

Polyurethane als Grundlage für elastomere Fasern*

Von H. RINKE

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Prof. Dr. Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Polyurethanes as a basis for elastomeric fibres. Polyurethanes suitable for highly elastic threads consist of hard and soft segments linked by urethane bonds. The structural principle and the reactions leading to the synthesis of such polymers as well as the extrusion to threads are discussed. The specific property of these DMF-soluble polymers—of forming network-like, crystalline structures on elongation, without any actual covalent sites of crosslinking—is emphasized, and also the changes of the elastic properties achievable by variations in the soft and hard segments.

* Vorgetragen am 4. Symposium über makromolekulare Stoffe, 7./8. September 1967, Brunnen (Schweiz).

Seit der Erfindung der großen Typen synthetischer Fäden aus Polyamiden, Polyestern und Polyacrylen am Ende der dreißiger Jahre durch W. H. CAROTHERS, P. SCHLACK, J. R. WHINFIELD und H. REIN ist in der Welt eine riesige Erzeugung für diese Synthetics aufgebaut worden. Ihre Gesamtmenge erreichte 1966 2250 000 Tonnen.

Neben dieser imposanten – 91% der Gesamtmenge der Synthetics umfassenden – Menge wurden noch etwa 220 000 Tonnen andere synthetische Fäden auf der Basis des Polyvinylchlorids, des Polyvinylalkohols und vor allem der Polyolefine (Polyäthylen und Polypropylen) hergestellt. In diese Gruppe synthetischer Fäden gehören

auch die in den letzten Jahren als wertvolle Ergänzung des vielgestaltigen Fadenangebotes entwickelten Polyurethan-Elastomerväden, über die wir hier Näheres erfahren wollen.

Wenn auch exakte Kenntnisse über die Weltproduktion dieser Elastomerväden nicht vorhanden sind, so kann man aber abschätzen, daß der Wert der im Augenblick erzeugten Polyurethan-Elastomerväden mehr als ein Drittel des Wertes aller unter der Bezeichnung «andere» synthetische Fäden genannten Fäden ausmacht, was als Kriterium für die Bedeutung dieser Fadengattung in textiltechnischer wie auch wirtschaftlicher Beziehung dienen soll.

Bis vor wenigen Jahren waren für hochelastische Fäden Kautschuk oder entsprechende Dien-Polymerisate unangefochtene Rohstoffe. Infolge der geringen Alterungsbeständigkeit, der niedrigen Scheuer- und Abriebfestigkeit und der noch relativ dicken Einzelfäden konnten aber Gummifäden im wesentlichen nur für solche Gewebe eingesetzt werden, die eine hohe Kompressionskraft besitzen und dadurch einen hautengen Sitz ermöglichen, wie er z. B. von Niederwaren bekannt ist. Man bezeichnet dieses Verhalten mit dem Terminus technicus «power stretch».

Der sich immer stärker äußernde Wunsch nach praktischer und bequemer Kleidung mit einem gewissen elastischen Charakter, dem sogenannten «Comfort-Stretch», regte eine intensive Bearbeitung des Problems der Herstellung von elastischen Fäden und Geweben auf vollsynthetischer Basis an.

Die Entwicklung hochelastischer, segmentierter Elastomerväden auf Polyurethanbasis – im amerikanischen Sprachraum als «Spandex»-Fäden bezeichnet – bewirkte aufgrund deren ungewöhnlichen Kombination vorzüglicher Eigenschaften eine außerordentliche Belebung der Produktion von Textilien mit elastischem Charakter. Durch ihre hohe Festigkeit, Elastizität und Alterungsbeständigkeit konnten die Polyurethan-Elastomerväden nicht nur in die klassischen Reservate der Gummifäden, z. B. das Gebiet der Niederwaren, eindringen, sondern haben in Form feintitriger Fäden besonderes Interesse zur Herstellung von Textilien mit «Comfort-Stretch» gefunden.

Diese Fäden besitzen neben großer Festigkeit hohe elastische Rückstellkräfte – wenn man sie ausdehnt –, verbunden mit ausgezeichneter elastischer Erholung, vor allem bei Dauerbeanspruchung durch Wechseldehnungen. Sie sind ferner beständig gegen die meisten Lösungsmittel und Öle, weitgehend unempfindlich gegen Sauerstoff und – was sehr wichtig ist – mit einer Reihe von Farbstoffen leicht anfärbbar.

Im folgenden werden die chemischen Grundlagen zur Herstellung von Polyurethanen besprochen, die infolge ihres eigenartigen Aufbaus hochelastische Eigenschaften besitzen.

Mit dem von O. BAYER und seinen Mitarbeitern in den enddreißiger Jahren entwickelten Diisocyanat-Polyad-

ditions-Verfahren¹ läßt sich der Aufbau von Elastomeren, die – aus Gründen, die wir im Verlauf dieses Referates eingehender besprechen wollen – eine segmentierte Struktur besitzen sollen, in wirklich gezielter Weise durchführen. Daher wird dieses Verfahren für die Synthese von Polyurethan-Elastomer-Fäden ganz generell verwendet², vor allem auch deshalb, weil die rein additiv verlaufende Polyurethanreaktion hinsichtlich der Wahl der Ausgangsmaterialien wie auch der Abwandlung der Verfahrensschritte überaus variationsfähig ist.

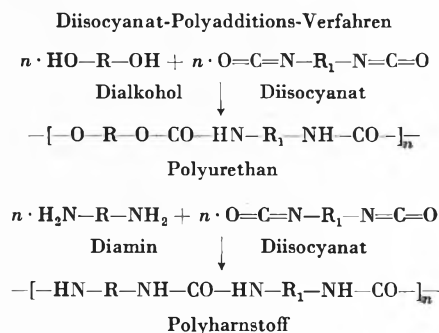


Abb. 1

Grundprinzip des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens ist die Addition von Diisocyanaten an bifunktionelle Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, zu denen z. B. Dialkohole oder Diamine gehören. Das Endergebnis dieser Addition sind hochmolekulare *Polyurethane* oder *Polyharnstoffe*.

So entsteht bekanntlich aus Hexan-1,6-diisocyanat und 1,4-Butandiol ein lineares, hochkristallines Polyurethan mit polyamidähnlichen Eigenschaften, z. B. der irreversiblen Ausstreckbarkeit um mehrere hundert Prozent, das wegen seiner hohen Biegesteifigkeit als Borstenmaterial technische Verwendung findet.

Ersetzt man dagegen bei der Polyadditionsreaktion einen großen Anteil des kurzkettigen Butandiols durch *langkettige*, niedrigschmelzende und wenig zur Kristallisation neigende Dihydroxylverbindungen, so wird das kristalline, starre Gefüge des eben geschilderten Polyurethans durch die amorphen höhermolekularen Dihydroxylverbindungen, die wie weiche Einlagerungen wirken, so weit aufgelockert, daß sich solche linear gebaute Polyurethane – infolge der nun segmentierten, blockkopolymerartigen Struktur mit aufeinanderfolgenden «weichen» und «harten» Anteilen – um mehrere hundert Prozent ausdehnen lassen, wenn auch die elastischen Eigenschaften in diesem Falle noch unbefriedigend sind.

Als langkettige Bishydroxylverbindungen, deren günstige Molekulargewichte zwischen 1000 und 4000 liegen, eignen sich z. B. *Polyester*, die durch thermische Konden-

¹ O. BAYER, *Angew. Chem.* 1948, 257–72.

² H. RINKE, *Chimia* 1962, 93–105; *Angew. Chem.* 1962, 612–7; H. OERTEL, *Melliand Textilber.* 1965, 51–9.

sation von Dicarbonsäuren mit einem geringen Überschuß von Dialkoholen oder auch durch eine Polymerisationsreaktion aus Lactonen hergestellt werden können. Aber auch *Polyäther*, die durch ringöffnende Polymerisation von Epoxyden oder zyklischen Äthern, wie Tetrahydrofuran, entstehen, sind hervorragend geeignet. Typische Beispiele sind Polyester aus Adipinsäure und Äthylenglykol oder auch Mischungen anderer Glykole, wie 1,4-Butandiol, Neopentylglykol oder 1,6-Hexandiol und Polyäther, wie der aus Polytetramethylenätherdiol.

Die Synthese qualitativ wertvoller Polyurethan-Elastomerer wird in mehreren Stufen durchgeführt, wobei der erste Schritt der Vorbereitung zur Verknüpfung der langen Polyäther oder Polyester – kurz Makroglykole genannt – über Urethangruppen an harte Segmente dient.

Zu diesem Zweck wird das Makroglykol, das in Abb. 2 symbolisch als Schlangenlinie zwischen den endständigen

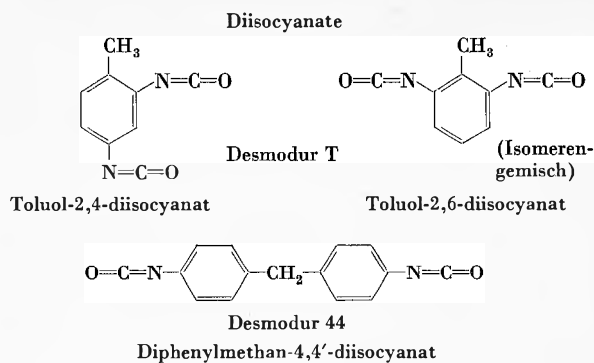


Abb. 3

Läßt man z. B. 1 Molekül Makroglykol mit 2 Molekülen eines aromatischen Diisocyanates reagieren, so lagert sich statistisch im Mittel je ein Diisocyanat an eine der OH-Endgruppen an (Abb. 4 oben).

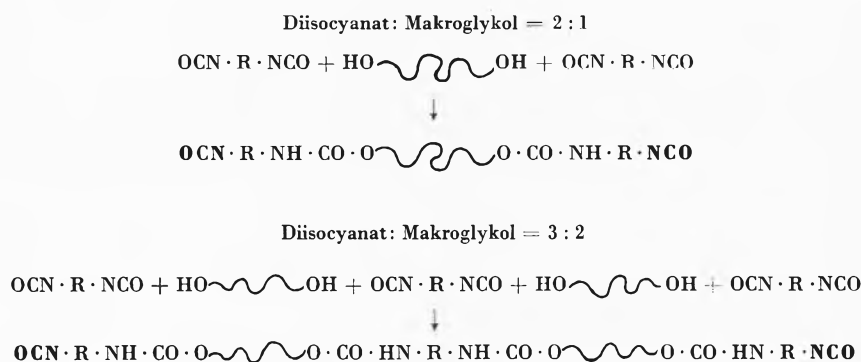


Abb. 4

gen OH-Gruppen dargestellt ist – und dieses Symbol wird nun für das «weiche Segment» beibehalten –, mit einem Überschuß an Diisocyanaten in ein sogenanntes *Makrodiisocyanat* übergeführt, das neben den nun gebildeten Urethangruppen endständige Isocyanatgruppen besitzt.

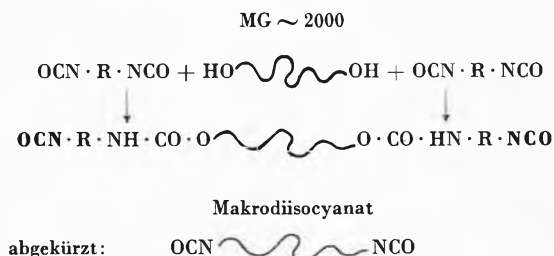


Abb. 2

Für diesen Verfahrensschritt eignen sich infolge ihrer hohen Reaktionsfähigkeit insbesondere *aromatische* Diisocyanate, die zudem den Vorteil haben, technisch leicht zugänglich zu sein.

Bei Verringerung der Diisocyanatmenge können sich aber höhermolekulare Diisocyanate bilden, die innerhalb ihrer langen Ketten *weitere* Urethangruppen enthalten, wie es z. B. in dem Grenzfall von 3 Mol Diisocyanat und 2 Mol Makrodiol dargestellt wird.

Unter Bildung von insgesamt vier Urethangruppen innerhalb der nun gebildeten Polymerenkette kann das Molekulargewicht des Makrodiisocyanates auf diese Weise mehr als verdoppelt werden. Von dieser Molekulargewichtsvergrößerungsmöglichkeit – unter gleichzeitiger Ausbildung zusätzlicher Urethangruppen – macht die praktische Polyurethansynthese sogar häufigen Gebrauch.

Zusätzlich wird aber bei der Bildung des Makrodiisocyanates auch der Fall eintreten können (besonders bei solchen Diisocyanaten, deren NCO-Gruppen gleiche Reaktivität besitzen wie z. B. im Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat), daß *beide* Isocyanatgruppen eines solchen Diisocyanates gemeinsam mit OH-Endgruppen reagieren. Da durch diese Reaktion einige Isocyanatgruppen schon vorzeitig unter Bildung von Urethangruppen und damit unter Molekularvergrößerung reagiert haben (wie in dem Grenzfall auf der unteren Hälfte von Abb. 4),

stehen für eine gewisse Diisocyanatmenge keine OH-Gruppen mehr zur Verfügung, an die sie sich anlagern könnten. In diesem Fall enthält dann das Makrodiisocyanat auch noch freies, nicht umgesetztes Diisocyanat, wodurch eine Reihe von elastischen Eigenschaften, insbesondere die Spannkraften in dem fertigen Elastomer, beeinflusst werden können.

Im letzten und wichtigsten Syntheseschritt wird das eben abgehandelte Makrodiisocyanat mit niedermolekularen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen unter «Kettenverlängerung» zum hochmolekularen Elastomer umgesetzt. Dafür geeignete Kettenverlängerer können Dialkohole, Diamine, Hydrazin oder Bishydrazide sein.

So entsteht beispielsweise durch Einrühren von etwas weniger als äquivalenten Mengen von Butandiol in eine Makrodiisocyanatschmelze unter «Glykolverlängerung» ein Polyurethan, das bereits beachtliche elastische Eigenschaften aufweist und das infolge seines thermoplastischen Verhaltens bei Temperaturen um 200°C zu Fäden extrudiert werden kann. Nach der thermoplastischen Verformung kann dann die geringe Menge der bisher noch nicht in Reaktion getretenen Isocyanatgruppen des Makrodiisocyanates – während einer länger dauernden Behandlung bei gesteigerten Temperaturen – unter Vernetzung des Polymeren reagieren. Bei dieser Temperaturbehandlung können sich aber auch schon gebildete Urethangruppen wieder spalten –, wobei sich zwischenzeitlich NCO-Gruppen bilden – die sich dann in weiteren Nebenreaktionen an schon vorhandene Urethangruppen anlagern, wodurch der Vernetzungsgrad erheblich variiert werden kann.

Obwohl die sogenannte «Glykolverlängerung» technisch für elastische Produkte von großer Bedeutung ist, sind wesentlich höher schmelzende Elastomere durch die Kettenverlängerungsreaktion der Makrodiisocyanate mit Diaminen, Hydrazin oder Bishydraziden zugänglich. Dabei bilden sich mit Diaminen *Polyharnstoff-urethane* oder *Polybisharnstoff-urethane* im Falle der Umsetzung mit Hydrazin oder auch Bis-hydraziden (Abb. 5).

Da Verlängerer dieser Art, auch solche mit nur geringer Basizität, erheblich schneller mit Makrodiisocyanaten reagieren als z. B. Dialkohole, ist eine genaue Regelung dieser Kettenverlängerungsreaktion erforderlich, um möglichst hochmolekulare Elastomere mit gewünschten Eigenschaften zu synthetisieren.

Im allgemeinen läßt sich diese subtile Reaktion nicht mehr in der Schmelze ausführen, da die Harnstoffgruppen bei den erforderlich hohen Temperaturen nicht mehr stabil sind. Da schon frühzeitig³ gefunden wurde, daß sich Polyurethan-Elastomere vom Typ des *Vulkollan*® in hochpolaren organischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid auflösen lassen und ferner, daß sich in solchen Lösungsmitteln die Kettenverlängerungsreaktion von Makrodiisocyanaten mit den schnell reagierenden, basischen Kettenverlängerern auch direkt durchführen läßt – wobei hochviskose, spinnbare Lösungen entstehen –, bot sich diese Verfahrensweise für die Herstellung erstklassiger Elastomere sofort an. Im allgemeinen erhält man hochviskose Lösungen in Dimethylformamid mit guten Spinnereigenschaften dann, wenn das hochmolekulare Makrodiisocyanat mit im wesentlichen äquivalenten Mengen eines der schon erwähnten Kettenverlängerungsmittel in praktisch linear verlaufender Reaktion umgesetzt wird.

Solche Lösungen können im *Naßspinnprozeß* in wäßrige Fällbäder gesponnen werden, wobei unter Entzug des Lösungsmittels die Koagulation zum elastischen Faden eintritt. Der elastische Faden kann mit einer mäßigen Geschwindigkeit – zwischen 5 und 30 m/min – direkt aufgespult werden und erhält durch eine Nachbehandlung in heißem Wasser oder in Heißluft seine optimalen Eigenschaften.

Im sogenannten *Trockenspinnprozeß* werden diese viskosen Elastomerlösungen durch Mehrlochdüsen in senkrecht stehende, beheizte Spinnchächte gesponnen und unter Verdampfen des Lösungsmittels in die Faden-

³ DBP 888 766 (1951), Farbenfabriken Bayer, Erfinder: W. BRENSCHEDE.

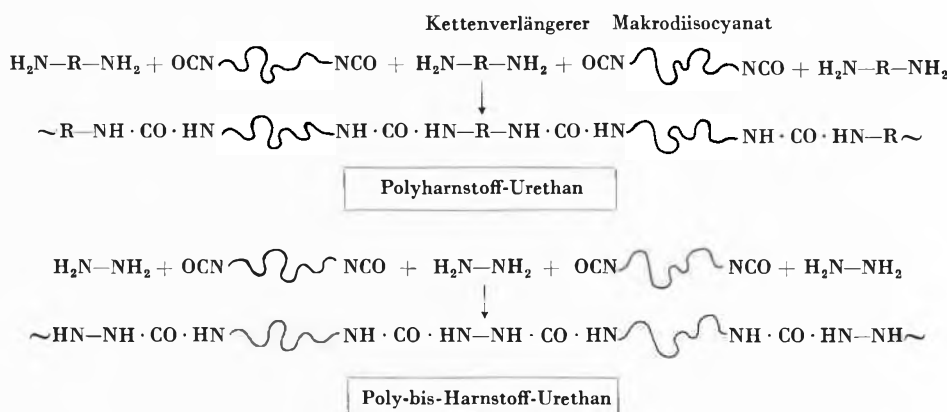


Abb. 5

form übergeführt. Infolge der kurzen, durch die hohe Spinnengeschwindigkeit bedingten Verweilzeit der Fäden in diesen Schächten können nur Fäden mit relativ dünnen Einzelkapillaren gesponnen werden, um eine vollständige Austrocknung zu gewährleisten. Durch Zusammenfassung entsprechend vieler Einzelkapillaren lassen sich auf diese Weise Fäden mit gewünschtem Gesamtiter von etwa 20 bis 3000 den herstellen, wobei die Spinnengeschwindigkeiten mit 200 bis 600 m/min erheblich größer sind als bei den übrigen Verfahrenstechniken, die für die Herstellung von Elastomerfäden jetzt bekannt geworden sind. Infolge der Oberflächenhaftung frisch gesponnener Fäden vereinigen sich die Einzelkapillaren bei gegenseitiger Berührung zu einem «Quasi-Monofilfaden» von charakteristischer Struktur, der sich grundsätzlich von einem monofilen Gummifaden mit «kompaktem» Querschnitt unterscheidet und ansprechenden textilen Charakter hat.

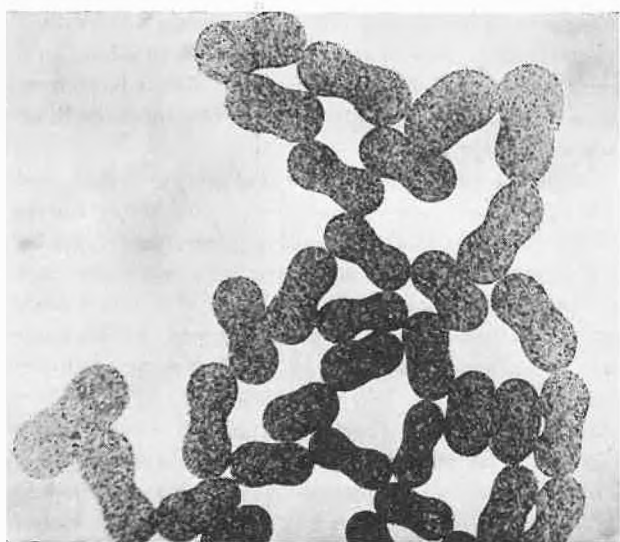


Abb. 6

Abb. 7: Farbdia (wird hier nicht wiedergegeben)

In Abb. 6 sind die hantelförmigen Querschnitte solcher Elastomerfäden dargestellt, während Abb. 7 Querschnitte von elastischen Fäden innerhalb eines gefärbten Gewebes aus Perlonfäden zeigt, was andeuten soll, in welcher glücklicher Weise sich diese recht verschiedenen textilen Materialien ergänzen können.

Obwohl sich dieses Referat nur mit den mehr oder weniger rein linear aufgebauten, in Dimethylformamid löslichen Polyurethan-Elastomerfäden beschäftigen will, soll zur Vervollständigung der Beschreibung der zu elastischen Fäden führenden Reaktionen noch erwähnt werden, daß eine Reihe von Spandex-Fadentypen auch kovalente chemische Querverbindungen enthalten können, wodurch diese Substanzen unlöslich-vernetzt sind.

Da eine Verformung solcher Elastomeren über die Lösung nicht mehr möglich ist, nutzt man die in Sekundenbruchteilen ablaufende Umsetzung zwischen Makrodiisocyanat und aliphatischen Polyaminen während der Verformung zum Elastomerfaden aus. Bei diesem «chemischen Spinnprozeß» wird das Makrodiisocyanat, das ausreichende Viskosität besitzen muß – und deshalb wohl auch noch polyfunktionelle Eigenschaften hat –, in ein Bad mit dem Kettenverlängerer eingesponnen, wobei sich unter sofortiger Isocyanat/Amin-Reaktion an der Oberfläche des aus der Düse austretenden Makrodiisocyanat-Fadens schlauchartig eine relativ feste Haut aus Polyharnstoff-urethan bildet, die eine Handhabung des Fadens ermöglicht. Das noch flüssige Innere des Fadens wird dann durch Aushärten in Wasser oder Aminbädern verfestigt, was allerdings erhöhte Temperaturen und längere Zeit erfordert.

Selbst die von der Vulkanisation des Kautschuks her bekannte Vernetzung mit Schwefel wird bei gewissen Polyurethanen praktiziert, die dann für diesen Vulkanisationsprozeß notwendige C=C-Doppelbindungen enthalten müssen. Auf diese Weise sind bisher aber nur relativ dicke Fäden erhältlich, die mit Hilfe der bei Gummi angewandten Technik aus Folien geschnitten werden. Selbstverständlich sind solche Polyurethane, die kovalente Vernetzungsbindungen enthalten, völlig unlöslich.

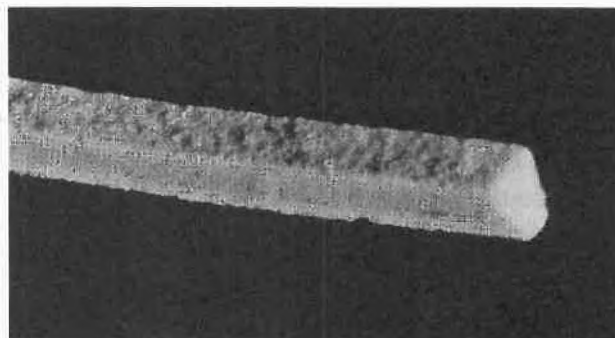


Abb. 8. Aus Bahnen geschnittener Elastomerfaden mit eckigem Querschnitt

Gehen wir jetzt wieder zu den in Dimethylformamid löslichen, weitgehend linear gebauten, unvernetzten Polyurethanen zurück und versuchen, das gerade bei diesen Substanzen besonders eigenartige Phänomen der Hochelastizität zu erklären. Aus dem Bildungsschema ergibt sich, daß die nach dem Diisocyanat-Polyadditionsverfahren erhältlichen Substanzen *Blockkopolymere* sind, mit Segmenten unterschiedlicher Eigenschaften. Und zwar wechseln sich längere «weiche», bewegliche Segmente mit relativ kurzen «harten», hochschmelzenden Segmenten in steter Folge ab, wie es in Abb. 9 verdeutlicht wird.

In der oberen Bildhälfte sind die Enden zweier Makrodiisocyanate über einen Kettenverlängerer zusammen

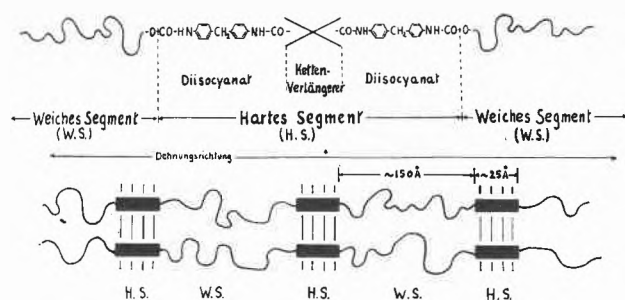


Abb. 9

verbunden. Dieser Teil der Polymerenkette soll als «Hartes Segment» bezeichnet werden, während die als «Weiches Segment» bezeichneten Schlangenlinien die Makroglykole, also Polyester und Polyäther, darstellen. In der unteren Bildhälfte ist dieses Segmentsystem – symbolisch vereinfacht – noch einmal dargestellt, wobei das «harte Segment» durch ein schwarzes Rechteck bezeichnet wird.

Da die weichen Segmente aufgrund der bisher meistens benutzten Rezepturen den größten Teil der Polyurethansubstanz ausmachen, um etwa 80%, bestimmt die Art der «weichen» Segmente einige wichtige elastische Eigenschaften, vor allem die Flexibilität. Damit z. B. die elastische Rückkehr nach Deformation auch bei tieferen Temperaturen unbehindert schnell erfolgen kann, d. h. eine möglichst hohe Elastizität bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt, sollten die als weiche Segmente dienenden Polyester bzw. -äther einen möglichst niedrigen Schmelzpunkt haben und nur geringe Neigung zur Kristallisation besitzen. Andererseits sollte bei sehr hohen Dehnungen – infolge der Parallelisierung der Molekülketten – eine vorübergehende Dehnungskristallisation dieser weichen Segmente (etwa für die Dauer der angelegten Spannung) eintreten, da hierdurch ein zusätzlicher Beitrag zur Reißfestigkeit der Polyurethan-Elastomeren möglich wird.

Über die unbedingte Notwendigkeit dieser Dehnungskristallisation, die insbesondere bei den streng regelmäßig aufgebauten Polytetramethylenäther enthaltenden Elastomeren anzutreffen ist⁴, scheint man sich aber noch etwas in unklaren zu sein, da manche Elastomere, die z. B. aus Mischpolyestern mit statistischer Verteilung hergestellt wurden, eine solche Dehnungskristallisation praktisch nicht zeigen, aber trotzdem sehr gute elastische Eigenschaften besitzen.

Die «harten» Segmente haben – trotz ihrer relativ geringen Menge im Elastomeren von etwa 15 bis 20% – sehr weitgehende Funktionen, die ebenso für die elastischen Eigenschaften wie auch für das thermische Verhalten von größter Wichtigkeit sind. Da die praktisch verwendbaren Elastomeren Schmelztemperaturen von mindestens 200 °C und darüber aufweisen müssen, können nur

ausgewählt hochschmelzende «harte» Segmente mit den «weichen» Segmenten kombiniert werden. Tatsächlich besitzen die aus aromatischen Diisocyanaten und Diaminen oder Hydrazin entstehenden Harnstoffe bzw. Bis-harnstoffe sehr hohe Schmelztemperaturen, etwa 250 °C, wie sich an Modellschubstanzen leicht nachweisen läßt. Eine stärkere Beeinflussung dieser hohen Schmelztemperaturen durch die wesentlich tiefer schmelzenden «weichen» Segmente ist – trotz ihrer großen Menge – aber nicht zu befürchten, weil die Schmelztemperatur (nach FLORY) lediglich durch das Molverhältnis bestimmt wird und nicht vom Gewicht der Komponenten abhängig ist.

Die interessanteste und zugleich bedeutendste Eigenschaft, die den «harten», hochschmelzenden Segmenten zuzuordnen ist, dürfte aber die Möglichkeit zur Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen CO- und NH-Gruppen benachbarter «harter» Kettensegmente sein. Es liegt daher sehr nahe, die mit Hilfe der Wasserstoffbrücken entstehenden Wechselwirkungen zwischen den «harten» Segmenten mit den kovalenten Querbindungen der in üblicher Weise vernetzten Elastomeren zu vergleichen; nur, daß es sich im Falle der Polyurethan-Elastomeren um *physikalische Haftstellen* oder *-bereiche* handelt, die sich so verhalten, als ob das Elastomere in üblicher Weise vernetzt wäre. Mit einigen Strukturbildern soll versucht werden, diese Vorstellung zu verdeutlichen, wobei nicht unerwähnt bleiben möchte, daß nicht alle der bisher vorliegenden Erkenntnisse in den Abbildungen gleichzeitig und im richtigen Verhältnis zueinander dargestellt werden konnten. Abb. 10 soll das Nebeneinander der kürzeren, harten und in einer gewissen Ordnung zueinander liegenden Segmente neben den längeren, mehr oder weniger verknäuel

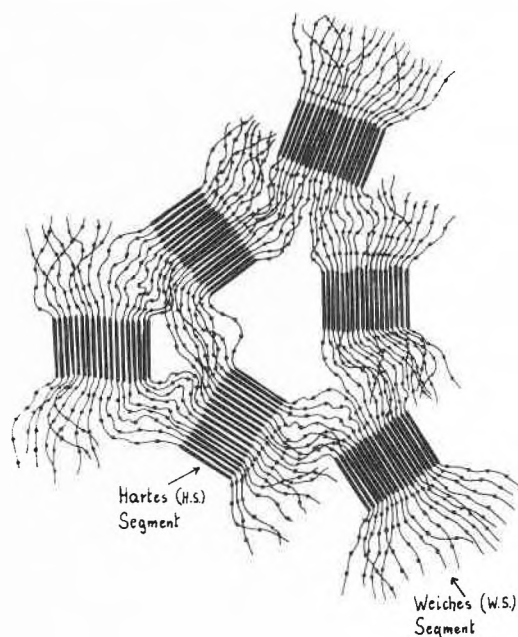


Abb. 10. Ungedehnt

⁴ Nach Arbeiten von R. BONART, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, in Vorbereitung.

und verschlungenen weichen Segmenten zeigen. Die regelmäßigen Unterabstände in den weichen Kettenteilen – durch Punkte angedeutet – sollen ein Polyäther enthaltendes Elastomer versinnbildlichen, da die weichen Segmente bei diesen sehr regelmäßig aufgebaut sind. Dehnt man dieses System in Richtung der Pfeile in Abb. 11 um etwa 200%, so besteht die Möglichkeit, daß einige weiche Segmente vorzeitig gespannt werden – wobei Dehnungskristallisation auftreten kann –, und diese gespannten Segmente können dann auf die Lage der harten Segmente Einfluß nehmen, d. h. sie können diese unter bestimmten Voraussetzungen mehr oder weniger in die Dehnungsrichtung eindrehen.

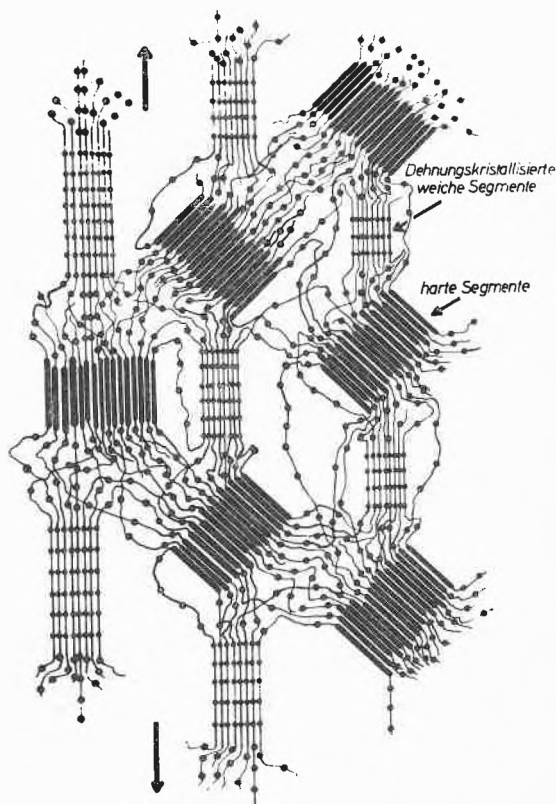


Abb. 11. Etwa 200% gedehnt

Dehnt man dieses System weiter – etwa bis auf 500% (Abb. 12) und taucht dann das Elastomer in diesem gespannten Zustand in heißes Wasser, dann verschwindet die Dehnungskristallisation weitgehend, wie sich durch Röntgenuntersuchungen nachweisen läßt.

Wie vor kurzem von R. BONART gefunden⁴ wurde, werden – insbesondere nach dem Verschwinden der Dehnungskristallisation durch Anwärmen – unter Verwendung kleinerer Röntgenstreuwinkel klar hervortretende Reflexe deutlich sichtbar, die den «harten» Segmenten zuzuordnen sind. Man kann aus diesem Befund den Schluß ziehen, daß sich die «harten» Segmente unter dem Einfluß der Spannung – ausgeübt von den weichen Segmenten – noch vollständiger in die Deh-

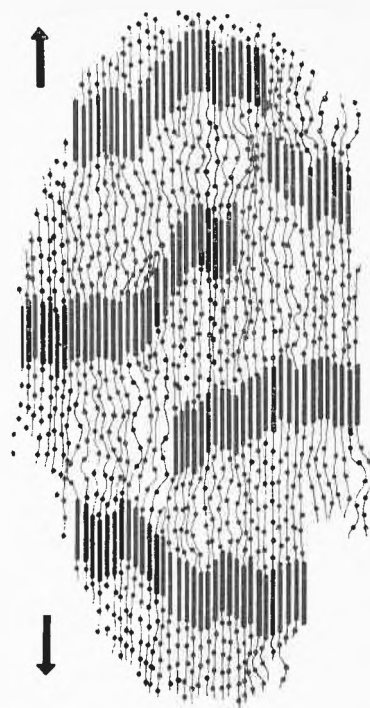


Abb. 12. Etwa 500% gedehnt
Bei 80°C in Wasser unter Spannung relaxiert

nungsrichtung eingedreht haben, wie es in Abb. 12 gezeigt wird.

Da die Lage dieser Reflexe einer Periode von etwa 12 Å entspricht, kann die naheliegende Annahme, diese Periode direkt auf eine Periodizität innerhalb der einzelnen «harten» Segmente zurückzuführen, nicht zutreffen, denn diese haben – wie in Abb. 9 schon gezeigt – nur eine Länge von etwa 25 Å und sind damit viel zu klein. Auch durch eine Hintereinanderlagerung der «harten» Segmente sind die eben erwähnten Reflexe, die bei kleineren Streuwinkeln entstehen, nicht zu deuten, da sich durch den erheblichen Raumbedarf der weichen Segmente, die durchschnittlich eine Länge von 150 Å besitzen, diese Reflexe nicht bilden könnten.

In Abb. 13 sind eine Reihe harter Segmente (aus Diphenylmethandiisocyanat und Äthylendiamin) mit ihren anhängenden weichen Segmenten so nebeneinander gezeichnet worden, daß die größtmögliche Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen ersichtlich wird.

Aus Abb. 13 wird erkennbar, daß durch die scharf lokalisierten Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrücken seitlich benachbarte harte Segmente nicht willkürlich, sondern nur um definierte Beträge nach oben oder unten verschoben sein können. Dadurch kommen quer zur Dehnungsrichtung liegende ideal-periodische «kristalline» Gitterflächen zustande, deren Abstände untereinander – d. h. in Dehnungsrichtung – durch die Anordnung der Wasserstoffbrücken gegeben ist. Auf diese «kristallinen» Gitterflächen können die beobachte-

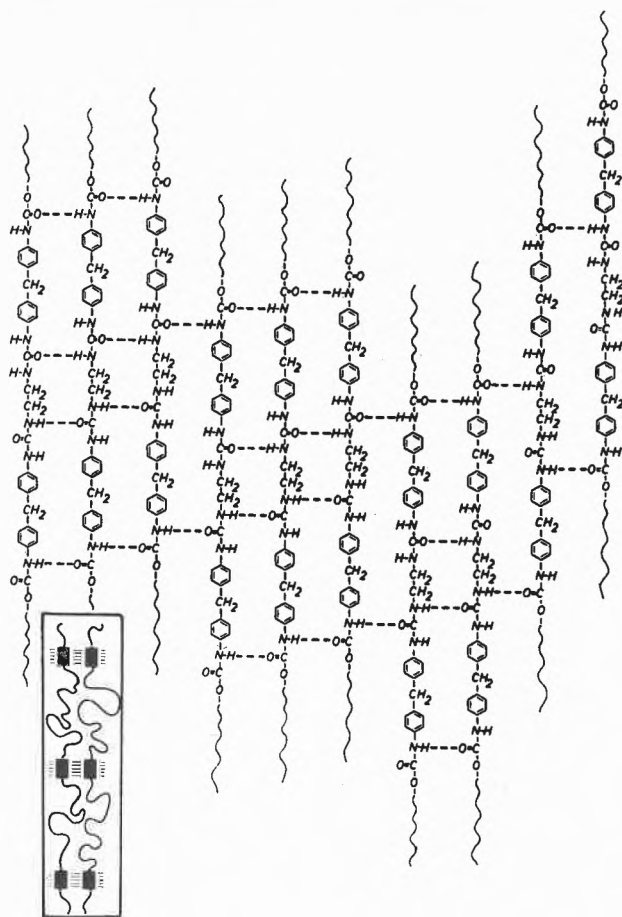


Abb. 13

ten Röntgenreflexe, die den harten Segmenten zugeordnet wurden, zwanglos zurückgeführt werden.

Selbstverständlich muß angenommen werden, daß neben dieser Hartsegmentvernetzung auch die weichen Segmente, zwar in geringerem Maße, über Van-der-Waals-Bindungen gegenseitigen Einflüssen ausgesetzt sind. Hierauf beruht z.B. der Arbeitsverlust, den man bei wiederholten Dehnungen dieser Elastomereffäden beobachtet, da die dabei nicht völlig verschwindende Van-der-Waals-Vernetzung der weichen Segmente beim Dehnen und Entlasten ständig umstrukturiert wird, und dabei wird Arbeit verbraucht.

Der eben besprochene Gedanke, die Haft- oder Vernetzungsbereiche der elastischen Polyurethane durch intermolekulare Wechselwirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen zu erklären, hat wichtige Konsequenzen, die für die textile Anwendung dieser Fäden von großer Bedeutung sind.

Da mit steigenden Temperaturen die Festigkeit der «vernetzend» wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen in den «harten» Polyurethansegmenten stark abnimmt, können in den Elastomereffäden bei Temperaturen oberhalb von 100°C, besonders zwischen 130 und 190°C, einige dieser physikalischen Haftstellen gelöst und nach Aufhebung der Spannung oder bei niedrigeren Tempe-

raturen – zwar in anderer Anordnung – wieder zurückgebildet werden. Durch diese thermische Behandlung kann z.B. der Querschnitt der Fäden in Abhängigkeit von Spannung, Höhe und Dauer der Temperatureinwirkung vermindert und das elastische Verhalten, speziell das Kraft/Dehnungs-Verhalten, in weiten Grenzen beeinflußt werden. Diese «thermoplastische Verformbarkeit» – in der Technik auch Thermofixierbarkeit genannt – ist eine – bei Gummifäden unbekannte – typische Eigenschaft von Polyurethan-Elastomereffäden, die u.a. für die Formgebung von elastischen Textilien mit begrenzter Dehnbarkeit erhebliche Bedeutung hat.

Die hohe Reißfestigkeit und Abriebbeständigkeit der Polyurethan-Elastomereffäden, im Vergleich zu Gummifäden, dürfte eine weitere Konsequenz der «Vernetzung» über Wasserstoffbrücken in den «harten» Segmenten darstellen, denn unter der Einwirkung starker Zugkräfte können sich einige dieser physikalischen Haftstellen teilweise öffnen und nach Aufhebung der Spannung – unter Umständen nach kleinen Verschiebungen durch Umstrukturierung in den «harten» Segmenten – wieder schließen. Im Gegensatz dazu reißen stabile chemische, kovalente Vernetzungsbindungen (z.B. die Schwefelbrücken im Gummi) bei Überschreiten der Grenzspannung ab und können sich dann nicht wieder neu bilden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß dieses in der Hauptsache physikalisch wirkende Vernetzungssystem, dessen Regelmäßigkeit infolge der Segmentstruktur größer ist als die mehr oder weniger zufällige Anordnung der Vulkanisationsbrücken innerhalb der üblichen Gummisorten, die Herstellung hochelastischer Fäden mit hervorragenden Rücksprungkräften, selbst bei den feinsten Fadenstärken, gestattet. Die textilfreundlichen Eigenschaften, die gute Anfärbbarkeit und nicht zuletzt die hohe Abriebbeständigkeit dieser an sich weichen Fäden lassen es u.a. auch zu, diese Fäden im Gewebeverband im nicht umspinnenen Zustand zu verwenden, wodurch das Warengewicht sehr leicht gehalten werden kann, was dem Streben nach gesteigertem Komfort sehr entgegen kommt.

Da die Isocyanatchemie es in reichhaltigem Maße erlaubt, z.B. durch Variation der häufig leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien und deren Menge, Einfluß auf die verschiedensten Eigenschaften der Endprodukte zu nehmen, dürfte es reizvoll sein, solche Zusammenhänge im Bereich der Polyurethan-Elastomeren, die für eine Fadenbildung in Frage kommen, an einigen Beispielen etwas näher kennenzulernen.

Sehen wir uns z.B. die Wirkung verschiedenartiger weicher Segmente auf das elastische Verhalten daraus hergestellter Elastomereffäden einmal an. Im Verlauf des Referates war schon darauf hingewiesen worden, daß nur solche Makroglykole als weiche Segmente Verwendung finden können, die sich bei Raumtemperatur genügend weit oberhalb ihrer Glas-temperatur befinden und eine möglichst geringe Neigung zur Kristallisation besitzen.

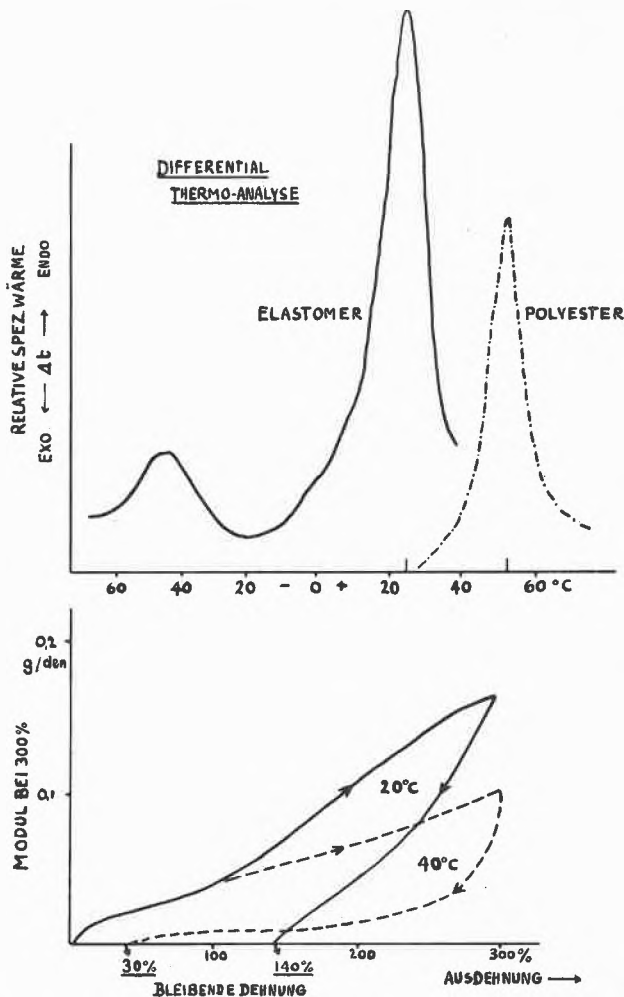


Abb. 14

In der oberen Hälfte der Abb. 14 wurde das Schmelzverhalten eines Polyesters aus 1,6-Hexandiol und Adipinsäure mit Hilfe der Differentialthermoanalyse untersucht. Trotzdem dieser Polyester kurz zuvor wiederholt aufgeschmolzen war, kann man an dem scharfen endothermen Peak der gestrichelten Kurve bei etwa 52°C leicht erkennen, daß dieser Polyester eine erhebliche Kristallisationsneigung besitzt bei einer für Elastomere im allgemeinen zu hoch liegenden Temperatur. Das Differentialthermodiagramm des mit diesem Polyester und Diphenyl-methan-diisocyanat unter Kettenverlängerung mit Bishydrazid erhaltenen Elastomeren zeigt – bei etwas niedrigerer Temperatur – ebenfalls eine recht erhebliche Kristallisationsneigung an.

In der unteren Hälfte des Bildes wird das Hysterisis-Verhalten dieses Elastomeren dargestellt. Man erkennt sehr deutlich, daß dieses Elastomere nach einer Ausdehnung auf 300% bei Raumtemperatur keineswegs in seinen Anfangszustand zurückkehrt; denn nach vollständiger Entlastung ist dieses Material um 140% länger, als es ursprünglich war. Erhöht man nun die Temperatur während des Dehnungs- und Entlastungsvorganges auf

40°C, so werden dadurch eine Reihe der durch die Kristallisationstendenz des Polyesters verursachten Vernetzungsbindungen gelöst. Als Folge davon sinkt der Modul beträchtlich, und die Rückstellkräfte nehmen erheblich zu und ermöglichen, daß die bleibende Dehnung auf ein wesentlich geringeres Ausmaß zurückgeht und sich damit dem Verhalten eines Elastomeren, das aus einem niedrig schmelzenden, wenig zur Kristallisation neigenden Polyester aufgebaut ist, nähert.

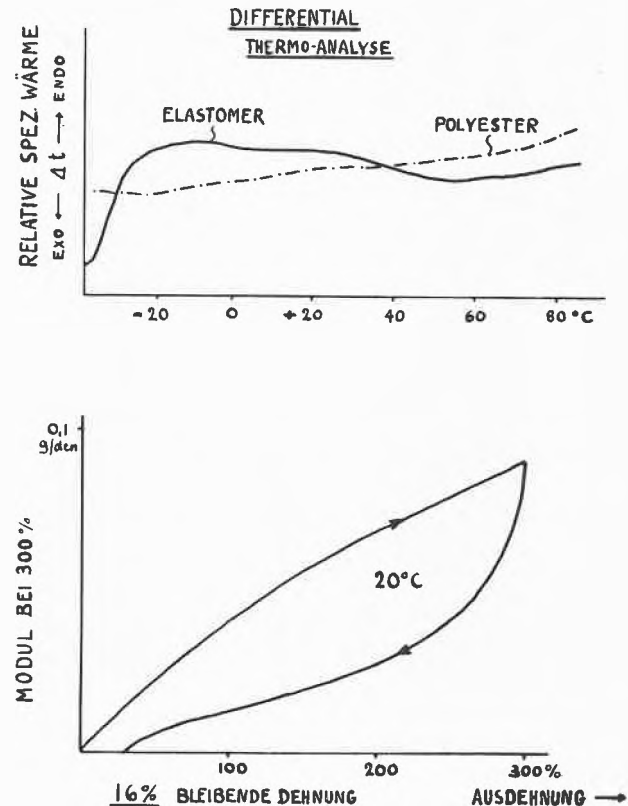


Abb. 15

An einem solchen Elastomeren, für dessen weiches Segment ein Polyester aus Neopentylglykol und Adipinsäure gewählt worden war, wurden die gleichen thermoanalytischen Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß weder der Polyester noch das daraus hergestellte Elastomer in dem untersuchten Temperaturbereich von –40 bis +80°C irgendwelche Besonderheiten zeigen (Abb. 15). Bei einer Ausdehnung um 300% bei 20°C hat dieses Elastomer den gleichen Modul wie das eben besprochene bei 40°C und besitzt gleichzeitig recht gute Rückstellkräfte, da die bleibende Dehnung nur 16% beträgt.

Das eben beschriebene unterschiedliche Verhalten der weichen Segmente kann durch Untersuchung der durch die Dehnung innerhalb des Elastomeren verursachten Temperaturänderungen quantitativ erfaßt werden. Führt man die Dehnung einer Elastomerprobe in einem

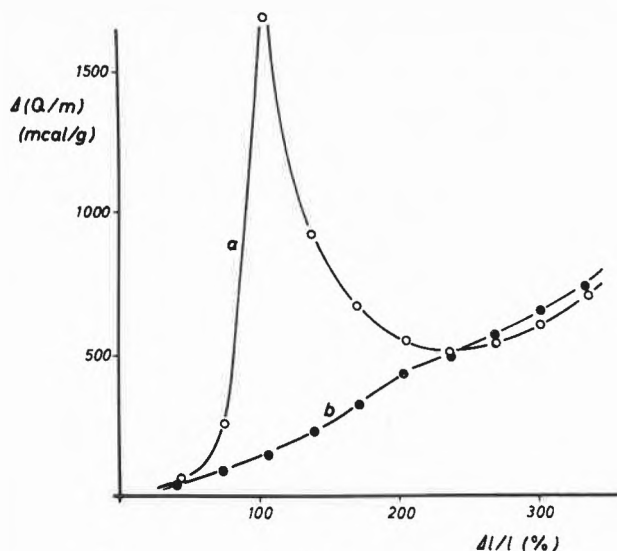


Abb. 16

Dehnungskalorimeter⁵ schrittweise durch, so kann man neben den mechanischen auch die kalorischen Energieumsätze und damit auch die unterschiedliche Kristallisationsneigung der weichen Segmente⁶ untersuchen. Die Ergebnisse sind in Abb. 16 dargestellt.

Aufgetragen ist die exotherme Dehnungswärme für die einzelnen aufeinanderfolgenden Dehnungsteilschritte⁷ in Abhängigkeit von der zurückgelegten Gesamtdehnung. Dabei beziehen sich die Kurven *a* und *b* auf die in den Abbildungen 14 und 15 behandelten Elastomertypen. Vor der dehnungskalorimetrischen Messung wurde das Elastomermaterial mehrfach um etwa 300% gestreckt und entlastet, da sich die Meßergebnisse der beiden Polymertypen dann besonders deutlich unterscheiden. Die starke dehnungsinduzierte Kristallisation zeigt sich bei Kurve *a* durch ein kräftiges Ansteigen der Wärmetönung und ein Durchlaufen eines Maximums. Das folgende Minimum zeigt an, daß die Dehnungskristallisation praktisch abgeschlossen ist, so daß der leichte Anstieg bei weiterer Dehnung dann nur noch auf der Wärmetönung allein infolge Abnahme der Konformationsentropie beruht. Kurve *b* gibt zu erkennen, daß hier die Wärmetönung im wesentlichen nur durch Abnahme der Konformationsentropie gegeben ist. Von etwa 200% Dehnung ab stimmen daher die Werte für *a* und *b* ungefähr überein. Diese Aussagen können noch deutlicher gemacht werden, wenn man die für jeden Dehnungsschritt gemessene Wärmemenge mit der dafür aufgewendeten Dehnungsarbeit vergleicht. Man erhält dann eine Angabe über die Änderung der inneren Energie. Bei idealem gummielastischem Verhalten sollte sich die

innere Energie der Probe bei Dehnung nicht ändern, und die Wärmetönung müßte quantitativ gleich sein der der Probe zugeführten Dehnungsarbeit (d.h. Wärmemenge Q /Arbeit $A = -1$).

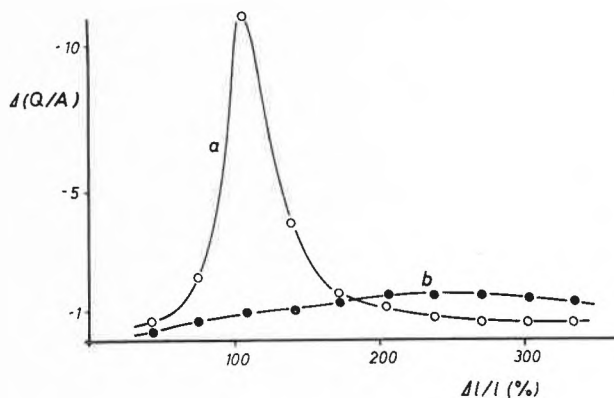


Abb. 17

In Abb. 17 ist dieses Verhältnis Q/A in Abhängigkeit von der Gesamtdehnung aufgetragen. Auch hier durchläuft die Kurve *a* ein Maximum mit Werten $|Q/A| \gg 1$, was Abnahme der inneren Energie bedeutet, verursacht durch die dehnungsinduzierte Kristallisation weicher Segmente. Die Kurve *b* dagegen bleibt bei Werten von $|Q/A| \leq 1$ und überschreitet erst bei höheren Dehnungen den Betrag 1 nur unwesentlich. Von etwa 200% ab liegen die Beträge für Q/A für die Kurve *a* unter denen von Kurve *b*, obwohl sich gerade etwa von dieser Dehnung ab die Dehnungswärmen beider Proben typen nur wenig unterscheiden. Wahrscheinlich ist das auf eine Zunahme von Vernetzungsstellen innerhalb der weichen Segmente – durch Dehnungskristallisation bedingt – zurückzuführen, da hierbei ein wesentlicher Anteil der Dehnungsarbeit «energieelastisch» gespeichert wird, was zu einer Zunahme der inneren Energie führt und $|Q/A|$ unter 1 sinken läßt.

Im Anschluß an diese Erörterung, die insbesondere dem weichen Segment und dessen Erfordernissen zur Erreichung gewisser elastischer Eigenschaften im Polyurethan-Elastomeren gewidmet war, kann man nun natürlich die Frage stellen, in welcher Weise Variationen im harten Segment die elastischen Eigenschaften der Elastomeren verändern werden, z.B. bei Änderung des Anteilverhältnisses zwischen den weichen und harten Segmenten im Elastomeren ohne sonstige Änderung der Grundrezeptur. Zu diesem Zweck wurde in der nachfolgenden Untersuchungsreihe – ausgehend von einem wenig kristallisierenden Mischpolyester mit dem mittleren Molekulargewicht 1800 – die zur Makrodiisocyanatbildung erforderliche Diisocyanatmenge verändert.

Im vorliegenden Fall wurden für je 100 g Polyester zwischen 27 und 32 g liegende Diphenyl-methan-diisocyanat-Mengen eingesetzt. Die so erhaltenen Makrodiisocyanate wurden dann in der früher beschriebenen Weise in Dimethylformamid durch Kettenverlängerung

⁵ F. H. MÜLLER und A. ENGELTER, *Koll.-Z.* 157 (1959) 89; L. MORBITZER, G. HENTZE und R. BONART, *Koll.-Z.* 216/217 (1967) 137.

⁶ L. MORBITZER, Ingenieur-Abteilung Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁷ Probenlänge: 30 mm; Dehnungsschritte: jeweils 10 mm; Dehnungsgeschwindigkeit: 1 mm/sec; Temperatur: 23°C.

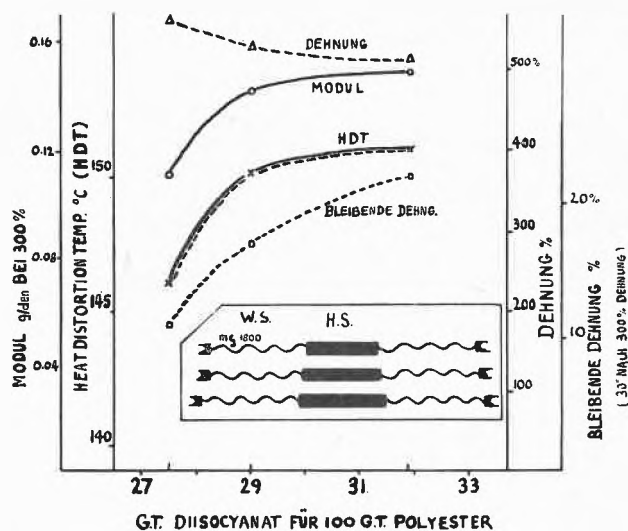


Abb. 18

mit Bishydrazid in den hochmolekularen Zustand übergeführt.

In der Abb. 18 ist die Zunahme der Menge des harten Segmentes symbolisch durch eine Vergrößerung der schwarzen Rechtecke dargestellt. An diese Rechtecke schließen sich dann jeweils Polyester-Ketten an, die in den drei Versuchen übereinstimmendes Molekulargewicht hatten.

In Abhängigkeit von der Menge des «harten» Segmentes steigt der Modul des Elastomeren deutlich an, während die Dehnung abnimmt. Wesentlich ist ferner die Beobachtung, daß auch die thermische Widerstandsfähigkeit dieser Elastomeren gegen vorzeitiges Auseinanderfließen der harten Segmente durch Vergrößerung der Diisocyanatmenge erhöht werden kann, was man leicht am Verlauf der mit Heat-Distortion-Temperatur (HDT) bezeichneten Kurve erkennen kann.

Dieser sogenannte HDT-Wert kann in einfacher Weise durch eine Längenmessung des unter geringer Last von 2 mg/den aufgehängten Fadens in einem Luftraum, dessen Temperatur gleichmäßig langsam auf 180 bis 200°C gesteigert wird, gemessen werden. Die Temperaturangabe HDT entspricht etwa dem Augenblick schnell zunehmender Längenzunahme, also dem Augenblick, bei dem sich das Maschenwerk der physikalischen Vernetzung im Elastomeren schnell verringert; man könnte diese Angabe deshalb auch mit «Formänderungstemperatur» bezeichnen.

Dem Bestreben, der Neigung zu Thermoplastizität durch möglichst hohe Formänderungstemperaturen in den Elastomeren zu begegnen, sind aber Grenzen gesetzt, da sich z.B. die Fähigkeit zur elastischen Rückkehr in die ursprüngliche Form – die durch den Ausdruck «bleibende Dehnung» gekennzeichnet werden kann – erheblich verringert. Diese Eigenschaft – in der Technik als *set* bezeichnet – ist das Ergebnis des Aufbrechens einiger intermolekularer Bindungen während

des Dehnungsvorganges und der darauffolgenden Bildung neuer Bindungen beim Entspannen. In Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Diisocyanates kann die Neubildung von Bindungen aber gestört werden, d.h. die bleibende Dehnung nimmt zu (im vorliegenden Fall von etwa 10 auf mehr als 20%). Das gesamte Elastomer wird durch die Vergrößerung des «harten» Segmentanteiles in zunehmenden Maße steifer und weniger elastisch. Damit hängt auch zusammen, daß mit zunehmender Größe des «harten» Segmentes die Tendenz der hochviskosen Spinnlösungen – nach kürzerer Zeit gelartig zu erstarren – erheblich wächst.

Der letzte Fall soll der Frage gewidmet sein, welche Auswirkungen starke Veränderungen im weichen Segment, z.B. durch Polyester-Makroglykole gleicher Zusammensetzung, aber mit erheblich unterschiedlichen Molekulargewichten der Polyester (zwischen 900 und 2700) – bei konstantem Isocyanatgehalt im Makrodiisocyanat –, auf die elastischen Eigenschaften haben.

Der konstante Gehalt von 3% Isocyanat-(NCO)-Gruppen, die im Makrodiisocyanat vorausgesetzt werden, bedingt, daß zur Bildung des Makrodiisocyanates aus Poly-

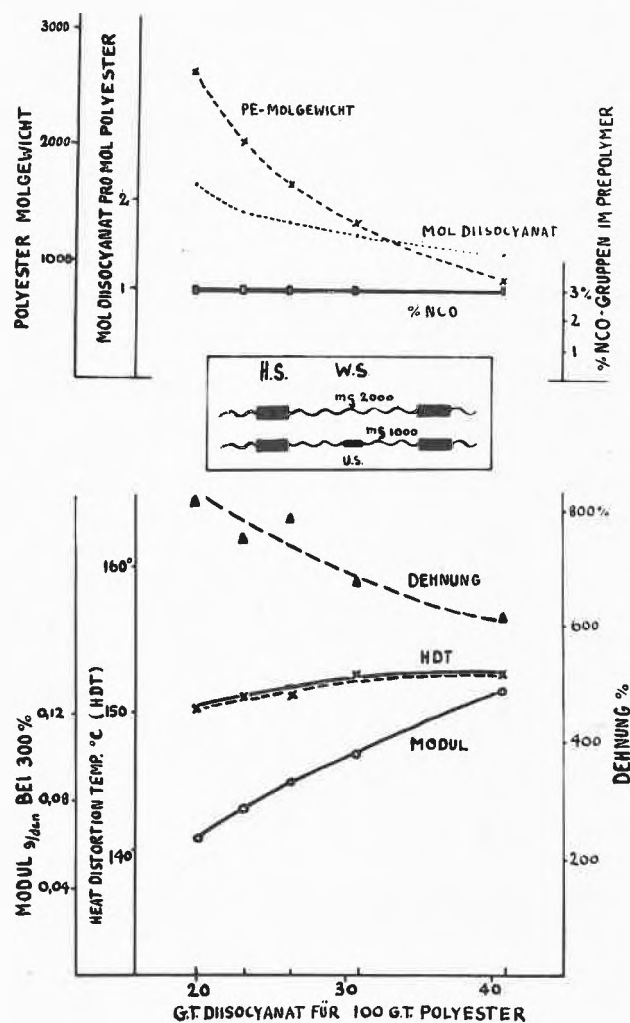


Abb. 19

estern mit großem Molekulargewicht – um 2000 und darüber – mindestens 2 Moleküle Diisocyanat mit 1 Molekül Polyester reagieren müssen (feingestrichelte Kurve in der oberen Hälfte der Abb. 19!). Dadurch können sich im wesentlichen nur solche Makrodiisocyanate bilden, bei denen sich an die reaktiven Hydroxyl-Gruppen des Polyesters jeweils ein Diisocyanat addierte. Durch Kettenverlängerung mit einem Bishydrazid entstehen dann die harten Segmente, die – wie es symbolisch angedeutet wurde – lediglich durch den jeweiligen Polyester unterbrochen sind. Bei wesentlich kleineren Polyestern – etwa mit Molekulargewichten um 1000 – erfordert der konstante Isocyanatgehalt von 3% im Makrodiisocyanat aber nur die Addition von 1,5 Molekülen Diisocyanat an 1 Molekül Polyester, was gleichbedeutend ist mit der Addition von 3 Molekülen Diisocyanat an 2 Moleküle Polyester, wobei durch die Verbindung der beiden Polyester-moleküle über ein Diisocyanat – unter Molekülvergrößerung – zwei Urethangruppen gebildet werden. Diese Urethansegmente (U.S.) wurden in dem Symbol in Abb. 19 als kleine schwarze Rechtecke gekennzeichnet. Auch in diesem Falle entstehen durch Kettenverlängerung mit Bishydrazid harte Segmente, die symbolisch durch die größeren Rechtecke versinnbildlicht sind. Es wechseln sich also in einem solchen Elastomeren Urethansegmente mit harten Segmenten alternierend ab. Bei Polyestern mit Molekulargewichten, die zwischen diesen Grenzwerten liegen, bilden sich statistisch berechenbare Übergänge, die es gestatten, den jeweiligen Anteil an Urethangruppen bzw. Harnstoffgruppen zu bestimmen.

Untersuchen wir nun die Einflüsse, die durch die Variation dieser Rezeptur auf elastische wie auch auf thermische Eigenschaften verursacht werden, dann kommt man zu der Schlußfolgerung, daß die mit kleiner werdendem Molekulargewicht des Polyesters deutliche Zunahme der Moduli (durchgezogene Kurve) ebenso wie die Abnahme der Gesamtdehnfähigkeit (grob-gestrichelte Kurve) – trotz konstantem Gehalt der Isocyanat-Endgruppen in den Makrodiisocyanaten – auf den mit abnehmendem Polyester-Molekulargewicht erheblich größer werdenden Diisocyanat-Bedarf, der zur Bildung der Makrodiisocyanate erforderlich ist, zurückzuführen ist.

Wie auf der Abszisse in der unteren Hälfte der Abb. 19 abzulesen ist, werden – zur Erfüllung der dieser Versuchsreihe zugrunde liegenden Forderung nach Konstanz des Isocyanat-Gehaltes im Makrodiisocyanat – mit abnehmendem Molekulargewicht auf je 100 g Polyester zwischen 20 und 40 g Diphenylmethandiisocyanat benötigt.

Durch die Konstanz des Isocyanat-Gehaltes bedingt, ist die Größe der durch Kettenverlängerung gebildeten harten Segmente innerhalb dieser Versuchsreihe völlig gleich. Dieser Umstand hat nun das interessante Ergebnis, daß sich die thermische Widerstandsfähigkeit aller dieser Elastomeren praktisch nicht ändert – trotz ihrer sehr erheblichen Rezepturunterschiede infolge der

weit auseinanderliegenden Molekulargewichte der weichen Segmente. Man kann dieses Ergebnis aus dem fast waagerechten Verlauf der η_{DT} -Kurve leicht ersehen.

Bei weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, daß auch dann weitgehende Übereinstimmung der thermischen Eigenschaften in den Elastomeren dieses Aufbauprinzips gefunden werden, wenn Polyester andersartiger Zusammensetzung oder auch Polyäther als Makroglykole Verwendung finden, vorausgesetzt, daß für einen solchen Vergleich die Molekulargewichte der Makroglykole, die Rezeptur für die Bildung des Hochpolymeren und der Typ des Kettenverlängerers völlig übereinstimmen.

Diese Beobachtung bedeutet also, daß das Ausmaß der thermischen Beständigkeit eines Elastomeren praktisch nur durch die Größe und die Bauart des harten Segmentes bestimmt wird. Möglicherweise ist der geringfügige Anstieg der η_{DT} -Kurve in Abb. 19 auf die Zunahme der Urethansegmente, die durch Kettenverlängerung bei kleinen Polyester-Molekulargewichten entstehen, zurückzuführen. Die weichen Segmente haben auf die thermische Beständigkeit – trotz ihres erheblichen Mengenanteiles – keinen Einfluß.

Durch die Erfahrungen, die sich hinsichtlich der thermischen Widerstandsfähigkeit der Elastomeren als Funktion der Größe des harten Segmentes mit dieser Untersuchungsreihe ergeben, erfährt aber auch der in diesem Referat vorgetragene Versuch – die Vernetzung der Polyurethan-Elastomeren auf die physikalische Wechselwirkung von Wasserstoffbrückenbindungen in den harten Segmenten zurückzuführen – sozusagen als Ersatz für kovalente Bindungen, eine recht glückliche Unterstützung, denn ohne diese Voraussetzungen würde gerade das zuletzt vorgetragene Ergebnis nicht recht verständlich sein.

Zum Abschluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß die mit Hilfe neuer röntgenanalytischer Erkenntnisse versuchten Erklärungen für die innerhalb des Hart-Weich-Segmentsystems der Polyurethan-Elastomeren auftretenden intermolekularen Bindungen naturgemäß nur einen Ausschnitt aus dem großen Arbeitsprogramm der sich mit diesen Problemen beschäftigenden Wissenschaftler betreffen und aus der zeitlichen Begrenzung dieses Referates nicht mit weiteren Einzelheiten belegt werden konnte. Wie weit der Chemiker in der Lage ist, das Eigenschaftsbild dieser Elastomerengattung durch die Wahl der Ausgangsmaterialien, durch Wechsel in der Rezeptur und schließlich auch der Synthesetechnik zu beeinflussen, wurde in einigen Beispielen dargestellt. Es dürfte aber leicht einzusehen sein, daß es auch in der nächsten Zukunft noch intensiver Arbeit in Laboratorium und Technikum bedarf und ein hohes Maß an aufmerksamer Beobachtung erforderlich ist, um – aufgrund der vielen für diese Fäden wichtigen Parameter – zu Elastomereffäden zu gelangen, deren Eigenschaften den Wünschen der Verarbeiter und Verbraucher in optimaler Weise entsprechen.