

Fasern und Filme aus isotaktischem Polypropylen.

Herstellung und Eigenschaften unter Berücksichtigung ihrer kristallinen Textur [*]

VON M. COMPOSTELLA, A. COEN UND FLORIANA BERTINOTTI

ISTITUTO RICERCHE POLYMER, TERNI (ITALIEN)

Die kristalline Textur des isotaktischen Polypropylens ist für seine Anwendung im Bereich der synthetischen Filme und Fasern von Bedeutung. Die Erzielung einer smektischen Struktur hat sich für die Herstellung von nicht orientierten Filmen mit guten optischen Eigenschaften und von Fasern mit hoher Bruchfestigkeit als äußerst wichtig erwiesen. Die Neigung des Polypropylens, monoklin zu kristallisieren, gestattet es, Fasern mit hoher Widerstandsfähigkeit gegen Scheuerung und Chemikalien herzustellen.

Einleitung

Die Entdeckung der anionischen, koordinierten Polymerisation bedeutete sowohl vom theoretischen Standpunkt, als auch für die praktische Anwendung von hochmolekularen Stoffen einen Wendepunkt auf dem Gebiet der Polymere. Mit den bis dahin üblichen Methoden war es nicht möglich, aus asymmetrischen Monomeren (Propylen, Styrol usw.) kristalline oder kristallisierbare Polymere zu erhalten.

Bei richtiger Wahl der Polymerisationsbedingungen kann man jetzt z.B. aus Propylen Polymere mit isotaktischer, syndiotaktischer, Stereoblock- oder ataktischer Struktur erhalten (Abb. 1). Isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen sind kristallin, ataktisches Polypropylen hingegen kann nicht kristallisieren, da es keine regelmäßige Struktur hat.

Bald nach seiner Entdeckung, vor mehr als 7 Jahren, erweckte das isotaktische Polypropylen großes Interesse als Rohstoff für die Herstellung von synthetischen Fa-

sern sowie von gestreckten und ungestreckten Filmen. Die Gründe dafür waren der ziemlich hohe Schmelzpunkt (176°C), das geringe spezifische Gewicht, die große Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und vor allem die mechanischen Eigenschaften (Elastizität, Bruchfestigkeit und Bruchdehnung). Nach sechsjährigen Versuchen am Forschungsinstitut der zur Montecatini-Gruppe gehörenden „Polymer“-Gesellschaft wurde mit der industriellen Herstellung der Polypropylenfaser Meraklon® und des Polypropylenfilms Moplefan® begonnen.

Die Eigenschaften der Fasern und Filme hängen von der Kristallinität des Polypropylens ab. Kristalline Texturen in den Zwischenstufen des Verfahrens können aber die Herstellung der Filme und Fasern erschweren. Es mußten daher untersucht werden:

- die Beziehungen zwischen den Bedingungen des Herstellungsverfahrens und der kristallinen Textur
- die Beziehungen zwischen der kristallinen Textur und den Eigenschaften des Erzeugnisses.

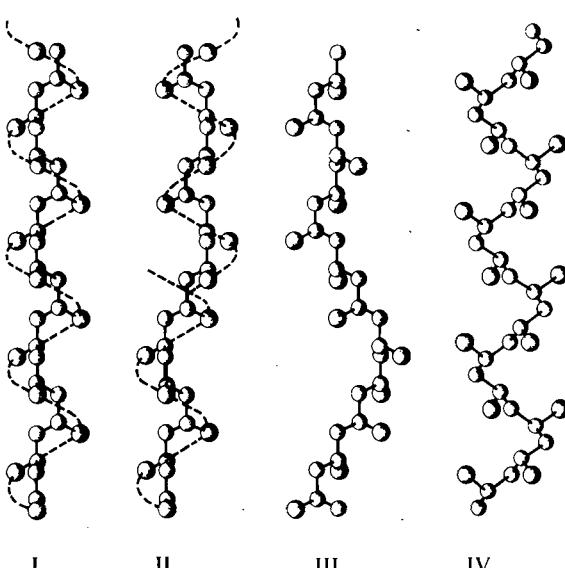


Abb. 1. Polypropylenketten mit (I) isotaktischer, (II) Stereoblock-, (III) ataktischer und (IV) syndiotaktischer Struktur

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

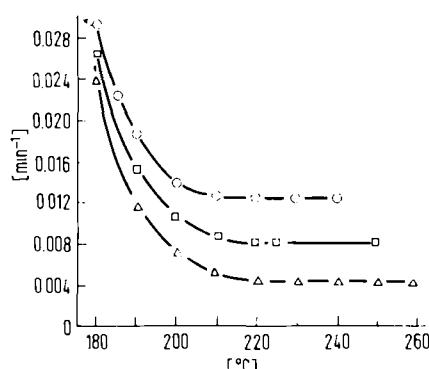
1. Schmelzen und Erstarren

Zwei Vorgänge regeln die Kristallisation von Hochpolymeren, die unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt werden:

- die Kernbildung
- das Wachstum, das von Kernen ausgeht, deren Größe eine von der Temperatur abhängige kritische Dimension überschreitet.

Wachstums- und Kernbildungsgeschwindigkeit werden in hohem Maße von der Kristallisationstemperatur beeinflußt. Der Kernbildungsprozeß hängt außerdem davon ab, wie hoch die Ausgangstemperatur der Schmelze war und wie lange sie auf dieser Temperatur gelassen wurde. Werden die geordneten Bereiche beim Schmelzen nämlich nicht völlig abgebaut, so bleibt etwas von der vorhergehenden kristallinen Ordnung in der Schmelze, und diese Bereiche wirken beim Abkühlen als Kristallisationskerne. Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Ausgangstemperatur der Schmelze. Die Kristallinität des Polymeren

wurde mit dem Dilatometer bestimmt. Als Maß für die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation benutzten wir den reziproken Wert der Zeitspanne, innerhalb der die Hälfte der Gleichgewichtskristallinität erreicht wird.



[A 213.2]

Abb. 2. Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation von Polypropylen bei 140 °C in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der das geschmolzene Polymer eine Stunde lang gehalten wurde. Das Molekulargewicht wurde bei 145 °C in α -Chlornaphthalin durch Lichtstreuung bestimmt.

($\Delta-\Delta-\Delta$): $M_w = 490000$

($\square-\square-\square$): $M_w = 357000$

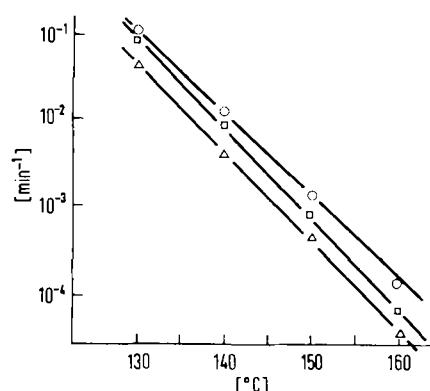
($\circ-\circ-\circ$): $M_w = 173000$

Ordinate: Reziproker Wert der Zeit, innerhalb der die Hälfte der Gleichgewichtskristallinität erreicht wird [min⁻¹]

Abszisse: Temperatur, bei der die Schmelze eine Stunde lang gehalten wurde [°C]

Man sieht, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit mit zunehmender Ausgangstemperatur der Schmelze sinkt und schließlich einen konstanten Wert erreicht. Man darf annehmen, daß oberhalb der Temperatur, bei der diese Mindestgeschwindigkeit erreicht wird, die geordneten Bereiche der vorhergehenden kristallinen Ordnung vollständig verschwinden. Sowohl die Kristallisationsgeschwindigkeit als auch die Temperatur, oberhalb der sie konstant bleibt, hängen vom Molekulargewicht ab.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Kristallisationstemperatur für drei Polymere, deren Schmelze so hoch erhitzt wurde, daß die vorherige kristalline Ordnung vollständig abgebaut gewesen sein dürfte. Wie man sieht, nimmt die Kri-



[A 213.3]

Abb. 3. Kristallisationsgeschwindigkeit von Polypropylen in Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Die Schmelze wurde jeweils so hoch erhitzt, daß die vorherige kristalline Ordnung vollkommen abgebaut war.

($\Delta-\Delta-\Delta$): $M_w = 490000$

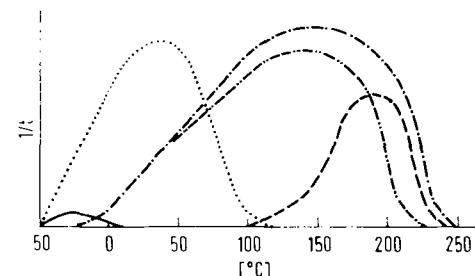
($\square-\square-\square$): $M_w = 357000$

($\circ-\circ-\circ$): $M_w = 173000$

Ordinate: Reziproker Wert der Zeit, innerhalb der die Hälfte der Gleichgewichtskristallinität erreicht wird [min⁻¹]

Abszisse: Kristallisationstemperatur [°C]

stallisationsgeschwindigkeit bei Abnahme der Kristallisationstemperatur rasch zu. Die Versuchsbedingungen gestatten es nicht, die Verhältnisse bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen als den in Abb. 3 angegebenen zu untersuchen. Die mit anderen Methoden erhaltenen qualitativen Daten lassen jedoch die Vermutung zu, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit, wie bei allen Polymeren, ein Maximum erreicht und dann absinkt (Abb. 4).



[A 213.4]

Abb. 4. Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Kristallisationstemperatur, nach [1]

(.....) Polyäthylen

(—) Gummi

(- - - -) Nylon 6.6

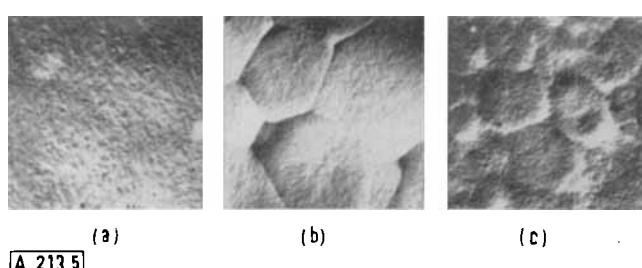
(- - - - -) Copolyamid

(—) Poly-(äthyenglykol-terephthalat)

Ordinate: Reziproker Wert der Zeit, innerhalb der die Hälfte der Gleichgewichtskristallinität erreicht wird [min⁻¹]

Abszisse: Kristallisationstemperatur [°C]

Die Ergebnisse einer dilatometrischen Untersuchung liefern natürlich nur Hinweise über den Verlauf des gesamten Kristallisationsvorganges, ohne Kernbildung und Kristallwachstum einzeln zu berücksichtigen. Elektronenmikroskopisch läßt sich nachweisen, daß bei niedrigen Temperaturen die Kernbildung, bei hohen Temperaturen hingegen das Kristallwachstum die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt.



[A 213.5]

Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Polypropylenfolien nach thermischer Vorbehandlung

a) bei 280 °C geschmolzen und rasch auf 15 °C abgekühlt
Vergrößerung 15500-fach

b) bei 280 °C geschmolzen und rasch auf 80 °C abgekühlt
Vergrößerung 5900-fach

c) bei 210 °C geschmolzen und rasch auf 15 °C abgekühlt
Vergrößerung 5900-fach

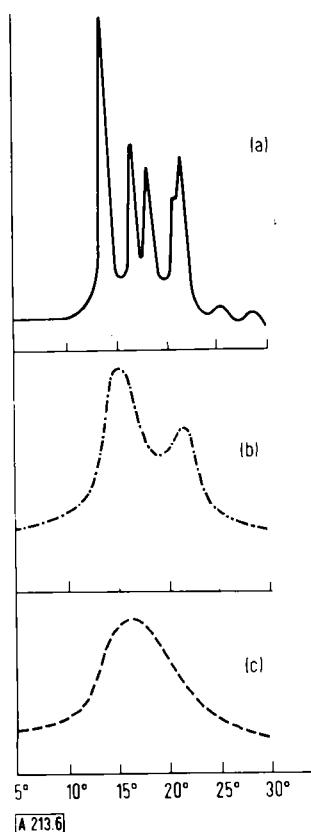
Abb. 5 zeigt drei typische elektronenmikroskopische Aufnahmen von Folien aus isotaktischem Polypropylen, die bei verschiedenen Temperaturen geschmolzen und dann rasch abgekühlt wurden. Die Aufnahmen (a) und (b) stellen dünne Polypropylenfolien dar, die bei 280 °C geschmolzen wurden. Bei dieser Temperatur verlaufen die Kurven der Abb. 2 waagerecht, so daß vollständiges

[1] L. B. Morgan, J. appl. Chem. 4, 160 (1954).

Schmelzen anzunehmen ist. Folie (a) wurde rasch auf 15 °C, Folie (b) hingegen nur auf 80 °C abgekühlt. Der Unterschied in der kristallinen Textur ist deutlich: Aufnahme (a) zeigt zahlreiche kleine Kerne, im Bild (b) hingegen sind ziemlich große Sphärolithe zu erkennen. Es ist also anzunehmen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit bei 15 °C praktisch null, um 80 °C herum jedoch schon nennenswert ist.

Aufnahme (c) zeigt eine dünne Folie, die bei 210 °C geschmolzen und rasch auf 15 °C abgekühlt wurde. Man sieht mittelgroße kristalline Aggregate, ein Zeichen dafür, daß beim Schmelzen unabgebaute Kerne übrig geblieben sind, um die herum die Kristallisation stattgefunden hat.

Die Röntgenbeugungskurve des nach dem Schmelzen rasch abgekühlten Polypropylens unterscheidet sich von der des ataktischen Polypropylens, doch läßt sich im Röntgendiagramm keine Spur von Kristallinität erkennen. Natta [2] hat diesen Zustand als eine Art smektischer ordnung bezeichnet: die Ketten liegen teilweise parallel in hexagonaler Anordnung, können aber um ihre eigene Achse rotieren und alle möglichen Positionen einnehmen. Abb. 6 zeigt die Röntgenbeugungskurven von isotaktischem Polypropylen in stabiler monokliner (a) und smektischer (b) Kristallisationsform sowie von ataktischem (c) Polypropylen. In Abb. 7 ist die Struktur des isotaktischen Polypropylens in seiner smektischen (a) und kristallinen (b) Form auf die Ebene (001) projiziert. Die smektische Form läßt sich durch Erwärmen in die stabile monokline Form umwandeln.



[2] G. Natta, M. Peraldo u. P. Corradini, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 14 (1959).

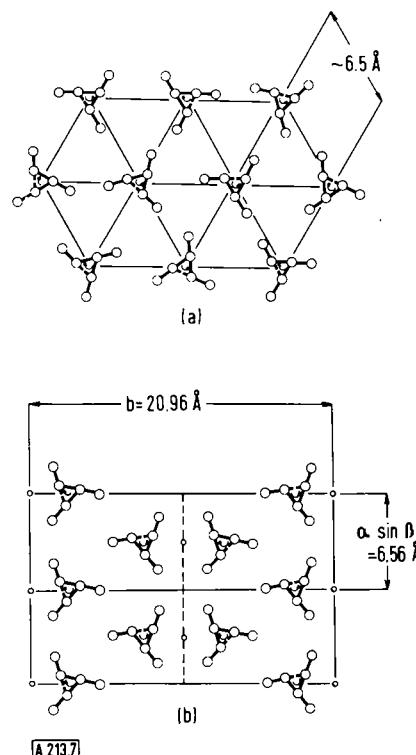
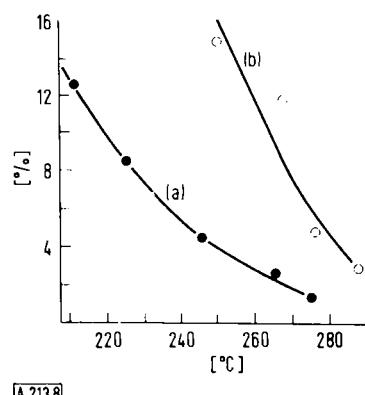


Abb. 7. Projektion der Struktur von (a) smektischem und (b) kristallinem Polypropylen auf die Ebene (001), nach [3]

2. Filme

An unverstreckten Filmen interessieren hauptsächlich Transparenz, Oberflächenglanz und Gleitvermögen. Diese Eigenschaften hängen von der kristallinen Textur der Filme ab.

Um eine hohe Transparenz zu erhalten, dürfen die Dimensionen der kristallinen Aggregate des Films nicht in der gleichen Größenordnung liegen wie die Wellenlänge des Lichtes. Nach unseren Untersuchungen mit Dilatometer und Elektronenmikroskop führt eine Erhöhung der Extrusionstemperatur und der Abkühlungsgeschwindigkeit zu einer besseren Transparenz. Abb. 8 zeigt das Verhältnis zwischen Trübung und Extrusionstemperatur bei zwei Abkühlungsgeschwindigkeiten.



Ordinate: Trübung nach ASTM D 1003 [%]
Abszisse: Extrusionstemperatur [°C]

[3] G. Natta, Makromolekulare Chem. 35, 93 (1960).

Ebenso ist der Oberflächenglanz von den Extrusions- und Abschreckbedingungen abhängig (Abb. 9).

Der Zusammenhang zwischen Gleitvermögen und kristalliner Textur geht aus Abb. 10 hervor.

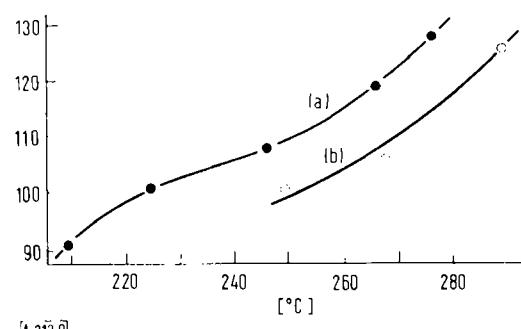


Abb. 9. Beziehung zwischen Extrusionstemperatur und Oberflächenglanz (gloss) bei (a) schneller und (b) langsamer Abkühlung.
Dicke des Filmes: 25 bis 30 μ .

Ordinate: Oberflächenglanz nach ASTM D 523/53 T [%]
Abszisse: Extrusionstemperatur [°C]

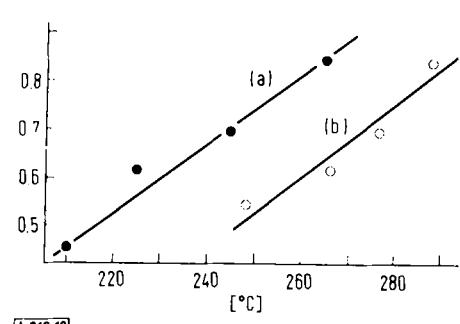


Abb. 10. Beziehung zwischen Gleitfähigkeit und Extrusionstemperatur bei (a) langsamer und (b) schneller Abkühlung. Dicke des Films: 25 bis 30 μ .

Ordinate: Reibungskoeffizient
Abszisse: Extrusionstemperatur [°C]

3. Fasern

Zum Unterschied von den Filmen muß man bei den Fasern die kristalline Textur nicht nur im Hinblick auf die Eigenschaften des fertigen Produktes sondern auch im Hinblick auf die Stufen des Herstellungsprozesses untersuchen, da die Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte von ihrer kristallinen Textur abhängt.

a) Kristalline Textur und Streckbarkeit der versponnenen Fasern

Was von der kristallinen Textur der Filme und ihrer Abhängigkeit von den Extrusions- und Abschreckbedingungen gesagt wurde, gilt auch für Fasern, doch ist hier auch die Orientierung im Spinnschacht von größter Bedeutung. Wird der Faden gleich unterhalb der Spindüse abgeschreckt, d.h. solange er noch sehr heiß ist, so wird die parallele Orientierung der Molekülketten „eingefroren“. In der Faser entsteht eine orientierte,

[*] Gemessen mit dem „Slipstester“ der Testing Machines Inc., Mineola, N.Y., USA.

smektische Textur (Abb. 11a). Ist aber die Extrusions-temperatur nicht hoch genug oder wird der Faden nicht nah genug an der Spindüse abgeschreckt, so erfolgen Orientierung und Kristallisation gleichzeitig. In diesem Fall findet man ein typisches Röntgendiagramm (Abb. 11b). Es sieht aus, als lägen zwei Diagramme übereinander, wie sie sich ergeben, wenn einmal die Achse c, das anderemal die Achse a parallel zur Extrusionsrichtung verläuft.

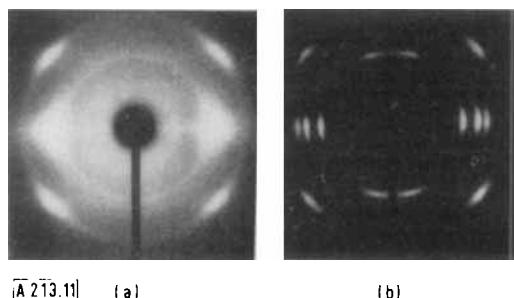


Abb. 11. Röntgenbeugungsdiagramme schmelzgesponnener Polypropylen-Fasern. Die Faserachse steht senkrecht zur Bildebene.

- a) Smektische Fasern mit starker Orientierung
- b) Kristalline Fasern mit „gekreuzter“ Orientierung

Das eigenartige Aussehen dieses Röntgendiagrammes kann entweder durch gleichzeitiges Vorhandensein von freien Kristalliten, deren Achsen a und c parallel zur Extrusionsrichtung verlaufen, oder von Kristalliten mit besonderer Symmetrie zustandekommen. Es gibt zahlreiche Theorien, die das gleiche Phänomen beim Polyäthylen zu erklären versuchen. Für die Tendenz der Achse a, sich parallel zur Faserachse zu richten, werden dynamische [4] und thermodynamische [5] Gründe angeführt. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen stimmen auch mit Kellers [6] Vermutung überein, daß zylindrische Sphärolithe vorhanden seien.

Die Orientierung der Kristallite und Ketten ändert sich mit dem Verzugsverhältnis beim Spinnen: Abb. 12a und b zeigen die Röntgendiagramme von zwei Fasern, die mit niedrigem Verzugsverhältnis gesponnen wurden und daher nur eine geringe Orientierung haben.

Je nach der kristallinen Textur der Spinnfäden erhält man verschiedene Arten gestreckter Fasern. Die Kristalle in den versponnenen Fasern mit hoher Kristalli-

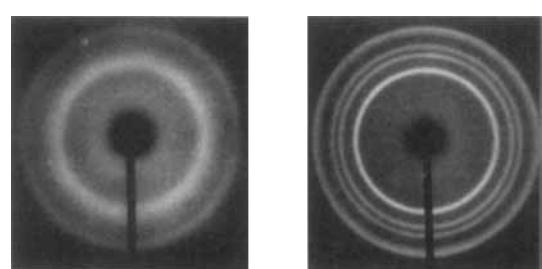


Abb. 12. Röntgenbeugungsdiagramme schmelzgesponnener Polypropylen-Fasern

- a) Smektische Fasern mit schwacher Orientierung
 - b) Kristalline Fasern mit schwacher Orientierung
- Die Faserachse steht senkrecht zur Bildebene

[4] S. L. Aggarwal, G. P. Tilley u. O. J. Sweeting, J. Polymer Sci. 1, 91 (1959).

[5] T. T. Li, R. J. Volungis u. R. S. Stein, J. Polymer Sci. 20, 199 (1956).

[6] A. Keller, Nature (London) 174, 926 (1954); J. Polymer Sci. 15, 31 (1955); A. Keller u. I. Sandemann, ibid. 15, 133 (1955).

nität verhalten sich wie Vernetzungsbrücken. Sie widersetzen sich einer perfekten Orientierung der Makromoleküle und beeinträchtigen die Fähigkeit der Fasern, sich bis zu hohen Streckverhältnissen zu deformieren.

Dagegen sind die Polymerketten in Fasern mit smektischer Struktur viel freier. Sie lassen sich daher viel stärker strecken. Außerdem lassen sich die Fasern um so besser strecken, je weniger sie orientiert sind (Abb. 13). Die Bruchfestigkeit einer Faser steht gleichfalls im direkten Verhältnis zu ihrer Orientierung. Fasern mit smektischer Struktur sind daher bruchfester als Fasern mit kristalliner Struktur (Abb. 14).

Für die Streckversuche wurde ein Laborstreckapparat benutzt. Die Geschwindigkeit der langsamen Walze betrug 1 m/min, die Luft hatte eine Temperatur von 120 °C. Die Viscositätszahl der Fasern betrug 1,15 bis 1,20 g/l. Die Kristallinität der Fasern wurde röntgenographisch mit einer Modifikation der von Natta [7] vorgeschlagenen Methode bestimmt. Den durchschnittlichen Orientierungsgrad berechneten wir nach der Formel

$$f = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Phi - 1)$$

(Φ = Winkel, den die Achse c der Kristalle oder die Achse der Molekülketten mit der Streckrichtung bildet).

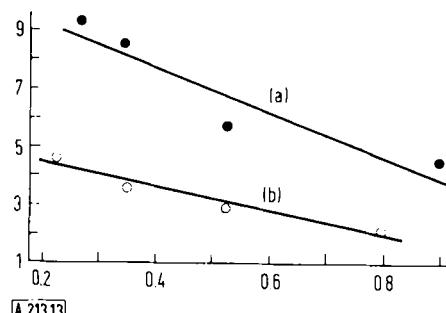


Abb. 13. Maximaler Verstreckungsgrad schmelzgesponnener Polypropylen-Fasern in Abhängigkeit von ihrer Orientierung

- a) smektische Fasern
- b) kristalline Fasern (Kristallinität 50 bis 60 %)
- Ordinate: Maximaler Verstreckungsgrad
- Abszisse: Orientierung f (siehe Text)

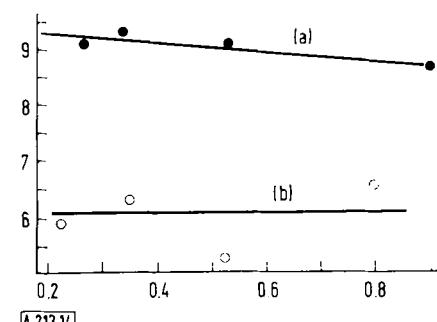


Abb. 14. Maximale Bruchfestigkeit schmelzgesponnener und gestreckter Polypropylen-Fasern in Abhängigkeit von der Orientierung vor dem Verstrecken

- a) smektische Fasern
- b) kristalline Fasern (Kristallinität 50 bis 60 %)
- Ordinate: Bruchfestigkeit [g/den]
- Abszisse: Orientierung f (siehe Text)

[7] G. Natta, P. Corradini u. M. Cesari, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 22, 11 (1957).

Bisher haben wir uns mit dem Einfluß beschäftigt, den die kristalline Textur der versponnenen Fasern auf das Strecken ausübt. Um eine gute Bruchfestigkeit zu erlangen, muß man ein hohes Streckverhältnis anwenden. Um das zu erreichen, muß die Textur der Faser nach dem Spinnen smektisch und wenig orientiert sein. Das wiederum ist nur bei genügend hoher Extrusionstemperatur und entsprechendem Abschrecken möglich.

Hat man die zum Strecken erwünschte Textur erhalten und ist die Faser gestreckt worden, so ergeben sich zwei Fragen:

1. Welche kristalline Textur muß die Faser haben, um die gewünschten Eigenschaften zu besitzen?
2. Wie kann man diese neue kristalline Textur erlangen?

b) Kristalline Textur und Eigenschaften der Faser

Fasern mit smektischer Textur haben nach dem Strecken eine niedrige Kristallinität und eine hohe Orientierung. Wärmebehandlung der gestreckten Fasern ergibt eine Kristallinität monoklinen Typs, denn die smektische Struktur geht beim Erwärmen auf genügend hohe Temperaturen in eine stabile monokline Struktur über. Der Prozentsatz an monokliner Kristallinität ist für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der fertigen Faser von größter Wichtigkeit.

Abb. 15 a und b zeigen die Bruchfestigkeit und den Elastizitätsmodul der gestreckten Fasern in Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad. Fasern ohne monokline Kristallinität haben smektische Struktur. Die Werte der Abbildungen gelten nur für Fasern mit gleicher Orientierung. Der Durchschnittswinkel zwischen der Achse c (oder der Achse der Polymerketten) und der Faserachse betrug 2,5 bis 3,0 °, die Doppelbrechung des amorphen Teils $26 \cdot 10^{-3}$ bis $28 \cdot 10^{-3}$.

Aus Abb. 16 ist der Einfluß der Kristallinität auf die Scheuerbeständigkeit der Polypropylenfasern ersichtlich. Bei dieser Prüfung werden durch Belastung gespannte Fasern gegen einen drehenden Karborundstab (Durchmesser: 1,5 mm; Geschwindigkeit: 270 U/min) gescheuert.

Abb. 17 zeigt, daß auch der Rückstand bei der Extraktion der Fasern mit siedendem Trichloräthylen von der Kristallinität abhängt.

Aus den Abbildungen 15 bis 17 geht hervor, daß wichtige Fasereigenschaften durch eine hohe Kristallinität

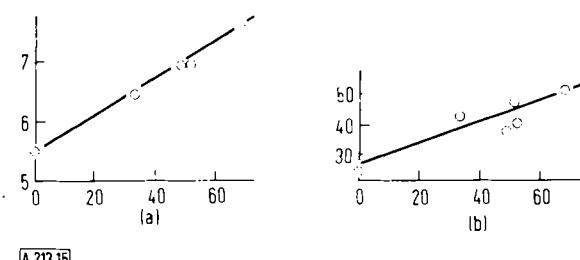


Abb. 15. Bruchfestigkeit (a) und Elastizitätsmodul (b) schmelzgesponnener und gestreckter Polypropylen-Fasern in Abhängigkeit von der Kristallinität.

- Ordinate (a): Bruchfestigkeit [g/den]
- (b): Elastizitätsmodul [g/den]
- Abszisse: Kristallinität [%]

vorteilhaft beeinflußt werden. Man ist daher bemüht, dem fertigen Erzeugnis eine monoklin-kristalline Struktur und eine möglichst hohe Kristallinität zu geben. Beim Strecken reicht aber die Aufenthaltsdauer der Faser in der erwärmten Streckzone normalerweise nicht zur Bildung einer monoklinen Textur mit hoher Kristallinität aus. Nur bei langsamem Strecken erhält man einen Faden mit hoher Kristallinität (Abb. 18).

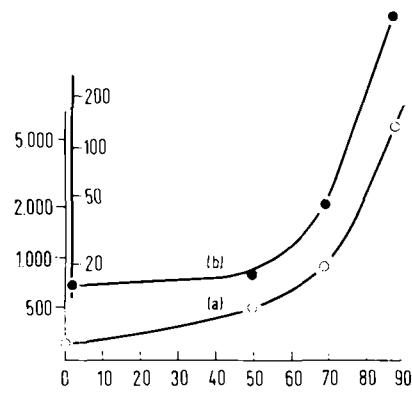


Abb. 16. Scheuerbeständigkeit schmelzgesponnener und gestreckter Polypropylen-Fasern in Abhängigkeit von der Kristallinität.
Kurve (a): Belastung/Bruchfestigkeit = 0,1
Kurve (b): Belastung/Bruchfestigkeit = 0,35
Ordinate: Zahl der Umdrehungen bis zum Bruch
Abszisse: Kristallinität [%]

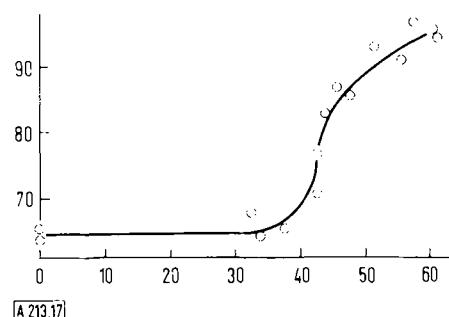


Abb. 17. In siedendem Trichloräthylen unlöslicher Rückstand in Abhängigkeit von der Kristallinität der Fasern.
Material: Schmelzgesponnene, gestreckte Polypropylen-Fasern (1,5 den/Faden). Extraktionsdauer: 2 Std.
Ordinate: unlöslicher Rückstand [%]
Abszisse: Kristallinität [%]

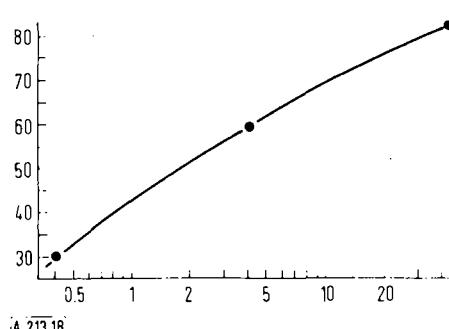


Abb. 18. Kristallinität gestreckter Fasern in Abhängigkeit von der Streckdauer. Strecktemperatur: 135 °C.
Verstreckungsverhältnis: 6:1.
Kristallinität vor dem Verstrecken: 0 %.
Ordinate: Kristallinität [%]
Abszisse: Streckdauer [sec]

c) Beeinflussung der kristallinen Textur und der Eigenschaften der Fasern durch Wärme

Damit die gestreckten Fasern eine monoklin-kristalline Struktur mit hoher Kristallinität erhalten, müssen sie mit Wärme behandelt werden. Dabei spielen die nicht kristallisierten Molekülstrecken eine wichtige Rolle. Ihre beim Erwärmen größere Beweglichkeit begünstigt entweder die Kristallisation der schon geordneten und parallel orientierten Fasern oder die Bildung gekrümmelter Formen.

Bleibt die gestreckte Faser während des Erwärmens ungespannt, so beobachtet man eine Erhöhung der Kristallinität und eine Schrumpfung, die umso stärker ist, je geringer die Kristallinität vor dem Erwärmen war. Das Röntgendiagramm zeigt, daß die Wärmebehandlung des ungespannten Fadens auf die Orientierung der Kristallite nur eine geringe Wirkung hat. Die Desorientierung des amorphen Teils hat unter diesen Bedingungen den größten Einfluß auf die Änderung der Eigenschaften der Faser. Die Orientierung des amorphen Teils einer Faser läßt sich durch eine Kombination von Röntgenuntersuchung und Doppelbrechungsmessungen ermitteln [8, 9].

Abb. 19 zeigt die Ergebnisse eines Versuchs mit einem endlosen Faden, der eine Stunde bei Spannungen zwischen 0 und 0,14 g/den auf 124 °C erwärmt wurde. Die gestrichelten Linien deuten die Eigenschaften der Faser vor der Wärmebehandlung an.

Im ungespannten Faden nimmt die Kristallinität erheblich zu (Abb. a); die Orientierung der Kristalle bleibt ungefähr die gleiche (Abb. b), während die Desorientierung der freien

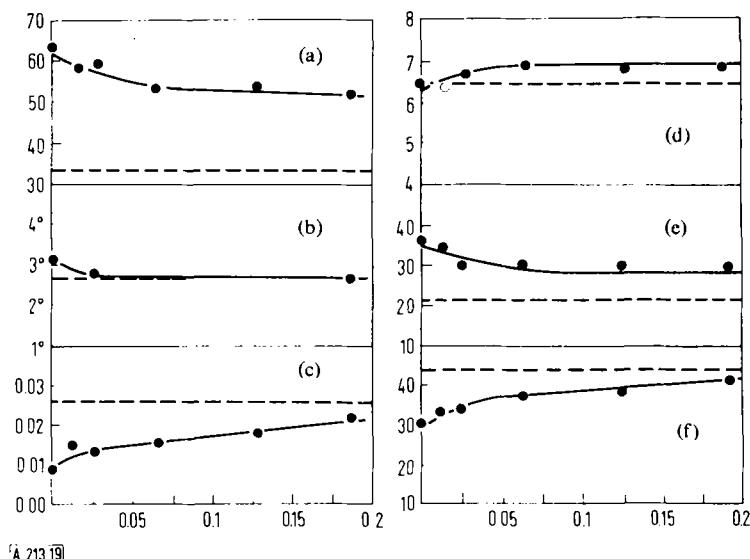


Abb. 19. Mechanische Eigenschaften schmelzgesponnener, verstreckter Polypropylen-Fasern in Abhängigkeit von der Spannung bei einstündigem Erwärmen auf 124 °C.

Ordinaten: (a) Kristallinität [%]
(b) Streuungshalbwinkel Φ
(c) Doppelbrechung des amorphen Anteils
(d) Bruchfestigkeit [g/den]
(e) Bruchdehnung [%]
(f) Elastizitätsmodul [g/den]

Abszissen: Spannung [g/den]
Gestrichelte Linien: Eigenschaften vor der Wärmebehandlung

- [8] R. S. Stein u. F. H. Norris, J. Polymer Sci. 21, 381 (1956).
[9] F. A. Bettelheim u. R. S. Stein, J. Polymer Sci. 27, 567 (1958).

Ketten hoch ist (Abb. c). Parallel dazu nimmt der Elastizitätsmodul stark ab (Abb. f) und die Bruchdehnung zu (Abb. e). Die Bruchfestigkeit (Abb. d) bleibt konstant, wahrscheinlich weil die Kristallinitätszunahme, die sie erhöhen würde, durch die Desorientierung des amorphen Anteils, die sie vermindert, aufgehoben wird.

Bei höherer Spannung erreicht die Kristallinität geringere Werte (Abb. a), doch die Orientierung der Kristallite bleibt dieselbe (Abb. b). Bruchfestigkeit (Abb. d) und Elastizitätsmodul (Abb. f) hingegen nehmen zu. Dieses Verhalten, das der Abnahme der Kristallinität zu widersprechen scheint, erklärt sich durch zunehmende Orientierung der Ketten (Abb. c),

die auch für die verminderte Bruchdehnung (Abb. c) verantwortlich ist.

Die nichtkristallinen Bereiche reagieren also am empfindlichsten auf Wärme und Spannung. Änderungen in der Orientierung dieser Bereiche wirken sich auf die mechanischen Eigenschaften aus, so daß man durch Variation der Spannung bei der Wärmebehandlung der Fasern verschiedene Kombinationen mechanischer Eigenschaften erzielen kann.

Eingegangen am 25. April 1962 [A 213]

Struktur und Eigenschaften einer neuen Polyesterfaser [*]

VON DR. E. V. MARTIN, TENNESSEE EASTMAN COMPANY, KINGSPORT, TENN. (USA)

UND DR. H. BUSCH, CHEMISCHE WERKE HÜLS A.G., MARL, KREIS RECKLINGHAUSEN

Poly-[1,4-bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan-terephthalat] kann das cis- und das trans-Isomer der Cyclohexan-Komponente enthalten. Die Abhängigkeit der Eigenschaften des Polymeren vom cis/trans-Verhältnis wird untersucht. Die Kristallgitter der Polymeren mit nur einem Isomeren in der Kette gehen bei Änderung des cis/trans-Verhältnisses kontinuierlich ineinander über. Ein eutektisches Gemisch tritt nicht auf. Gegenwärtig werden Fasern mit einem cis/trans-Verhältnis von etwa 1:2 hergestellt. Sie sind gegen Wasser nur sehr wenig empfindlich, ihre Arbeitsrückgabe ist groß.

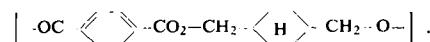
Einleitung

Während der letzten Jahre wurden bei der Tennessee Eastman Company mehrere Polyesterfasern entwickelt. Eine dieser Fasern wies eine ausgezeichnete Kombination von Eigenschaften auf, die ihre großtechnische Produktion rechtfertigte [1]. Sie wird in den USA seit Ende 1958 unter dem Namen Kodel® vertrieben. In Deutschland wird sie unter dem Namen Vestan® demnächst von der Faserwerke Hüls GmbH hergestellt.

Die neue Polyesterfaser ist das Kondensationsprodukt von Dimethylterephthalat und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan. Ihr Verhalten bei der Verarbeitung sowie beim Färben und Ausrüsten haben Martin [2], Forrester [3] und Ivey [4] diskutiert. Im folgenden wird über die Struktur dieses Hochpolymeren und der daraus folgenden Fasereigenschaften berichtet.

Struktur des Moleküls

Die Grundeinheit des Polymeren ist



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

[1] C. J. Kibler, A. Bell u. J. G. Smith (Eastman Kodak Co.), US-Pat. 2901466 (25. Okt. 1959).

[2] E. V. Martin, Modern Textiles 40, Heft 2, 43 (1959).

[3] R. C. Forrester jr., Modern Textiles 40, Heft 2, 45 (1959).

[4] W. R. Ivey jr., Modern Textiles 40, Heft 2, 48 (1959).

Dieses Grundmolekül kann in verschiedenen geometrischen Formen auftreten. Der Cyclohexanring kann in der Sesselform oder in der Wannenform vorliegen, die Substituenten in Stellung 1 und 4 können zueinander in cis- oder trans-Stellung und axial oder äquatorial in bezug auf den Ring stehen (Abb. 1 und 2).

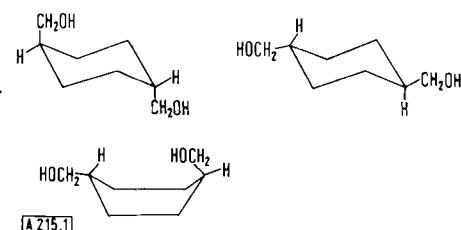


Abb. 1. Trans-Isomere des 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexans

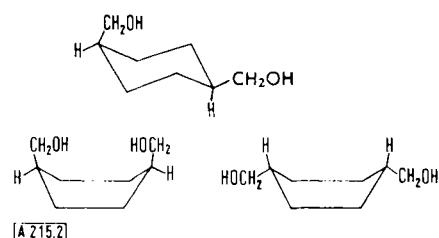


Abb. 2. Cis-Isomere des 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexans

Die cis- und trans-Isomeren des 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexans lassen sich gaschromatographisch trennen, die Analyse der verschiedenen geometrischen Formen ist dagegen schwierig und unsicher. Offenbar tritt das trans-Isomer häufiger auf als das cis-Isomer. — Nach Beckett, Pitzer und