

## Polyadditionsverbindungen und ihre praktische Anwendung

Die nachfolgenden sechs Arbeiten wurden an dem am 27. und 28. Oktober 1961 vom Schweizerischen Chemiker-Verband in Zürich veranstalteten Symposium vorgetragen. Teil I enthält sechs Aufsätze über Epoxyharze und erschien in Fasc. 3.

### II. Isocyanatderivate und einige andere Polyadditionsverbindungen

#### Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis

Von H. RINKE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

##### Summary

Commercially valuable elastomers can be obtained from diisocyanates and long-chain, non-polar glycols by the O. BAYER polyaddition process using crosslinking reactions. Soft elastomers of this series, in particular, are soluble in polar solvents, e.g. dimethyl formamide. Highly elastic threads can be produced from these solutions by means of the spinning process. Further development of these discoveries resulted in elastomers which are directly produced in polar solvents, and which have an essentially linear structure. In these elastomers the urea bridges linking the soft, long-chain glycol blocks represent the actual crosslinking principle, and this by means of interaction between neighbouring CO- and NH-groups (hydrogen bonds!).

The solutions in dimethyl formamide possess valuable viscosity properties.

The elastic properties are greatly influenced by molecular weights and the build-up system (polyester, polyether) of the «soft blocks» and also by the chemical composition of the crosslinking «hard blocks».

In another development series the elastomeric state is only reached in the forming operation (e.g. during the spinning process).

The elastic properties of these new elastomeric threads are discussed in comparison with those of natural rubber. Measurement of these properties is intricate and led to the development of more delicate measuring methods. Processing techniques for spinning (wet and dry!) call for an adaptation to the great softness of these elastomers.

Innerhalb der letzten dreißig Jahre ist die Entwicklung neuer textiler Fasern außerordentlich schnell und fortschrittlich gewesen. In erster Linie kam es aber darauf an, den von der Natur gegebenen Vorbildern – Wolle und Baumwolle – Ähnliches und wenn möglich Besseres entgegenzusetzen. Das etwas abseits liegende Gebiet der hochelastischen Gummifasern, ohne die man sich die gesamte Textilverwendung nicht vorstellen kann, blieb aber bis in die letzten Jahre ausschließlich dem Kautschuk vorbehalten.

Inzwischen ist dieses von vielen Seiten mit sehr großer Energie betriebene Spezialgebiet der Fasertechnik so interessant geworden, daß es sich lohnt, den jetzt erreichten wissenschaftlichen und technischen Stand – so weit er in dem Rahmen eines Vortrages darstellbar ist – zu betrachten.

Lassen Sie mich zuerst zum besseren Verständnis noch kurz etwas über den hochelastischen Zustand sagen. Die wichtigste Charakteristik des sogenannten gummiartigen Zustandes ist die Fähigkeit dieser Festkörper, große Deformationen erleiden zu können und nach Aufhören der auf sie wirkenden Spannung wieder in die ursprüngliche Form zurückzukehren. Diese elastischen Deformationen können etwa 1000 mal so groß sein, wie wir sie von den harten Festkörpern her kennen. Trotzdem zu diesen Formveränderungen nur relativ kleine Kräfte notwendig sind – weshalb diese Körper im allgemeinen weich sein müssen –, finden wir unter den im Verlauf der Darlegungen zu diskutierenden hochelastischen Substanzen

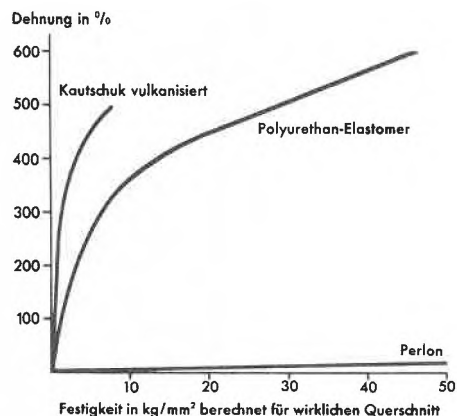


Abb. 1



weitmaschige und statistisch regelmäßige Netzwerk entspricht den anfangs erwähnten Forderungen der Kautschuktheoretiker insofern auch besser, als jetzt die hochbeweglichen Makromolekülketten – wir wollen sie «weiche Blöcke» nennen – ungestört bleiben und über nicht zu dicht beieinander liegende Fixpunkte verbunden sind.

Um Elastomere nach diesem Prinzip aufzubauen, erweist es sich als am günstigsten, in einer ersten Stufe den «weichen Block» durch Addition von 2 Mol Polyester mit etwa 3 Mol Diisocyanat herzustellen, wobei Makrodiisocyanate entstehen (Abb. 5). Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn man von Polyestern mit Mol.-Gewichten um 2000 ausgeht, um damit Makrodiisocyanate mit Mol.-Gewichten zwischen 4000 und 5000 herzustellen. Die Bildung der Elastomeren aus diesen Makrodiisocyanaten kann auf verschiedene Weise erfolgen.

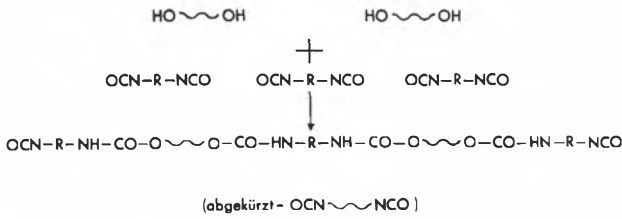


Abb. 5

Durch Zugabe von geeigneten Diaminen – im Unterschluß – entstehen aus dem Makrodiisocyanat zunächst praktisch lineare Polyharnstoffe (Abb. 6).

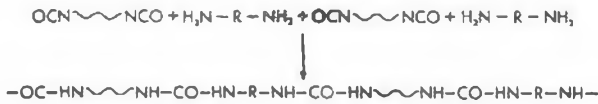


Abb. 6

Das noch unverbraucht gebliebene Makrodiisocyanat ruft nun eine Vernetzung hervor, indem es sich an die vorher gebildeten Harnstoffbindungen – die sich ebenfalls reaktiv gegenüber Isocyanatgruppen verhalten – addiert, wobei Biuret-Bindungen entstehen (Abb. 7).

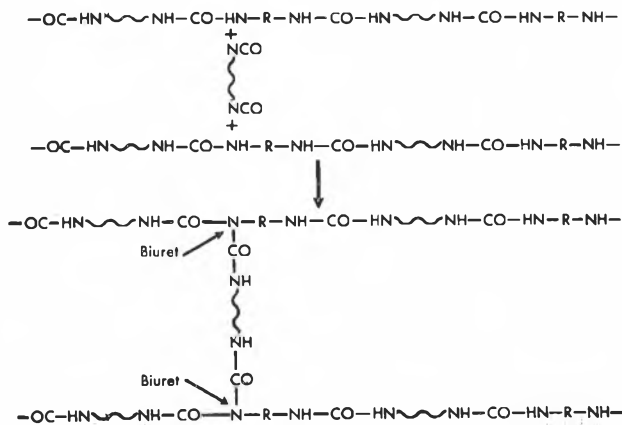
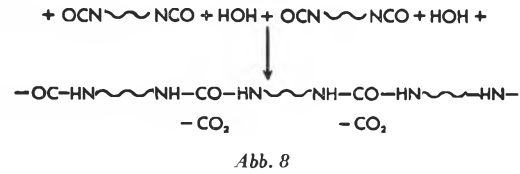


Abb. 7

Da das *kettenaufbauende* Makro-Diisocyanat das gleiche ist wie das Ketten *vernetzende*, besitzt das entstehende Netzwerk nahezu gleichmäßige Maschenweite. Tatsächlich weisen diese Elastomeren die höchsten Festigkeiten und den geringsten Abrieb auf, die bisher an kautschukelastischen Materialien gemessen worden sind.

Elastomere mit ganz ähnlichen Eigenschaften erhält man auch, wenn man ein Makrodiisocyanat statt mit Diaminen mit Wasser umsetzt (Abb. 8).



Unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht ebenfalls zuerst ein linearer Polyharnstoff, an dem mit noch unverbrauchtem Makrodiisocyanat die gleiche Vernetzungsreaktion über Biuretbindungen erfolgen kann, wie sie in dem vorherigen Beispiel geschildert wurde.

Bei einer dritten Darstellungsmöglichkeit für Elastomere wird ein Makrodiisocyanat mit kurzkettingen Di-alkoholen, z. B. Butandiol, zu hochmolekularem Polyurethan umgesetzt. Dabei soll die Glykolvmenge ebenfalls geringer sein, als zur völligen Isocyanatabsättigung erforderlich ist.

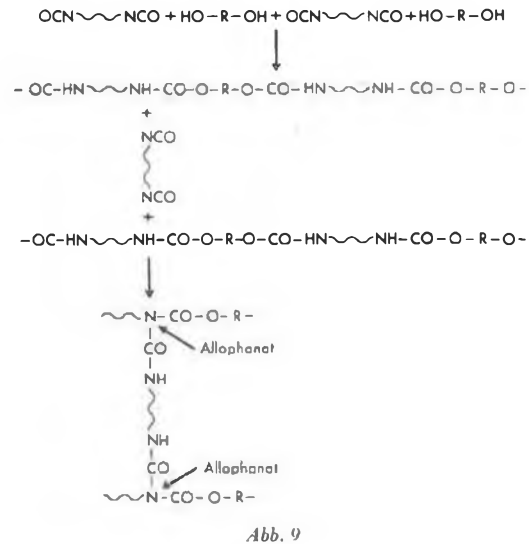


Abb. 9

Das noch unverbraucht gebliebene Makrodiisocyanat greift nun ein und vernetzt die benachbarten Polyurethanketten über Wasserstoffatome der Urethanbindungen, wobei *Allophanat*-Bindungen entstehen. Von den drei geschilderten Möglichkeiten verläuft diese Elastomerreaktion am langsamsten und läßt sich technisch am besten steuern (Vulkollan).

Durch Kombination dieser drei Verfahren, die zu Elastomeren führen können, ergeben sich weitere Mög-

lichkeiten. Berücksichtigt man außerdem noch die Variationen, die sich aus der Verwendung verschiedener Hydroxylgruppen-haltiger Polymerer (statt Polyester z. B. Polyäther oder Polythioäther) und verschiedener Diisocyanate (Abb. 10) ergeben, so erkennt man, auf welcher breiter Basis diese Elastomerarbeiten durchführbar sind und wie das Eigenschaftsbild durch geschickte Kombination in die den Verwendungszwecken am besten angepaßte Richtung verschoben werden kann.

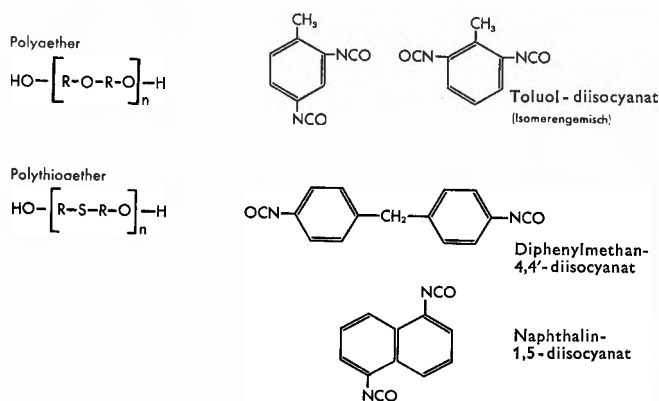


Abb. 10

Allen drei geschilderten Reaktionswegen ist gemeinsam, daß sie aus zwei Reaktionsstufen bestehen, wodurch sich gewisse Verarbeitungsverfahren von selbst ergeben. Der kettenverlängernden ersten Stufe, wobei die Masse in gewünschte Formen gegeben werden kann, folgt die kettenvernetzende Stufe durch längeres Erhitzen dieser Formkörper. Für die Herstellung von Fasern lassen sich diese Reaktionsfolgen deshalb nicht ohne weiteres verwenden, weil sie – insbesondere im Falle der Glykolverlängerung – langsam verlaufen.

Von BRENSCHEDE<sup>3</sup> wurde erstmalig beobachtet, daß sich Polyurethan-Elastomere trotz ihrer Netzstruktur in bestimmten Lösungsmitteln wie Dimethylformamid auflösen lassen. Diese Elastomeren dürfen allerdings nicht zu hart sein, mit anderen Worten: Der Grad der Vernetzung soll ein gewisses Maß nicht überschreiten. Durch Einspritzen einer solchen Elastomerlösung in ein Fällungsmittel, z. B. Wasser, wurden Fäden erhalten, deren elastische Eigenschaften mit denen der ursprünglichen Elastomeren in etwa übereinstimmen. Diese Verfahrensweise hat sich allerdings nicht einführen können, da ihre Reproduzierbarkeit zu manchen Fehlergebnissen führt. Immerhin waren die hier schon gemachten Erkenntnisse wegweisend für den Gedanken, den Aufbau von hochpolymeren Elastomeren in geeigneten Lösungsmitteln anzugehen.

Dabei wurde – insbesondere von Du Pont-Chemikern – die interessante Beobachtung gemacht, daß man zu hochelastischen Produkten gelangen kann, wenn man die vorhin schon erwähnten Makrodiisocyanate in hoch-

polaren Lösungsmitteln, zu denen Dimethylformamid gehört, nur mit so viel einer bifunktionellen – mit Isocyanaten reaktionsfähigen – Substanz umsetzt, wie dem vorhandenen Isocyanatgehalt<sup>4</sup> entspricht.

Dadurch kann im Prinzip nur eine lineare Kettenverlängerung eintreten, da für die vorhin geschilderten Vernetzungsreaktionen keine Isocyanatgruppen mehr zu Verfügung stehen.

Da bei dieser Reaktion die besten Ergebnisse erzielt werden, wenn die Verlängerung eines Makro-Diisocyanates in einem polaren Lösungsmittel bei Raumtemperatur oder wenig darüber liegenden Temperaturen erfolgt, muß diese die Verlängerung bewirkende Komponente zwei substituierbare Wasserstoffatome tragen, die sehr aktiv sind. Diese Forderung nach hoher Reaktionsfähigkeit wird in besonderem Maße von Diaminen erfüllt, die wir nun als *Verlängerer* bezeichnen wollen (Abb. 11).

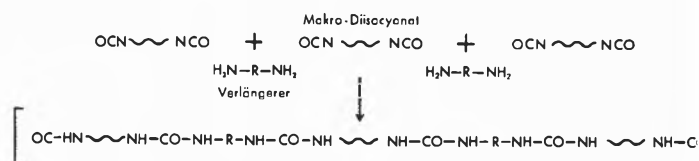


Abb. 11

Bei dieser Polyadditionsreaktion bilden sich sehr lange Polymerketten, in denen Harnstoffgruppen die Bindeglieder darstellen. Wahrscheinlich sind es gerade diese Gruppen, die für die Bildung von Elastomeren von wesentlicher Bedeutung sind; denn trotz des einfachen Formelschemas – das nur zu linearen Polymerketten führen sollte – muß man aber nach den bisherigen Erfahrungen in der Isocyanatchemie immer mit Nebenreaktionen rechnen, insbesondere wenn Harnstoffgruppen am Kettenaufbau beteiligt sind. Wir werden darauf noch zurückkommen.

Analog den Erfahrungen bei den Vulkollanen sind auch bei diesen Elastomeren Hydroxy-Polyester oder -Polyäther mit Mol.-Gewichten um 2000 am günstigsten für die Darstellung der Makrodiisocyanate. Werden kürzere Polyester oder Polyäther eingesetzt – z. B. mit Mol.-Gewichten um 1000 –, so kann über eine einfache Vorverlängerung mit einem geeigneten Diisocyanat das günstigere Mol.-Gewicht von 2000 erreicht werden, mit dem dann erst die Bildung des Makro-diisocyanates erfolgt. Für diese Vorverlängerung eignet sich das Toluoldiisocyanat, das als Isomerengemisch wahrscheinlich eine nicht unerwünschte Störung durch Herabsetzung des Schmelzpunktes innerhalb der weichen Blöcke bewirkt und damit zu Verbesserungen der elastischen Eigenschaften beitragen kann.

Zur Darstellung des Makrodiisocyanats aus solchen Bishydroxyverbindungen kann im Prinzip eine Reihe von bekannten, insbesondere aromatischen Diisocyanaten herangezogen werden. Besonders hat sich aber das

<sup>3</sup> DBP 888766 (1951), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: W. BRENSCHEDE.

<sup>4</sup> Amer. Pat. 2929804 (1955), Du Pont, Erfinder: N. STEUBER.

Diphenyl-methan-4,4'-diisocyanat als gut brauchbar erwiesen und wird auch in den meisten der jetzt schon bekanntgewordenen Elastomertypen, die sich für die Herstellung von Fäden eignen, angetroffen (Abb. 12).

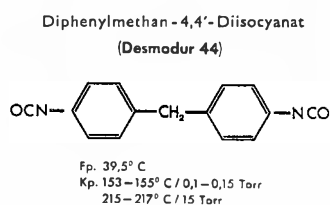


Abb. 12

Durch Einwirkung von 2 Mol Diphenyl-methan-diisocyanat auf 1 Mol entwässerten Polyester oder Polyäther bei Temperaturen um 80 bis 100°C entsteht das Makrodiisocyanat. Reaktionsdauer und Aktivität des Polyesters oder Polyäthers spielen dabei eine besondere Rolle, da die in dieser Darstellungsstufe bestehende Tendenz zur Bildung von Verzweigungen, z. B. über Allophanatbindungen, nicht außer acht gelassen werden darf und für das Ergebnis der nachfolgenden Verlängerungsreaktion von Bedeutung ist.

Um nun den hochpolymeren Endzustand zu erreichen, wird das Makrodiisocyanat in wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und die nach Bestimmung des Isocyanatgehaltes berechnete Menge eines Verlängerers zugesetzt. Wie schon erwähnt, sind für diese Reaktion Diamine, insbesondere der aliphatischen Reihe, z. B. Äthylendiamin, aber auch Hydrazin geeignet.

Da Isocyanate sehr schnell mit Aminen reagieren, verlangt diese Polyaddition besondere Vorkehrungen, insbesondere eine sehr gute und schnell erfolgende Durchmischung der beiden Komponenten. Am besten eignen sich dafür kontinuierlich arbeitende Systeme, wobei genau dosierte Mengen der Reaktionsteilnehmer bei Raumtemperatur aufeinander einwirken und die sich bildenden Hochpolymeren sofort aus der Reaktionszone entfernt werden. Die dabei erhaltenen Lösungen, die eine erhebliche Viskosität besitzen können, hinterlassen nach Entfernung des Lösungsmittels *sofort* den hochelastischen Stoff.

Man kann z. B. eine solche Lösung durch Düsen in ein Wasserbad einspinnen. Durch Entzug des Lösungsmittels entsteht – durch Koagulation – der Faden, der anschließend direkt auf Spulen aufgewickelt werden kann. Ein solcher Faden hat im nassen Zustand schon beachtliche elastische Eigenschaften, die nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels und nach Trocknung noch günstiger in Erscheinung treten.

Selbstverständlich läßt sich dieser Lösungsmittelentzug auch in dem sogenannten Trockenspinprozess realisieren, wenn man die Elastomerlösung durch eine Mehrlochdüse preßt und die austretenden Fadenstrahlen in einem senkrecht stehenden, beheizten Rohr austrock-

net. Im Gegensatz zum Naßspinnprozess läßt diese Spinnmethode wesentlich höhere Spinnengeschwindigkeiten zu.

Allerdings stellt die Herstellung und Handhabung dieser sehr weichen und hochelastischen Fäden viele neue verfahrenstechnische Probleme, die mit den bisher bekannten Spinnern nur schwer zu erfüllen sind.

Die außerordentlich hohe Klebwirkung der Fäden untereinander, die ja auch vom Kautschuk her bekannt ist, wird am besten durch einen Talkum Auftrag beseitigt. Erleichternd für den Spinnprozess wirken Füllmittel, wie Titandioxyd, von denen 3 bis 6% der Hochpolymerlösung vor dem Spinnen einverleibt werden können.

Die im Trockenspinprozess erhaltenen Fäden haben einen ähnlich hantelförmigen Querschnitt, wie man ihn auch von anderen nach der gleichen Methode gesponnenen Fäden, z. B. aus Polyacrylnitril, her kennt (Abb. 13).

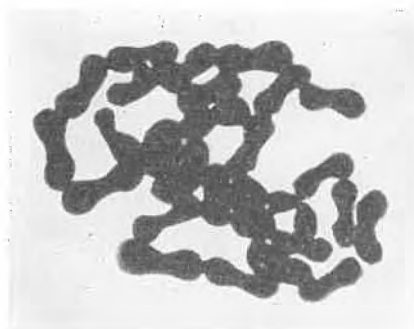


Abb. 13

Die nach einem der eben besprochenen Spinnverfahren aus Elastomerlösungen erhältlichen Fäden haben bemerkenswerte physikalische Eigenschaften, wobei insbesondere die Reißfestigkeit und die zur Ausstreckung notwendigen Spannkraften auffallen, die das Doppelte der von vulkanisiertem Kautschuk her bekannten Werte erreichen können (Abb. 14).

Diese Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften läßt die Frage berechtigt erscheinen, in welcher Weise man sich das Entstehen dieser auffälligen elastischen Eigenschaften vorzustellen hat, zumal die Her-

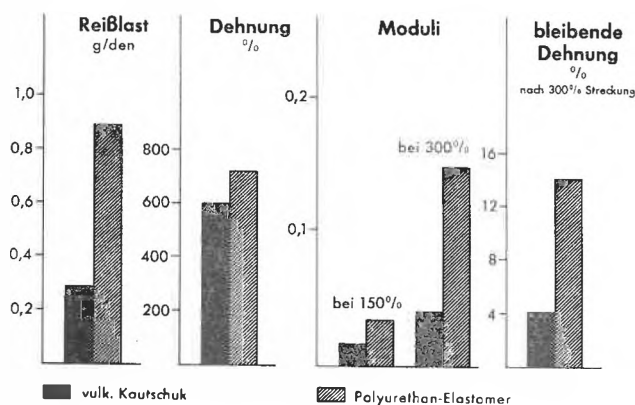


Abb. 14

stellung des Polymeren in einem Lösungsmittel und die Verformung daraus, Vernetzungsvorgänge in nennenswertem Umfange, etwa wie sie anfangs bei der Vulkollanbildung erörtert wurden, nicht zulassen.

Erinnern wir uns nun noch einmal des Formelschemas – nach dem diese Elastomerenart hauptsächlich aufgebaut sein muß – dann sind es die über Harnstoffbindungen verknüpften «weichen Blöcke» der Polyester oder Polyäther. In analoger Weise, wie die bekannten und ausgezeichneten Eigenschaften, z. B. der Polyamidfasern, in erster Linie auf die Wirkung von starken Nebenvalenz- oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CO- und NH-Gruppen benachbarter und durch Kaltstreckung hochorientierter Molekülketten zurückzuführen ist (Abb. 15), dürfte in den regelmäßig längs der Polymerenketten wiederkehrenden Harnstoffgruppen eben-

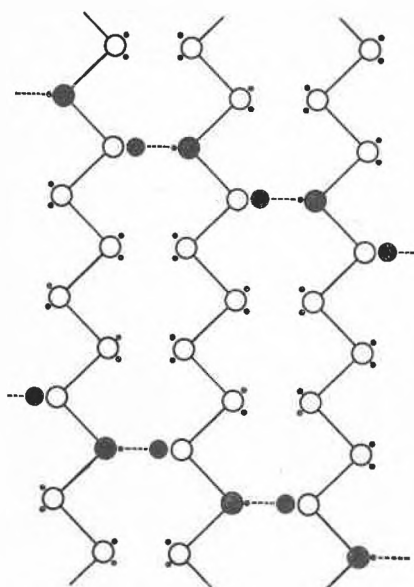


Abb. 15

falls der Ort für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu suchen sein. An die Stelle der *chemischen* Vernetzungen in den üblichen Elastomeren treten hier – zumindest teilweise – kristalline Molekülsegmente – man kann sie auch «harte Blöcke» nennen – deren starke Nebenvalenzkräfte sozusagen *physikalische* Vernetzungsstellen darstellen. Daher ist es auch möglich, diese Makropolymeren in hochpolaren Lösungsmitteln, die selbst starke Wasserstoffbindungen auszubilden vermögen, aufzulösen.

Die Wirkung dieser «harten Blöcke» erscheint auch bei der Betrachtung der Wärmefestigkeit dieser Elastomere von Bedeutung. Da mindestens 75% der Gesamtfadenmasse aus den schon bei 20 bis 50°C schmelzenden «weichen Blöcken» bestehen, sollten die «harten Blöcke» schon recht hohe Schmelzpunkte aufweisen, wenn sie den Elastomeren eine in der Praxis ausreichende Temperaturbeständigkeit – von 170 bis 200°C – verleihen sollen.

Dies läßt sich leicht zeigen, wenn man die Schmelzpunkte einiger Bis-Phenylharnstoffe vergleicht, die sozusagen die aus den Polymerenketten herausgelösten Harnstoffbrücken darstellen und die Schmelzpunkte um 250° besitzen (Abb. 16).

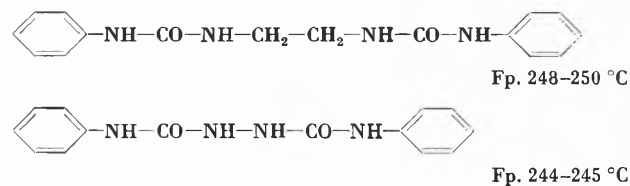


Abb. 16

Durch röntgenographische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß insbesondere solche Elastomere, bei denen Polyäther die «weichen Blöcke» bilden und die im ungedehnten Zustand praktisch keine Kristallisation zeigen, beim Ausstrecken orientiert werden, wobei sich mit streng monochromatischen Röntgenstrahlen eine pseudokristalline<sup>5</sup> Struktur nachweisen läßt (Abb. 17).

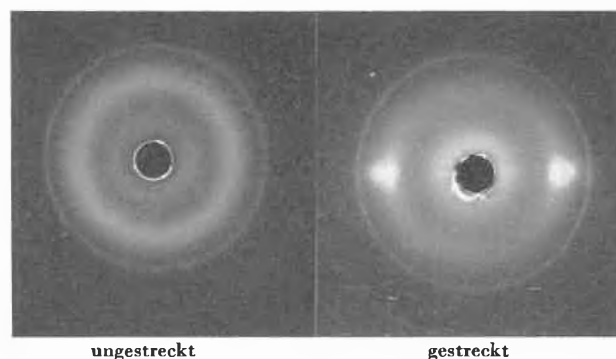


Abb. 17

In diesen pseudokristallinen Gebieten sind die Harnstoffhaltigen Kettenstücke parallelisiert und besitzen lateral, d. h. etwa senkrecht zu den Molekülketten, einen Zusammenhalt, der von ähnlicher Größenordnung sein dürfte wie im Fall vollkommen ausgebildeter Kristallgitter.

Trotz dieser einleuchtenden Erklärung für die Grundlage des elastischen Verhaltens dieser Polymeren muß man es aber – im Hinblick auf die sehr hohe Aktivität der Isocyanatgruppen – als wahrscheinlich annehmen, daß Lösungen, aus denen Elastomerefasern mit besonders wertvollen Elastizitätseigenschaften erhalten werden können, neben der mehr linearen Aufeinanderfolge der «weichen und harten Blöcke», bis zu einem gewissen Grade auch schon ein Netzwerk besitzen, das indessen nicht so stark in Erscheinung treten darf, um den Lösungscharakter im Sinne einer Gelbildung zu verändern, wodurch ein glatter Spinnvorgang erschwert oder sogar unmöglich gemacht würde.

<sup>5</sup> Privatmitteilung von H.G. KILIAN, Institut für Polymere der Universität Marburg an der Lahn.

Am einfachsten läßt sich dieser Zustand erkennen, wenn man Viskositäts-Konzentrations-Kurven verschiedener Polymerer mit ähnlichem Aufbau betrachtet (Abb. 18).

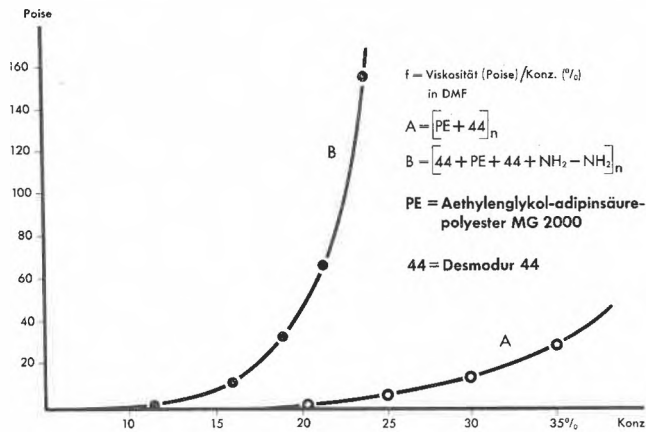


Abb. 18

Polymeres A ist ein unter sehr milden Bedingungen hergestelltes Polyurethan aus je einem Molekül Polyester und Diphenyl-methan-diisocyanat. Bei dem Polymeren B wurde ein Makrodiisocyanat aus den gleichen Substanzen mit Hydrazin in der eben besprochenen Weise in Dimethyl-formamid verlängert. Es ist sehr auffällig, daß die Viskosität von B mit steigender Konzentration sehr viel schneller anwächst, als es bei dem Polyurethan A der Fall ist. Dieser rheologische Unterschied dürfte auf gegenseitige Verfilzungen der Molekülknäuel zurückzuführen sein, die in der eben wahrscheinlich gemachten Vernetzung ihre Ursache haben.

Noch deutlicher treten diese Unterschiede in Erscheinung, wenn man das Viskositätsverhalten verdünnter Lösungen dieser Polymeren in Hexamethylphosphoramid betrachtet, wobei diese Lösungen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt waren.

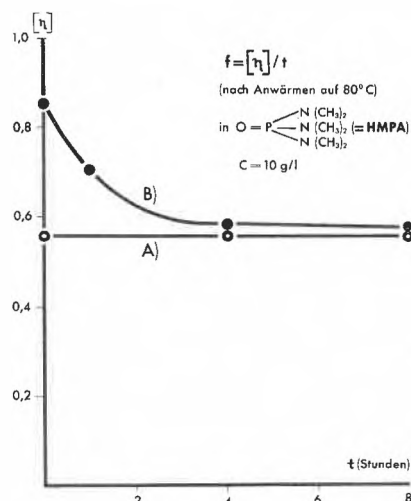


Abb. 19

Beide Polymeren A und B zeigen in 1prozentigen Lösungen, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, sehr ähnliches Viskositätsverhalten, da sich die innere Viskosität auch nach längerem Stehen nicht ändert.

Wie wir feststellen konnten, ändern sich diese Verhältnisse aber sehr deutlich, wenn diese Lösungen einige Stunden auf Temperaturen von 80 bis 100°C gehalten werden. Die innere Viskosität von A ändert sich dabei nicht oder nur sehr wenig, während die des Elastomeren B erheblich abnimmt, um nach etwa 4 Stunden einen konstanten Endwert zu erreichen (Abb. 19).

Dieses Verhalten erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß die die Hauptketten aufbauenden Urethanbindungen des praktisch linearen Polymeren durch das Lösungsmittel – wie im Falle A – nicht angegriffen werden, dagegen im Elastomer B thermisch labile Bindungen (das könnten z.B. allophanatartige Vernetzungsbrücken sein!) durch die Einwirkung des Lösungsmittels geöffnet werden. Bei Verwendung anderer Verlängerer als Hydrazin für den Aufbau des Elastomeren – z. B. mit Äthylendiamin – scheinen sich auch noch thermostabilere Vernetzungsbrücken zu bilden, die in Hexamethylphosphoramid erst bei höheren Temperaturen und in längeren Zeiten gespalten werden (Abb. 20).

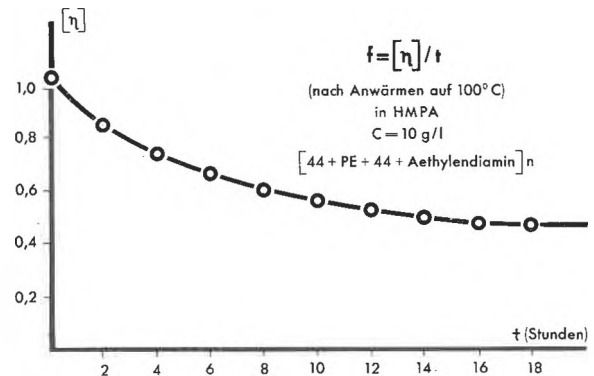


Abb. 20

Für die Erzielung optimaler Elastizitätseigenschaften dürften diese schon im Lösungszustand entstandenen Vernetzungsbrücken von besonderem Wert sein. Darüber hinaus lassen sich die elastischen Eigenschaften aber noch günstiger gestalten, wenn neben den Makrodiisocyanaten auch noch niedermolekulare Diisocyanate – wie z. B. Diphenylmethan-diisocyanat – in kleineren Mengen bei der Bildung des Elastomeren mit Diaminen zugegen sind, wobei sich zusätzliche, hochschmelzende Polyharnstoffsegmente in die Makroketten einbauen.

Es ist aber auch denkbar, daß mit bestimmten polyfunktionellen Verbindungen, die zusätzlich und erst im fertigen Faden wirksam werden, noch eine weitere Verbesserung der elastischen Eigenschaften hervorgerufen wird.

Die von der DuPont in den Handel gebrachte Elastomermfaser «Lycra» dürfte nach dem geschilderten System, d.h. in einem polaren Lösungsmittel, aus Polybutylenäther mit endständigen Hydroxylgruppen, Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und einem Diamin (wahrscheinlich Hydrazin)<sup>6</sup> aufgebaut sein. Über einige Eigenschaften dieses Fasertyps werde ich Ihnen nachher noch kurz berichten.

Ein anderer Weg für die Herstellung einer elastomeren Faser wird von der United States Rubber Corp. beschrieben. Dabei werden Makrodiisocyanate unter Formgebung, d.h. im Spinnvorgang, mit Diaminen<sup>7</sup> gehärtet. Wahrscheinlich bedient man sich aus patentrechtlichen Gründen für den Aufbau der Makrodiisocyanate der Polyester und benutzt dafür Mischpolyester aus Äthylenglykol und 1,2-Propylenglykol mit Adipinsäure, die weniger zur Kristallisation neigen und deren hervorragende Eignung beim Aufbau der Vulkollane schon seit langem bekannt ist. Auf ein Mol dieser Polyester, deren günstigste Mol.-Gewichte ähnlich wie bei den Polyäthern um 2000 liegen, läßt man zwei Moleküle Diphenylmethandiisocyanat bei Temperaturen um 100° einwirken und erhält dabei das bei Raumtemperatur zähflüssige Makrodiisocyanat. Dieses wird durch enge Düsenlöcher in wäßrige Diaminbäder gedrückt, wobei sich – infolge der großen Intensität, mit der Isocyanate und Amine miteinander zu reagieren vermögen – sofort auf der Oberfläche des Makrodiisocyanatfadens eine relativ feste Haut bildet, die es gestattet, den Faden schon nach kurzer Einwirkungsdauer auf Spulen aufzuwickeln. Diese Haut besteht aus hochpolymerem Harnstoff, wobei aber die unvermittelte Einwirkung der Diamine aus dem Fällbad erhebliche Vernetzungsreaktionen zwischen den entstandenen Harnstoffbindungen verursachen kann. Um das Innere der frisch gesponnenen Fäden, deren relativ feste Polyharnstoffhaut das weitere Eindringen von Diaminen erschwert, ebenfalls auszuhärten, läßt man auf die auf Spulen aufgewickelten Fäden längere Zeit warmes Wasser einwirken, wodurch erreicht wird, daß der noch nicht in Reaktion getretene Makrodiisocyanatanteil über die anfangs bei den Vulkollanen geschilderte Wasservernetzung – unter Abgabe von CO<sub>2</sub> – ebenfalls in Polyharnstoffe übergeführt wird.

Die elastischen Eigenschaften der auf diesem Wege erhaltenen Fäden lassen sich noch weiter steigern, wenn Makrodiisocyanate für diesen «chemischen» Spinnprozeß verwendet werden, die längere Zeit unter absolutem Wasserausschluß auf Temperaturen um 90 bis 100 °C erhitzt<sup>8</sup> wurden. Da durch Titration in solchen

Makrodiisocyanaten eine geringere Anzahl von Isocyanatgruppen gefunden wird, als auf Grund der anfänglich eingesetzten Isocyanat- und Hydroxylmengen erwartet werden kann, ist anzunehmen, daß diese Isocyanatgruppen bei Nebenreaktionen, die leicht zur Verzweigung oder sogar zur Vernetzung führen, verbraucht werden. Tatsächlich wird durch diese Modifikation des Makrodiisocyanates der Gesamtvernetzungszustand der durch Einspinnen in Diamin erhaltenen Fäden erheblich erhöht, was sich insbesondere auf die Rückstellkräfte, durch die eine gedehnte Faser wieder in den Anfangszustand gebracht wird, recht günstig auswirkt. Eine weitere Erhöhung des Gesamtvernetzungszustandes dieser Elastomerefäden kann auch durch Aushärtung mit polyfunktionellen Aminen z.B. Diäthylentriamin erreicht werden, wobei aber der Anteil dieser Polyamine im Härtingsbad nicht zu groß sein darf, da sonst die Ausdehnung und die Flexibilität der Fäden herabgesetzt werden. Die nach diesem Prinzip von der U.S. Rubber auf den Markt gebrachte Faser trägt den Namen «Vyrene».

Bei dem dritten Typ einer elastomeren Faser, die jetzt auch schon unter dem Namen «I-Faser» auf dem Markt angetroffen werden kann, wird der eigentliche Vernetzungsvorgang, der zum Elastomerefaden führt, unabhängig von der Herstellung der faserbildenden Grundsubstanz durch eine *Vulkanisation* ausgeführt.

Diese Grundsubstanz stellt ein Polyurethan dar, das durch Polyaddition von Polybutylenäthern – mit dem durchschnittlichen Mol.-Gewicht von 1000 – und einem Dialkohol, der in einer Seitenkette eine vulkanisationsfähige Doppelbindung trägt, mit Toluoldiisocyanat<sup>9</sup> erhalten wird.

Als Dialkohole, die vulkanisationsfähige Doppelbindungen besitzen, werden die beiden nachstehenden angegeben (Abb. 21).

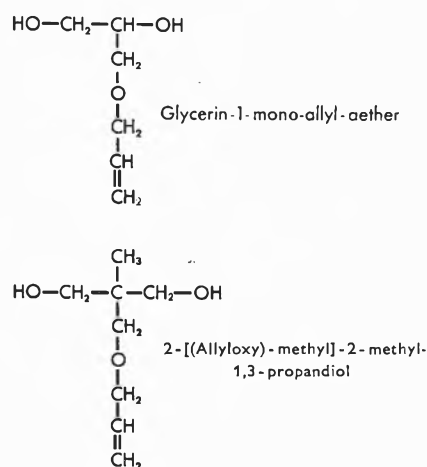


Abb. 21

<sup>6</sup> Amer. Pat. 2957852 (1955), DuPont, Erfinder: P.E. FRANKENBURG und A.H. FRAZER.

<sup>7</sup> Franz. Pat. 1185093 (1957) U.S. Rubber; Erfinder: R.C. KOHRN, D.G. SLOVIN und F.L. BLIVEN. Von E. WINDEMUTH, Farbenfabriken Bayer, wurden schon 1949 (DBP 826641) hochelastische Fäden durch Einspinnen von Polyester-Makrodiisocyanaten in wasserhaltige Piperazinbäder – unter der katalytischen Wirkung von tertiären Aminen – erhalten.

<sup>8</sup> Belg. Pat. 587060 (1960), U.S. Rubber, Erfinder: V.S. Urs.

<sup>9</sup> DAS 1109363 (1956), DuPont, Erfinder: D.B. PATTISON. Siehe auch DBP 863403 (1944), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: E. MÜLLER, O. BAYER und H.F. PIEPENBRINK.



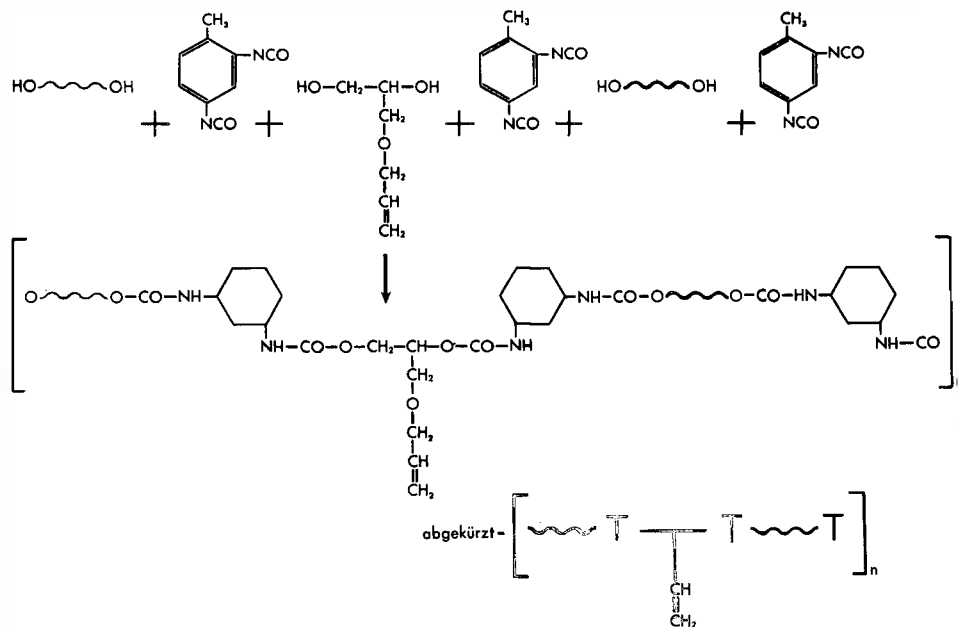


Abb. 22

Die anscheinend optimalen elastischen Eigenschaften im Endprodukt werden offenbar dann angetroffen, wenn 2 Mol des Polybutylenäthers und 1 Mol des Dialkohols mit vulkanisierbarer Doppelbindung mit genau 3 Mol Toluylendiisocyanat bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C polyaddiert werden (Abb. 22). Selbst geringe Isocyanatüberschüsse sind unerwünscht, weil durch die dann zu erwartenden Nebenreaktionen leicht Gelierung des Polyurethans eintreten kann. Das auf diesem Wege entstehende, weitgehend linear gebaute Polyurethan ist ein plasto-elastisches Material, das unter der Bezeichnung «Adipren» von der Du Pont in den Handel gebracht wird. Es erscheint von wesentlicher Bedeutung, daß dieses Zwischenprodukt mit den in der Kautschukindustrie üblichen Mitteln verarbeitet werden kann. Dazu werden dem Polyurethan auf einem Gummilwalzwerk Schwefel, Beschleuniger und die üblichen Füllmittel, wie Ruß, Talkum usw., einverleibt und diese Mischung dann in Knetwerken mit einem relativ leicht flüchtigen Lösungsmittel plastifiziert, so daß die entstehende zähflüssige Masse anschließend mit Extrudern durch Düsenlöcher gepreßt werden kann.

Die so erhaltenen Fäden werden dann zur Vulkanisation längere Zeit auf 120 bis 140°C erhitzt.

Aus der vorhin angegebenen Rezeptur für den Aufbau des Polyurethans läßt sich errechnen, daß sich in je einem Kettenstück vom durchschnittlichen Mol.-Gewicht 2700 eine Doppelbindung befinden muß, die der Vernetzung über Schwefelbrücken zugänglich ist. Durch größere Anteile des Dialkohols mit seitenständigen Doppelbindungen läßt sich die Anzahl der Vernetzungsstellen natürlich erhöhen, jedoch werden dadurch im allgemeinen härtere und weniger elastische Produkte erhalten.

Die nach diesem Vulkanisationsprozeß erhaltenen Fäden haben elastische Eigenschaften, die denen des Kautschuks recht nahe kommen, wobei insbesondere der fast doppelt so hohe Modul hervorzuheben ist. Es ist denkbar, daß die chemisch erzeugten Vernetzungsbindungen dafür in erster Linie verantwortlich sind.

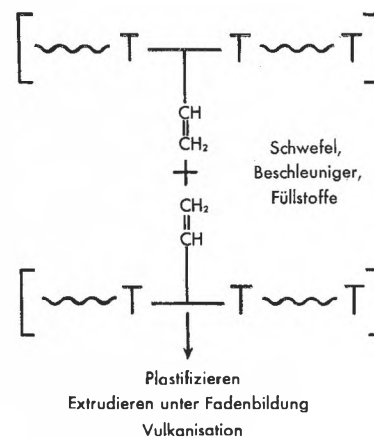


Abb. 23

Selbstverständlich lassen die eben beschriebenen Verfahren, bei denen die für eine Fadenherstellung geeigneten Elastomeren in Lösungsmitteln schon vorgebildet sind, oder die Fäden im Verlaufe mehrstufiger Verfahrenstechniken erst entstehen, die Frage berechtigt erscheinen, ob es nicht weitere Möglichkeiten gibt, bei denen z.B. durch eine Verformung über einen thermoplastischen Zustand sofort, oder auch nach kurzer thermischer Behandlung, elastische Fäden entstehen.

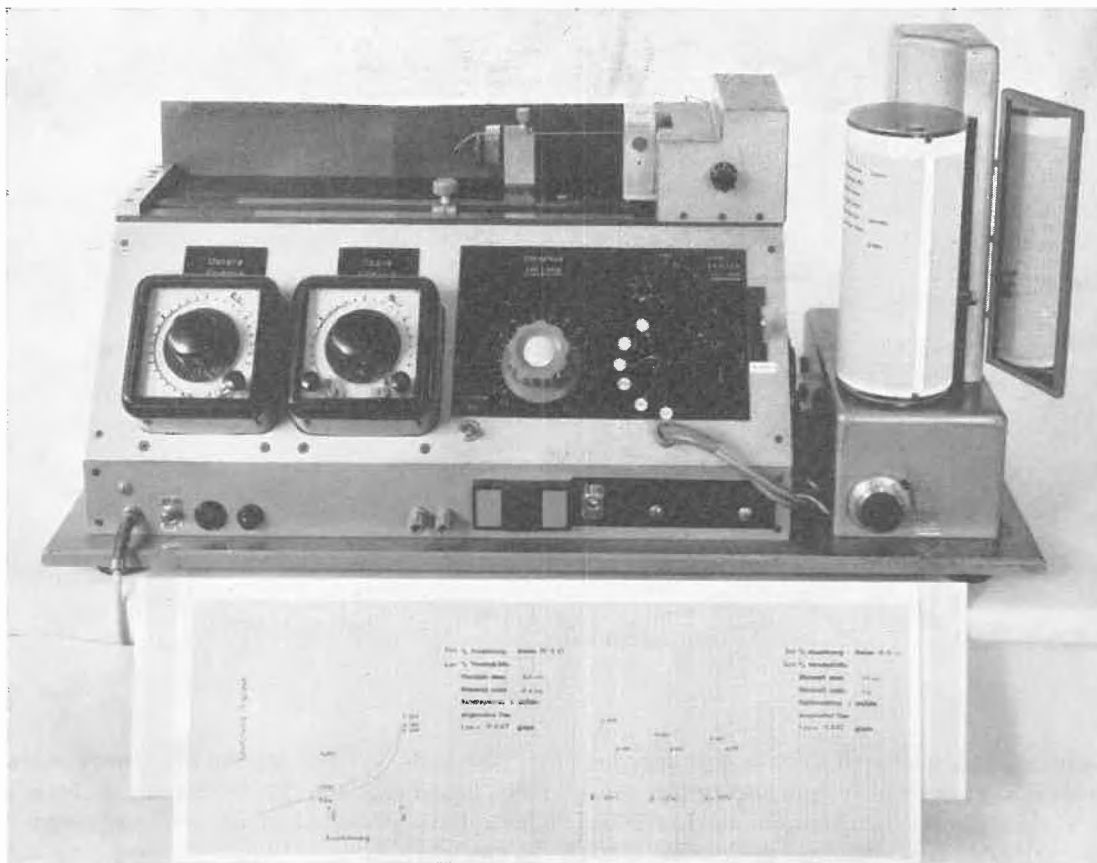


Abb. 24

Dem Gedanken einer rein thermoplastischen Verformung eines Elastomeren entspricht eine Entwicklung der Goodrich Comp., die zu praktisch unvernetzten, linearen Polyurethanen führt, wenn man Polyester, z. B. Polybutylenglykol-adipat, deren Mol.-Gewichte um 1000 liegen sollen, gemeinsam mit einer bestimmten Menge Butandiol mit der äquimolaren Menge Diphenylmethandiisocyanat umsetzt<sup>10</sup>. Es ist bemerkenswert, daß dieses Glykolverlängerte Polyurethan, das in verschiedenen Lösungsmitteln gut löslich ist und unter dem Namen «Estane VC»<sup>11</sup> (*virtually crosslinked*) im Handel ist, ohne weitere Vernetzung hochelastische Eigenschaften hat.

In den physikalischen und elastischen Eigenschaften ist dieses Polyurethan den vorher erwähnten Typen schon recht naheliegend, nachteilig wird aber der infolge der Thermoplastizität deutlich niedrigere Schmelzbereich der Endprodukte sein.

Zu erwähnen ist noch, daß von der Mobay ein lagerfähiges, thermoplastisch zu Fäden verformbares, elastomeres Polyurethan aus Polyester und Glykolen unter

dem Namen «Texin»<sup>12</sup> angeboten wird, bei dem ein geringer Überschuß von Diisocyanat in einer der Formgebung nachgeschalteten Erhitzungsperiode zu einer für das elastische Verhalten noch günstigeren Wirkung führt (Tabelle 1).

Tabelle 1

		«Estane» (Goodrich)	«Texin» (nachvernetzt) (Mobay)
Reißfestigkeit	kg/cm <sup>2</sup>	410	455–565
Dehnung	%	540	550–650
Modul bei 300 %	kg/cm <sup>2</sup>	87	125–140
Härte (Shore A.)		88	80
Spezifisches Gewicht		1,2	1,25

Die Entwicklung, Produktion und auch die Anwendung dieser hochelastischen Fasern setzen eine subtile Prüftechnik voraus, da eine ganze Reihe von Eigenschaften in ihrem richtigen Zusammenspiel für den höchsten Gebrauchswert aufeinander eingestellt werden sollten. Da geringfügige Verbesserungen gewisser Eigenschaften häufig recht erhebliche und negativ zu bewertende Veränderungen anderer hervorrufen, ist die gewissenhafte Erfassung der einzelnen, den elastischen Zustand beeinflussenden Komponenten von großer Be-

<sup>10</sup> DAS 1106959 (1958), B.F.GOODRICH. Siehe auch DBP 831772 (1949), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: E.MÜLLER, H.F.PIEPENBRINK, F.SCHMIDT und E.WEINBRENNER.

<sup>11</sup> C.S.SCHOLLENBERGER, H.SCOTT und G.R.MOORE, *Rubber World*, Januar 1958, S. 549.

<sup>12</sup> *Modern Plastics*, März 1961, S. 88.

deutung. Neben der üblichen Erfassung der textilen Eigenschaften – wie Fadenfeinheit, Reißfestigkeit beim Bruch oder Bestimmung der Dehnung – ist die Ermittlung der Dehnfähigkeit und der dazu notwendigen Spannkraft sowie das Verhalten der Fasern nach gänzlicher oder teilweiser Aufhebung der die Ausdehnung bewirkenden Kräfte, insbesondere unter Berücksichtigung der Zeiträume, in denen elastische Vorgänge ablaufen, für eine zuverlässige Beurteilung unerlässlich.

Zur schnellen und wenig zeitraubenden Erfassung elastischer Eigenschaften von Fäden in den Werkstätten der Farbenfabriken Bayer<sup>13</sup> ein Gerät gebaut worden (Abb. 24), das gestattet, automatisch Fadenspannungswerte in Abhängigkeit von der Dehnung, der Dehnungsgeschwindigkeit bei Be- und Entlastung sowie in Abhängigkeit von dazwischen geschalteten Standzeiten zu messen und diese Messungen beliebig zu wiederholen. Die durch eine Schreibvorrichtung registrierten Vorgänge werden sofort in Gramm/denier dargestellt, da durch ein elektrisches Schaltsystem die jeweils verschiedenen Fadendurchmesser kompensiert werden. Gleichzeitig erfaßt das Gerät den als bleibende Dehnung zu bezeichnenden Anteil der Gesamtdéhnung, der nach vollständiger Entlastung der Faser noch bestehen bleibt und sich erst nach mehr oder weniger langen Zeiträumen verkleinert oder auch fast ganz verschwinden kann.

Mit dieser Apparatur wurde z. B. die amerikanische «Lycra»-Faser verschieden stark gedehnt und sofort wieder entlastet und die dazu benötigten Spannungen in Diagrammen aufgezeichnet (Abb. 25).

Nach dem ersten Belastungs- und Entlastungszyklus wurde der Vorgang wiederholt und dabei jedesmal festgestellt, daß sich die Belastungskurve des ersten Zyklus nicht wiederholt, sondern wesentlich tiefer verläuft und sich dann bei wiederholten Belastungen nur noch wenig ändert. Wahrscheinlich wird die durch den Spinnprozeß

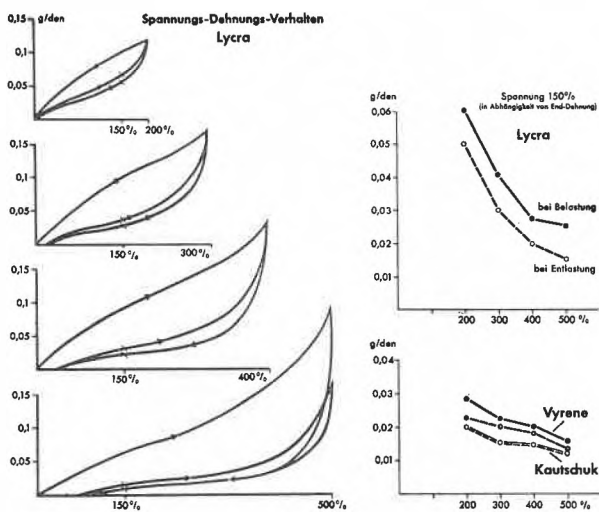


Abb. 25

<sup>13</sup> Das Gerät wurde von Ing. R. JUFFA, Farbenfabriken Bayer, konstruiert.

erzeugte Struktur des Systems durch das erstmalige Ausstrecken gewissermaßen zu einer Neuordnung formiert, wodurch die zur erneuten Ausstreckung notwendige Spannung verringert wird.

Entnimmt man z. B. den für die verschieden starken Ausdehnungen erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Kurven die Spannungswerte, die jeweils zur Ausdehnung auf 150% benötigt werden, und stellt diese in Abhängigkeit von der Gesamtausdehnung dar, so erhält man Diagramme, die für die verschiedenen Elastomersysteme sehr charakteristische Unterschiede besitzen. Im Vergleich zum Kautschuk, der zwar wesentlich niedrigere 150%-Moduli aufweist (die sich aber in Abhängigkeit von steigendem Ausdehnungsgrad nur langsam verringern), zeigt «Lycra» ein anderes Verhalten. «Vyrene» ähnelt bei dieser Prüfung dem Kautschuk stärker.

Mit einem ähnlich konstruierten Apparat konnten weitere Erkenntnisse gesammelt werden, die gleichzeitig auch die elastischen Unterschiede verschiedener Fasertypen erkennen lassen (Abb. 26).

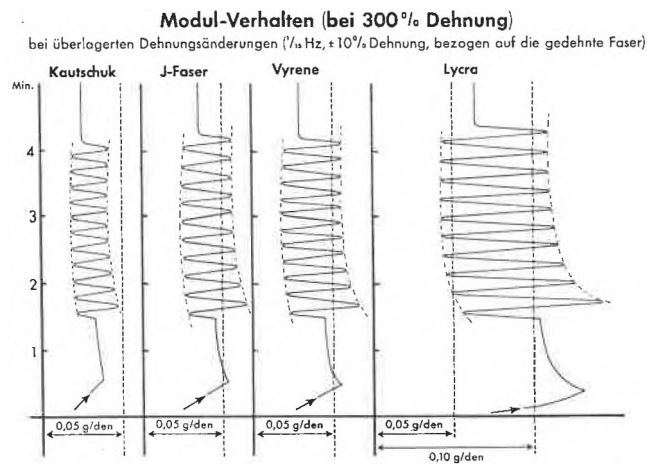


Abb. 26

In den Diagrammen wurden Kautschuk-, «I-Faser», «Vyrene»- und «Lycra»-Fäden mit einer Dehnungsgeschwindigkeit von 400%/min auf 300% ausgedehnt und anschließend eine weitere Ausdehnung-Entdehnung um  $\pm 10\%$  der ausgedreckten Länge mit der Frequenz 1/15 Hz überlagert. Hierbei zeigen «I-Faser» und «Vyrene» ein ähnliches Verhalten wie der Kautschuk, während der «Lycra»-Faden mit seinem wesentlich höheren Modul stärkeren Änderungen unterliegt; wahrscheinlich hängen diese Unterschiede mit dem jeweiligen Vernetzungsgrad des Fadens zusammen.

Weitere interessante Einblicke in das elastische System gewähren auch Bestimmungen der Moduli in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 27). Hierbei erweisen sich Fäden, deren «weiche Blöcke» aus Polyäthern gebildet werden – wie bei der «Lycra» – im allgemeinen als günstiger, da sich die Moduli – z. B. bei Ausdehnung auf 100% – nur unwesentlich bei verschiedenen Temperaturen ändern, während diese elastischen Eigenschaften

bei polyesterhaltigen Fäden des «Vyrene»-Typs bei niedrigen Beanspruchungen stärker einfrieren.

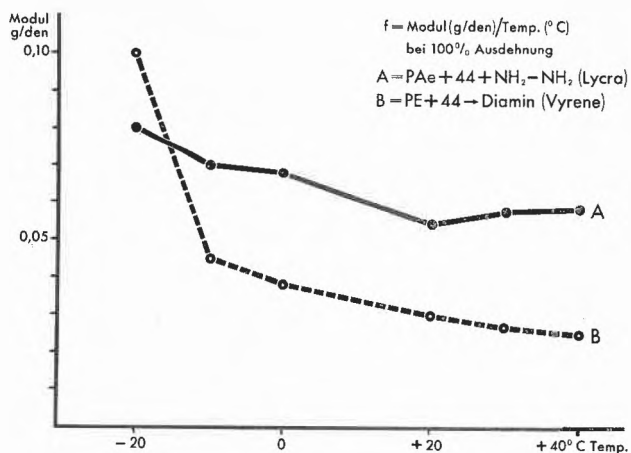


Abb. 27

Wir benutzten zur Bestimmung dieser Moduli ein im Handel erhältliches elektronisches Meßsystem<sup>14</sup> (Abb. 28), dessen Meßkopf (M) sowie die an einer Zahnstange befestigte Fadenklemme (K) in einem isolierten Gehäuse mit temperierter Luft auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Der eingespannte Elastomerfaden wurde auf 100% ausgedehnt und die sich unter der Temperatureinwirkung einstellende Fadenspannung ermittelt (Abb. 29). Beläßt man den Faden nun unter dieser Dehnung eine gewisse Zeit, z. B. eine Minute, so kann man eine Abnahme der Fadenspannung feststellen, deren Ausmaß in Abhängigkeit von der Temperatur ebenfalls eine charakteristische Größe darstellt. Bei der Polyesterhaltigen «Vyrene» ist dieser Spannungsabfall etwa 2 bis 3 mal

<sup>14</sup> Tensotron 60 der Firma K. Honigmann, Wuppertal.

größer als bei der zum Vergleich herangezogenen «Lycra», was ebenfalls mit der stärkeren Einfriertendenz des für die «Vyrene» benutzten Polyestertyps zusammenhängen dürfte.

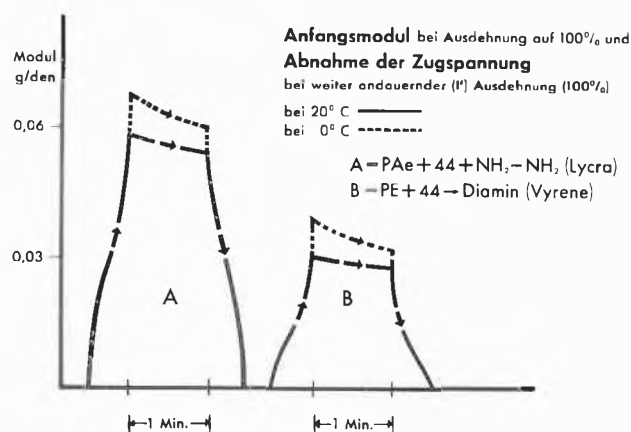


Abb. 29

Auch das Verhalten des Elastomerfadens nach länger dauernden Belastungen ist charakteristisch, da die «chemisch» gesponnene «Vyrene»-Faser schneller und in wesentlich höherem Ausmaß in die Nähe ihrer ursprünglichen Länge zurückkehrt, als es bei der «Lycra» der Fall ist. Dieses Verhalten könnte – in Analogie zu vorher schon genannten Untersuchungsergebnissen – ebenfalls mit einer stärkeren Vernetzung der «Vyrene» zusammenhängen.

Ich glaube, daß diese Gegenüberstellung verschiedener Meßtechniken schon erkennen läßt, in welchem hohem Ausmaß eine ausgedehnte Prüftechnik an der Entwicklung dieser Elastomerfäden beteiligt sein muß, um dem Chemiker im Laboratorium genügend konkrete Hinweise für seine weiteren Entscheidungen zu vermitteln.

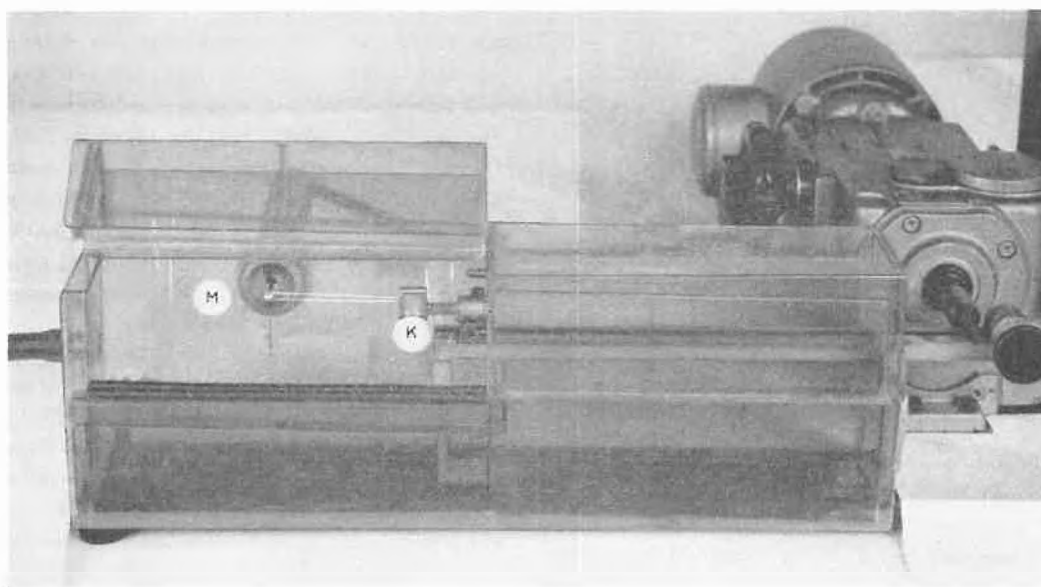


Abb. 28

Lassen Sie mich zum Schluß noch etwas über die Eigenschaften der besprochenen Fasertypen berichten. Es ist verständlich, daß bei den verschiedenen hochelastischen Fäden etwas voneinander abweichende Eigenschaftsbilder in Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien und von dem Vernetzungsprinzip entstehen werden. Die Reißfestigkeitswerte der Polyäther- und Polyester-Fäden liegen im Durchschnitt zwischen 0,5 bis 0,8 g/den (d. h. 600 bis 900 kg/cm<sup>2</sup> beim Bruch; Kautschukfäden etwa 300 kg/cm<sup>2</sup>), bei Dehnungen zwischen 600 bis 700%. Zur Ausdehnung erfordern diese Fäden zwei- bis vierfach höhere Kräfte als bei Kautschuk, was den Vorteil hat, daß schon relativ dünne Fäden die Spannkraft aufweisen, die erst bei deutlich dickeren Kautschukfäden – bei gleicher Dehnung – gefunden werden. Das elastische Erholungsvermögen ist im allgemeinen gut, ist aber bei Kautschukfäden immer noch etwas besser. In der Widerstandsfähigkeit gegen hydrolytische Agenzien, z. B. bei zu intensiv durchgeführten Waschprozessen, bestehen merkbare Unterschiede zwischen den einzelnen Fasertypen, da polyesterhaltige Elastomere diesem Angriff weniger gut widerstehen.

Die Veränderung, die die synthetischen Elastomere im Sonnenlicht erleiden können, sind in erster Linie auf die Empfindlichkeit der Methylengruppe im Diphenylmethan-diisocyanat zurückzuführen, was sich in stärkerer Verfärbung und in zum Teil erheblicher Festigkeitsabnahme zu erkennen geben kann. Durch Verwendung von geeigneten Lichtschutzmitteln, die schon den Spinnlösungen zugegeben werden, lassen sich aber die zerstörenden Ultraviolettanteile des Lichtes im Bereich zwischen 3500 und 4000 Å derart absorbieren, daß die Lichtbeständigkeit erheblich ansteigt. Bei Alterungsversuchen, besonders im Sauerstoffalterungstest, erweisen sich alle Polyurethan-Elastomere als erstaunlich widerstandsfähig.

Zu diesen teilweise recht erfreulich erscheinenden Eigenschaften der neuen Polyurethanfasern gesellen sich noch eine Reihe von Vorteilen, die von Produzenten wie

auch Verbrauchern als sehr angenehm empfunden werden. Das betrifft insbesondere die Fadenfeinheit, die mit Hilfe der neuen Spinnmethoden sehr weit herabgesetzt werden konnte in Titergebiete, die mit der bisherigen Technologie der Kautschukfadenherstellung nicht zugänglich waren und auch für Gummifäden, im Hinblick auf deren niedrige Moduli, nur wenig Bedeutung gehabt haben würden. Da diese Fäden, die in ihrem äußeren Erscheinungsbild den bekannten vollsynthetischen Fasern schon recht nahe sind, sich durch viele Farbstoffe leicht anfärben lassen, besteht die Möglichkeit, sie gemeinsam mit den anderen Faseranteilen des fertigen Gewebes in einem Prozeß zu färben. Dadurch entfällt auch das unangenehme «Hervorlugen» beim Ausdehnen von gefärbten Geweben oder Gewirken z. B. Badeanzügen, die in ihrem Inneren ungefärbte Gummifäden enthalten. Die Anfärbarkeit sowie auch die sehr gute Abriebfestigkeit und die Beständigkeit gegenüber Schweiß und kosmetischen Ölen der Polyurethanfäden erlauben ferner, diese Fäden – im Gegensatz zu Kautschuk – in nicht umsponnenem Zustand in Geweben direkt zu verarbeiten.

Dem Verarbeiter für Textilfasern ist mit den neuartigen elastischen Fäden ein Material in die Hand gegeben worden, das für ihn und die bisher geübte Verarbeitungstechnik noch Neuland darstellt. Man wird aus diesen Materialien nicht nur elastische und neuartige modische Artikel herstellen können, sondern es erscheint auch möglich, daß durch Mischen der konventionellen Textilfasern mit diesen elastischen Fasern Effekte zu erzielen sind, durch die insbesondere die Knitterfestigkeit oder die Elastizität von Geweben verbessert werden.

Diese Polyurethanfäden tragen noch unausgeschöpfte Möglichkeiten zur Entwicklung ganz neuer Gewebestile in sich, wenn man seitens der Verarbeiter die Vorteile dieser synthetischen hochelastischen Fäden zu nutzen versteht. Infolge der sehr großen Variationsbreite in den Ausgangsmaterialien und Herstellungsprozessen lassen sich in Zukunft noch interessante Weiterentwicklungen erwarten.