekannten Spinngeräten nur schwer zu lösen sind.

Struktur der Polyurethanfäden

Die im Trockenspinnprozeß gewonnenen Fäden haben einen hantelförmigen Querschnitt (Abb. 1), wie man ihn von anderen nach der gleichen Methode gesponnenen Fäden, z. B. aus Polyacrylnitril, kennt.

Die so hergestellten Fäden haben bemerkenswerte physikalische Eigenschaften (Abb. 2). Insbesondere können Reißfestigkeit und die zur Ausstreckung notwendigen Spannkraften das Doppelte der vom vulkanisierten Kautschuk her bekannten Werte erreichen.

Mit der Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften ergibt sich die Frage, wie man sich die starke

[3] Belg. Pat. 587060 (1960), US-Rubber, Erf.: V. S. Urs.

[4] DBP. 888766 (1951), Farbenf. Bayer, Erf.: W. Brenschede.

[4a] H. Meerwein, D. Delfs u. H. Morschel, Angew. Chem. 72, 927 (1960).

[5] US.-Pat. 2929804 (1955), DuPont, Erf.: N. Steuber; Belg. Pat. 574488 (1959), DuPont, Erf.: R. J. Schilit.

Elastizität zu erklären hat, zumal die Herstellung der Polymeren in einem Lösungsmittel und die Verformung daraus Vernetzungsvorgänge, wie sie anfangs bei der Vulkollanbildung erörtert wurden, in nennenswertem Umfange nicht zulassen.

Ähnlich, wie sich in den Polyamidfasern starke Wasserstoffbrücken zwischen den CO- und NH-Gruppen benachbarter Molekülketten bilden (Abb. 3), dürften auch die regelmäßig längs der Polymerenkette auftretenden Harnstoffgruppen Gelegenheit zur Bildung von Wasserstoffbrücken bieten. An die Stelle der chemischen Vernetzung durch Schwefelbrücken in den bekannten Dien-Polymeren treten hier (zumindest teilweise) kristalline Bereiche, deren starke Nebenvalenzkräfte sozusagen physikalische Vernetzungen darstellen. Daher ist es möglich, diese Polymeren in polaren Lösungsmitteln, die selbst starke Wasserstoffbindungen bilden können, aufzulösen.

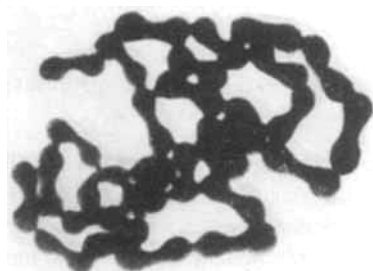


Abb. 1. Querschnitt eines trocken ersponnenen Polyurethanfadens

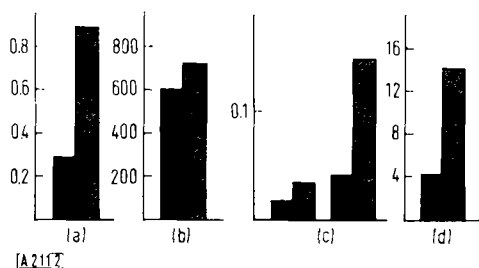


Abb. 2. Physikalische Eigenschaften trocken ersponnener Polyurethanfäden (schraffierte Felder) im Vergleich mit Fäden aus vulkanisiertem Kautschuk (schwarze Felder)

- a) Reißlast [g/den]
 b) Dehnung [%] beim Bruch
 c) Elastizitätsmodul [g/den]
 links bei 150 % Dehnung; rechts bei 300 % Dehnung
 d) bleibende Dehnung [%] nach 300 % Streckung

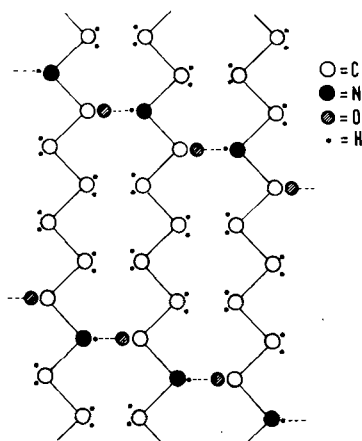
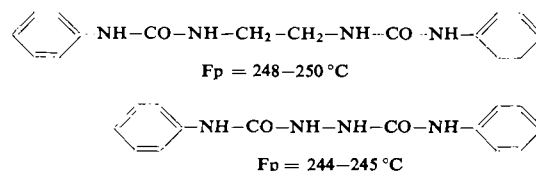


Abb. 3. Aufbau eines Polyamids (schematisch)

Diese kristallinen Bereiche scheinen auch für die Wärme- festigkeit dieser Elastomerfäden von Bedeutung zu sein. Da mindestens 75 % der Fadenmasse aus den schon bei 20–50 °C schmelzenden Polyestern oder Polyäthern bestehen, müssen diese Bereiche recht hohe Schmelz- punkte aufweisen, wenn sie den Elastomeren eine (in der Praxis gerade ausreichende) Beständigkeit bei 170 bis 200 °C verleihen sollen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, läßt sich zeigen, wenn man die Schmelzpunkte einiger Bis-phenylharnstoffe vergleicht, die sozusagen die aus den Polymerenketten herausgelösten Harnstoffbrücken darstellen.



Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß ins- besondere solche Elastomerfäden, bei denen Polyäther zum Aufbau verwendet wurden und die im ungedehnten Zustand praktisch keine Kristallisation zeigen, beim Ausstrecken orientiert werden, wobei sich mit mono- chromatischem Röntgenlicht eine pseudokristalline [6] Struktur nachweisen läßt (Abb. 4).

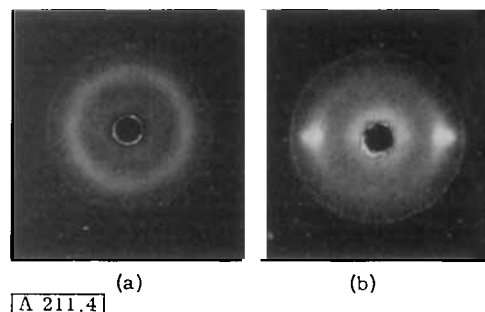


Abb. 4. Röntgenbeugung von Polyurethan-Elastomeren
 a) im ungedehnten Zustand
 b) gestreckt

In diesen pseudokristallinen Gebieten liegen die harn- stoffgruppen-haltigen Kettenstücke parallel und werden lateral, d. h. etwa senkrecht zu den Molekülketten, durch Kräfte zusammengehalten, die von ähnlicher Größen- ordnung sein dürften, wie die Kräfte in vollkommen aus- gebildeten Kristallgittern.

Im Hinblick auf die hohe Reaktionsfähigkeit der Iso- cyanat-Gruppen ist anzunehmen, daß die Polymeren bereits in Lösung neben der linearen Aufeinanderfolge von Polyestern oder Polyäthern und Harnstoffbindun- gen bis zu einem gewissen Grade vernetzt sind. Diese Vernetzung darf natürlich nicht zur Gelbildung führen, weil dadurch das Spinnen erschwert oder sogar unmög- lich gemacht würde. Daß solche Vernetzungen vorlie- gen müssen, erkennt man aus den Viscosität-Konzen- trationskurven (Abb. 5).

In Abb. 5 gilt Kurve (a) für ein unter milden Bedingun- gen hergestelltes Polyurethan aus je einem Mol Poly- ester und Diphenylmethan-diisocyanat. Kurve (b) gilt für ein Makro-Diisocyanat aus den gleichen Substanzen,

[6] H. G. Kilian, persönliche Mitteilung.

das mit Hydrazin in Dimethylformamid verlängert wurde. Es ist sehr auffällig, daß die Viscosität des Polymeren (b) sehr viel schneller mit der Konzentration wächst als die Viscosität des Polyurethans (a). Dieser rheologische Unterschied dürfte auf Verfilzungen der

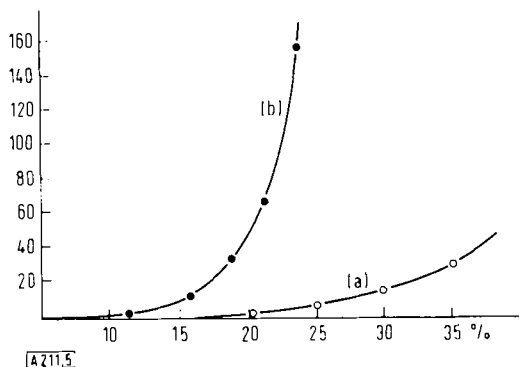


Abb. 5. Viscosität von Polyurethan-Elastomeren in Abhängigkeit von der Konzentration

Kurve a): $[PE + 44]_n$

Kurve b): $[44 + PE + 44 + H_2N-NH_2]_n$

PE = Poly-(äthylenglykol-adipinsäureester), Molgewicht: 2000

44 = Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

Ordinate: Viscosität [poise]

Abszisse: Konzentration [Gew.-%] in Dimethylformamid

Molekülknäuel zurückzuführen sein, die in einer sehr weitmaschigen Vernetzung innerhalb der Elastomerlösung ihre Ursache haben.

Noch deutlicher treten diese Unterschiede in Erscheinung, wenn man die Viscosität verdünnter Lösungen dieser Polymeren in Hexamethylphosphorsäure-triamid betrachtet (Abb. 6). Einprozentige Lösungen der Polymeren (a) und (b), haben bei Raumtemperatur eine ähnliche Viscosität, die sich auch während längerem Stehen bei Raumtemperatur nicht ändert.

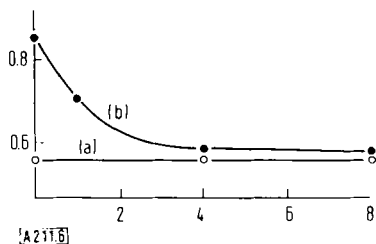


Abb. 6. Viscosität verdünnter, auf 80 °C erwärmter Polyurethanlösungen in Abhängigkeit von der Zeit

Lösungsmittel: $OP[N(CH_3)_2]_3$

Konzentration: 10 g/l

Erläuterung zu (a) und (b) siehe Legende zu Abb. 5

Ordinate: Viscosität $\eta' = \frac{\ln \eta_r}{c}$; $c = g/100 ml$

Abszisse: Zeit [Std.]

Erhitzt man die Lösungen aber einige Stunden auf 80 °C, so wird die Viscosität der Lösung (a) dadurch nicht oder nur sehr wenig beeinflusst, während die des Elastomeren (b) erheblich abnimmt und erst etwa 4 Stunden nach Beginn des Erhitzens einen konstanten Wert erreicht. Dieses Verhalten erklärt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß die Urethanbindungen, welche die Hauptketten aufbauen, in beiden Polymeren nicht angegriffen werden, daß aber das Elastomer (b) thermisch labile Bindungen (z. B. allophanatartige Vernetzungen) enthält, die beim Erhitzen unter Mitwirkung des Lösungsmittels geöffnet werden. Wird das Makro-Diisocyanat

nicht mit Hydrazin, sondern mit einem aliphatischen Diamin umgesetzt, so entstehen auch etwas thermois stabilere, wahrscheinlich biuretartige Vernetzungen, die erst bei 100 °C und langsamer gespalten werden. Durch den Vergleich der Molgewichte fraktionierter Anteile von elastomeren Polyurethanen, die teilweise durch Erhitzen auf 80 °C in einem polaren Lösungsmittel „abgebaut“ worden waren, konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß das durchschnittliche Molekulargewicht eines Kettenstückes zwischen zwei Verzweigungsstellen 30000 bis 40000 beträgt. Die nach dieser Methode hergestellten Polymeren besitzen also ein sehr weitmaschiges Netzwerk, das die rheologischen Eigenschaften der Spinnlösungen verständlich werden läßt.

Die Lycra-Faser von DuPont dürfte nach dem geschilderten Schema in einem polaren Lösungsmittel aus Polybutylenäther mit endständigen Hydroxylgruppen, aus Toluol- und Diphenylmethan-diisocyanat sowie aus Hydrazin [7] aufgebaut werden. Über einige Eigenschaften dieser Faser wird weiter unten noch berichtet.

Herstellung über lagerfähige Zwischenprodukte

Neben den eben beschriebenen Verfahren, bei denen die zur Fadenherstellung geeigneten Elastomeren in Lösung vorgebildet werden oder die Fäden in mehreren Stufen entstehen, wurden Methoden ausgearbeitet, mit denen sich lagerfähige Polyurethan-Zwischenprodukte durch thermoplastische Verformung in hochelastische Fäden überführen lassen. Bei diesen Zwischenprodukten müssen sich die Makromoleküle in einer Art Grenzzustand zwischen linearem und vernetztem Aufbau befinden, der z. B. dadurch erreicht werden kann, daß man bei der Kettenverlängerung mit einem Glykol die Mengenverhältnisse zwischen Polyester, Diisocyanat und Glykol so wählt, daß nach der Verlängerung nur noch sehr wenige freie Isocyanat-Gruppen vorhanden sind [8]. Man erhält so hochmolekulare, lineare, weitgehend lagerfähige Produkte, deren restliche Isocyanat-Gruppen erst während oder nach einer kurzen thermoplastischen Verformung bei längerem Erhitzen auf etwa 110 °C reagieren. Als Folge dieses vulkanisationsähnlichen Vorganges wird der Vernetzungsgrad erhöht, und die elastischen Eigenschaften werden merklich verbessert [9].

Vernetzung durch Vulkanisation

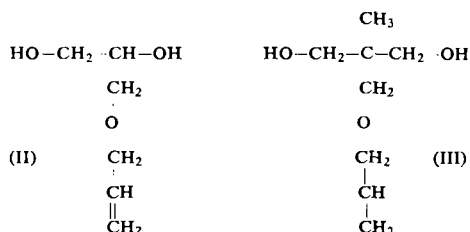
Schließlich kann die zum Elastomerkfaden führende Vernetzung unabhängig von der faserbildenden Grundsubstanz auch in einer Vulkanisation bestehen. Bei Verwendung von Schwefel müssen die lagerfähigen Zwischenprodukte reaktionsfähige Doppelbindungen enthalten. Das wird durch die Verwendung ungesättigter Komponenten, wie Maleinsäure oder Fumarsäure, bei der Herstellung des Polyesters erreicht. Den Polyester

[7] US.-Pat. 2957852 (1955), DuPont, Erf.: P. E. Frankenburg u. A. H. Frazer.

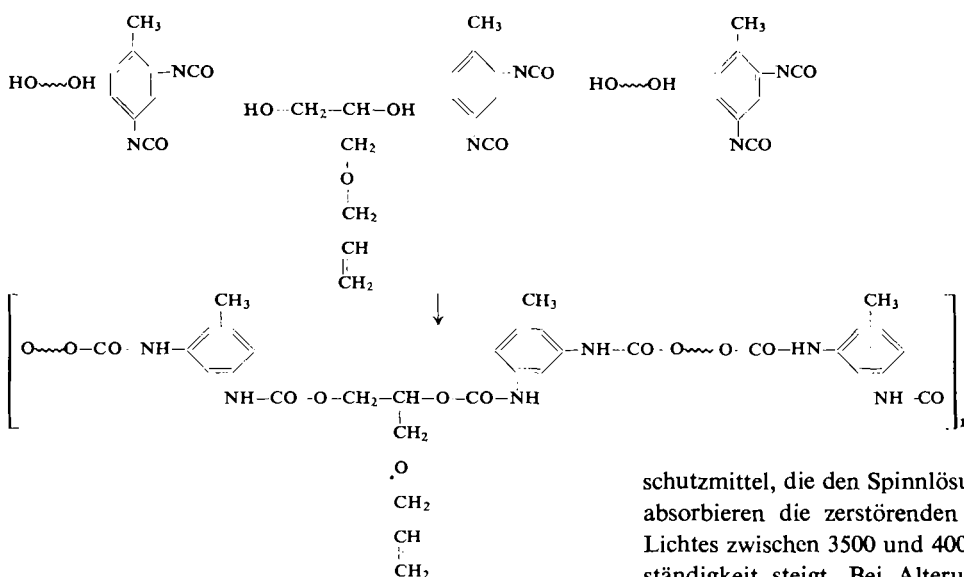
[8] DBP. 831772 (1949), Farbenf. Bayer, Erf.: E. Müller, H. F. Piepenbrink, F. Schmidt u. E. Weinbrenner.

[9] Modern Plastics, März 1961, S. 88.

überführt man dann mit der äquimolaren Menge eines Diisocyanates in ein hochmolekulares Polyurethan [10]. Eine andere Möglichkeit ist die Polyaddition von Toluoldiisocyanat an ein Gemisch aus Polybutylenäther und einem verzweigten Dialkohol, der in der Seitenkette eine reaktionsfähige Doppelbindung enthält [11]. Solche Dialkohole sind z. B. Glycerin-1-allyläther (II) oder 2-Allyloxy-methyl-2-methyl-propan-1.3-diol (III).



Optimale Eigenschaften hat das Produkt offenbar dann, wenn 2 Mol Polybutylenäther, 1 Mol Dialkohol mit seitenständiger Doppelbindung und 3 Mol Toluoldiisocyanat bei 80 bis 100 °C polyaddiert werden. Das entstehende plasto-elastische Produkt kann nach den in



der Kautschukindustrie üblichen Verfahren weiterverarbeitet werden: Es wird auf einem Gummiwalzwerk mit Schwefel und den üblichen Hilfsmitteln versetzt, in Knetwerken mit einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel plastifiziert und als zähflüssige Masse in Extrudern durch Düsenlöcher gepreßt. Die Fäden werden dann zur Vulkanisation längere Zeit auf 120 bis 140 °C erhitzt. Aus der Rezeptur läßt sich berechnen, daß sich zwischen jeder vulkanisationsfähigen Doppelbindung ein Ketten- teil mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3000 befindet. Durch Vermehrung der Doppelbindungen läßt sich der Vernetzungsgrad erhöhen, doch sind die Produkte dann im allgemeinen härter und weniger elastisch. Die vulkanisierten Fäden haben gute elastische Eigenschaften, die denen des Kautschuks recht nahe kommen. Es ist denkbar, daß in erster Linie die chemisch fest verankerten Vernetzungen dafür verantwortlich sind.

[10] DBP 863403 (1944), Farbenfabriken Bayer, Erf.: E. Müller, O. Bayer u. H. F. Piepenbrink.

[11] DAS 1109363 (1956), DuPont, Erf.: D. B. Pattison.

Die Reißfestigkeit der Polyäther- und Polyester-Fäden liegen im Durchschnitt zwischen 0,5 und 0,8 g/den (d. h. 600 bis 900 kg/cm²; Kautschukfäden etwa 300 kg/cm²) bei Dehnungen zwischen 600 und 700 %. Zur Dehnung sind bei diesen Fäden zwei- bis viermal so große Kräfte nötig wie beim Kautschuk, was den Vorteil hat, daß schon relativ dünne Fäden die gleiche Spannkraft aufweisen wie dickere Kautschukfäden. Das elastische Erholungsvermögen ist im allgemeinen gut, ist aber bei Kautschukfäden immer noch etwas besser. In der Beständigkeit gegen Hydrolyse, z. B. bei zu intensivem Waschen, unterscheiden sich die Fasertypen, da polyesterhaltige Elastomere diesem Angriff weniger gut widerstehen.

Die Veränderung der synthetischen Elastomere in Sonnenlicht (Verfärbung, Festigkeitsverlust) ist in erster Linie auf die Empfindlichkeit der Methylengruppe im Diphenylmethan-diisocyanat zurückzuführen. Licht-

schutzmittel, die den Spinnlösungen zugegeben werden, absorbieren die zerstörenden Ultraviolett-Anteile des Lichtes zwischen 3500 und 4000 Å, so daß die Lichtbeständigkeit steigt. Bei Alterungsversuchen, besonders im Sauerstoff-Alterungstest, erwiesen sich alle Polyurethan-Elastomere als erstaunlich widerstandsfähig.

Die Fadenfeinheit der Polyurethan-Fasern konnte mit Hilfe der neuen Spinnmethoden in Titergebiete herabgesetzt werden, die mit den bisherigen Verfahren der Kautschukfadenherstellung nicht zugänglich waren und auch für Gummifäden, im Hinblick auf deren niedrige Elastizitätsmoduli, nur wenig Bedeutung gehabt hätten. Da die Polyurethan-Fäden äußerlich den vollsynthetischen Fasern ähneln und sich mit vielen Farbstoffen leicht anfärben lassen, besteht die Möglichkeit, sie gemeinsam mit den anderen Faseranteilen eines fertigen Gewebes in einem Prozeß zu färben. Dadurch entfällt das unangenehme „Hervorlugen“ beim Ausdehnen gefärbter Gewebe oder Gewirke, die ungefärbte Gummifäden enthalten. Infolge ihrer Anfärbbarkeit, Abriebfestigkeit und Beständigkeit gegen Schweiß und kosmetische Öle können Polyurethan-Fäden, im Gegensatz zu Kautschukfäden, in nicht umsponnenem Zustand verarbeitet werden.