

Aktuelle Fragen der Chemiefasern in Forschung und Entwicklung

Prof. Dr. Paul SCHLACK, Technische Hochschule Stuttgart

*Der Erfinder des Perlon bespricht den derzeitigen Stand der Entwicklung und der Forschung auf dem Gebiete der Synthefasern. Da auf der vorjährigen Tagung am gleichen Orte dasselbe Thema von anderer Seite *) in umfassender Darstellung bereits behandelt worden war, geht der Vortragende diesmal mit Absicht mehr auf die Einzelheiten ein und wendet sich in erster Linie den chemisch-technischen Problemen zu. Der Vortrag beschränkt sich auf die synthetischen Chemiefasern, weil in einem anschließenden Vortrag von Dozent Dr. Treiber, Stockholm**), das Gebiet der Chemiefasern auf Zellulosebasis ohnehin eingehende Würdigung findet.*

Here, the inventor of the Perlon fiber discusses the present state of research and development in the synthetic field. This subject having been dealt with in detail in a previous paper presented during last year's meeting, also at Dornbirn), lecturer makes a point of focussing his present discussion on the chemical and technical aspects of the problem. The paper is restricted to synthetic fibers while cellulose will be covered in a subsequent lecture to be held by Dozent Dr. Treiber, Stockholm**).*

Die Polyamide sind unter den faserbildenden Polykondensationsprodukten die bei weitem umfangreichste und vielseitigste Gruppe. Die unabsehbaren Abwandlungsmöglichkeiten haben schon in einem frühen Stadium die Forscher von Du Pont veranlaßt, ein wenigstens für die wichtigsten Typen geeignetes Bezifferungsschema einzuführen. Demnach zählt man in den Polyamidkomponenten jeweils die Anzahl der Kohlenstoffatome. Es genügt dann zur Charakterisierung der Polymeren aus ω -Aminocarbonsäuren eine einzige Zahl, bei Zweikomponentenfasern sind deren zwei notwendig und für diesen Fall gilt die Regel, daß die Ziffer für die Aminkomponente vor die der Dicarbonsäure gesetzt wird. Das Polyamid aus Hexamethylen-diamin und Sebacinsäure hat also die Bezifferung 6 bis 10. In allerletzter Zeit findet man nun in der Literatur Hinweise auf Nylon-1-Derivate. Nylon 1 ist aber nach der Definition nichts anderes als die lineare Aneinanderreihung von Carbonamidgruppen und entspricht somit der Formel:



Der Chemiker sieht sofort, daß ein Polymeres dieser Formel in Wirklichkeit kein Polyamid, sondern ein Polyimid ist. Es wäre als linear polymere Cyansäure aufzufassen und sollte nach der Auffassung von W. Kern identisch sein mit einer seit langem bekannten Substanz, dem Cyamelid. Aus der Formel läßt sich ableiten, daß das Produkt in der Hitze die Neigung haben wird, sich durch Cyclodepolymerisation zu Cyanursäure zu stabilisieren. Man könnte auch sagen, es sei lediglich eine Kombination aus den funktionellen Gruppen der Polyamide, sozusagen Kopf und Schwanz, aber ohne Mittelglied. Tatsächlich gibt es jetzt als Nylon-1-Derivate bezeichnete Substitutionsprodukte dieses Polyimids, die durch Tieftemperaturpolymerisation aus Monoisocyanaten in Gegenwart eines Katalysators, z. B. eines Alkalicyanids erhalten werden. Sie haben zwar Kunststoffeigenschaften, ähneln aber in keiner Weise den faserbildenden Polyamiden. Bereits bei Raumtemperatur sind sie unbestän-

dig und neigen zur Depolymerisation unter Bildung von Derivaten der Cyanursäure, in denen jeweils der Wasserstoff am Stickstoff durch den Kohlenwasserstoffrest des Isocyanats ersetzt ist. Man sieht also, daß hier die Polyamidbezifferung ad absurdum geführt wird. Richtiger wäre es gewesen, wenn man nur die Kohlenstoffatome zwischen den funktionellen Gruppen gezählt hätte, dann wäre das einfachste Polyamid, das der Aminoessigsäure „Nylon 1“, in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit. Die noch unbekannte, linearpolymerere Cyansäure wäre dann allenfalls als „Nylon 0“ zu bezeichnen.

Nylon 2, das eben erwähnte Polyamid der Aminoessigsäure, ist leider für Verarbeitung auf Fäden in ausreichend hochpolymerem Zustand noch nicht herstellbar gewesen, und wenn dies gelänge, würde es auch nichts nutzen, solange nicht auch ein Lösungsmittel für dieses durch äußerst hohe Kristallinität und sehr hohen E-Modul ausgezeichnete Polyamid gefunden würde. Wenn sich daraus Fäden herstellen ließen, was nur auf dem Weg des Naßspinnens möglich sein kann, so würde man ein Textilmaterial in Händen haben, das in seinen physikalischen Eigenschaften bei vergleichbarem Titer der Naturseide recht ähnlich sein sollte.

Spinnbare Nylon-2-Polymere mit Substituenten am α -Kohlenstoff, die nichts anderes sind als Polypeptide von α -Aminocarbonsäuren mit wenigstens 3 Kohlenstoffatomen, sind herstellbar durch ionische Polymerisation der sogenannten Leuchs'schen N-Carbonsäureanhydride. Verbindungen, mit denen sich vor Jahrzehnten in Wien schon Prof. Wessely befaßte, was mir seinerzeit Veranlassung gab, die Polymerisation im Hinblick auf eine Verwendung der Polymeren in der Chemiefaser-Industrie zu studieren. Spinnbare Produkte erhält man jedoch nach amerikanischen und englischen Arbeiten nur dann, wenn man von reinen l- oder d-Verbindungen ausgeht (Woodward, Bamford u. a.).

Man hat diese Spinnversuche bis vor kurzem lediglich als akademische Forschung betrieben. Jetzt wird aber in Japan aus einem 1-Glutaminsäure- ω -ester in halbertechnischem Maßstab eine in ihren Eigenschaften angeblich recht wollähnliche Faser hergestellt. Verwendet man die racemische Mischung, so läßt die Spinnbarkeit nach oder geht ganz verloren. Isotaktische Struktur ist also hier notwendige Voraussetzung; obwohl die Glutaminsäure in Japan billig anfällt, wird

*) Prof. Dr. H. Hopff, Zürich. „Technischer Stand und Zukunftsaussichten der Chemiefasern“, Lenzinger Berichte, Heft 13/1962, 11—18.

**) Dozent Dr. E. Treiber, Stockholm. „Gegenwarts- und Zukunftsaussichten der Viskosefasern. In diesem Heft.“

diese Faser doch wohl eine interessante Kuriosität bleiben.

Nylon 3 ist nach der offiziellen Nomenklatur das lineare Polyamid der β -Aminopropionsäure. Es ist schon im spinnbaren Zustand hergestellt worden, doch sieht man z. Z. keinen Weg, es nach einem technischen Verfahren zu produzieren und zu verspinnen. Die textilen Eigenschaften auch dieser Faser dürften als „sehr gut“ zu bewerten sein.

Nun gibt es aber jetzt am Kohlenstoff substituierte Nylon-3-Derivate, die durch bei den Farbwerken Hoechst gefundene Verfahren zur Herstellung von β -Lactamen und deren Polymerisation leicht zugänglich geworden sind. Für die Faserherstellung am interessantesten ist das durch ionische Polymerisation aus β -Methyl- β -butyrolactam (4-Dimethyl-azetidinon) entstehende Hochpolymere mit zwei Methylgruppen am Kohlenstoff in Nachbarstellung zum Stickstoff. Dieses β -Lactam gewinnt man in sehr guter Ausbeute durch Addition von Chlorsulfonyl-isocyanat an Isobutylen. Das Isocyanat wiederum ist aus Chlorcyan und SO_2 in quantitativ verlaufender Reaktion erhältlich. Durch die Haftung der beiden Methyle am gleichen Kohlenstoff ist das Polymerisat sterisch einheitlich gebaut. Die tertiäre Natur des Kohlenstoffs in Nachbarstellung zum Stickstoff macht das Polyamid stabil gegen Licht und Oxydationsmittel. Durch Naßspinnen kann es auf sehr feine Fäden verarbeitet werden, die einen schönen seidenähnlichen Griff aufweisen als Folge der großen Zahl der Amidgruppen in der Kette.

Der Spinnrohstoff ist in diesem Fall preisgünstig, aber die Verarbeitung auf Fäden verhältnismäßig kostspielig.

Nylon 4, das zur allgemeinen Überraschung der Polyamidchemiker aus dem vorher für völlig indifferent gehaltenen α -Pyrrolidon durch ionische Polymerisation — Reaktionsauslöser sind Lactamationen — erhältlich ist, fand wegen seiner gegenüber Nylon 6 und Nylon 66 wesentlich höheren Wasseraufnahme, bei 100% relativer Feuchte etwa 28%, längere Zeit großes Interesse bei den Synthesefaser-Herstellern. Die gleichmäßige Polymerisation stößt aber im großen, selbst in Gegenwart sehr wirksamer Co-Katalysatoren, offenbar auf Schwierigkeiten; auch die Ausbeuten sind nicht ganz befriedigend. Die Hauptschwierigkeit ist jedoch die thermische Unbeständigkeit des Polyamids, so daß ein Schmelzspinnen nur bei ganz kurzer Verweilzeit möglich ist. Obwohl man gewisse Möglichkeiten der Stabilisierung der Molekülketten gegen Depolymerisation von der Carboxylseite her gefunden hat, dürfte das Schmelzspinnen im großen kaum mit wirtschaftlichem Erfolg durchzuführen sein. Andererseits hat auch die wichtigste Eigenschaft der P 4-Faser, die hohe Feuchtigkeitsaufnahme, für den Textiltechniker nicht nur vorteilhafte Konsequenzen. Man ist heute der Meinung, daß die Synthesefasern in Bekleidungstextilien die Träger der Stabilität sein sollen.

Die Anpassung an die hygienischen Erfordernisse soll dann durch Mischung mit anderen Faserstoffen und durch geeignete Modifizierung der Synthetischen, z. B. durch Texturierung oder nachträgliche Oberflächenveränderung der Fasern erfolgen. Die Aussichten für eine technische Produktion von Nylon 4 sind also z. Z. nur gering.

Bei Nylon 6 ist die Weiterentwicklung auf der

Rohstoffseite immer noch stark im Gang. Primäre Ausgangsstoffe sind, praktisch gleichberechtigt, Phenol und Cyclohexan. Phenol, das jetzt zum größten Teil nach dem modernen Cumolverfahren produziert wird, und Cyclohexan, das aus Erdölfractionen direkt oder durch Umlagerung erhalten werden kann, stehen beide heute und in absehbarer Zukunft in praktisch unbegrenzter Menge und billig zur Verfügung, so daß der weitere Auf- und Ausbau der Lactamfabrikationen durch Rohstoffüberlegungen nicht gehemmt ist. Es steht zu erwarten, daß in zwei, spätestens drei Jahren die Produktion an Caprolactam für Fäden und Fasern die an Nylonsalz für Nylon 66 erreichen bzw. überschreiten wird. Die Ursachen für diese Entwicklung sind im wesentlichen wirtschaftlicher und verfahrenstechnischer Art.

Bedeutsam ist dabei der Umstand, daß mehrere, ungefähr gleichwertige Verfahren zur Verfügung stehen, so daß immer eine Ausweichmöglichkeit gegeben ist, wenn aus irgendeinem Grund einer dieser Wege sich verbieten sollte.

Bei Nylon 66 verläuft die Entwicklung der Rohstoffherstellung in ruhigeren Bahnen. Die Adipinsäure wird heute ganz überwiegend aus Cyclohexan hergestellt, das Diamin zum Teil aus Adipinsäure nach dem alten Weg, zum Teil aber auch aus Furfurol über Tetrahydrofuran, 1,4 Dichlorbutan und Adipinsäuredinitril. Es sieht so aus, als ob in der Reihe der Einkomponentenpolyamide das Polycaprolactam das Optimum wäre. Wirtschaftlich betrachtet trifft dies jetzt und in absehbarer Zukunft zweifellos zu, nicht aber hinsichtlich der Verfahrenstechnik bei der Faserherstellung und hinsichtlich der Qualitätseigenschaften des Endproduktes. Hier gebührt dem Nylon 7 eindeutig der Vorrang.

Der Vergleich von Nylon 6 mit dem zur Zeit, wenn überhaupt, technisch nur in Rußland als „Onanth“-Faser hergestellten Nylon 7 ist besonders interessant. Nylon 7 kann ohne Einschränkung als das ideale Polyamid für das Schmelzspinnen bezeichnet werden. Das polymere Spinnut enthält so gut wie keine monomeren Anteile im Gegensatz zu „6“, und die Schmelze ist praktisch beständig, wenn, um Nachkondensation auszuschließen, eine Endgruppenstabilisierung erfolgte. Verkrackung tritt auch bei langem Erhitzen auf Spinnentemperatur nicht ein. Nylon 7 ist damit prädestiniert für kontinuierliches Polykondensieren und Spinnen, ohne daß irgendwelche verfahrenstechnische Nachteile wie bei Nylon 6 infolge Monomerrückbildung in Kauf genommen werden müßten. Es zeigt weiter maximale Kristallisationsfähigkeit ohne Rücksicht auf die Lage der Ketten in der orientierten Faser (parallel oder antiparallel).

Obwohl die Vorteile dieses Polyamids gegen „6“, etwas höherer Schmelzpunkt, relativ hoher E-Modul, Freiheit von Monomeren und ein wenig bessere Lichtbeständigkeit als Folge stärkerer Kristallinität, bereits seit fast 25 Jahren voll erkannt sind, ist es bisher trotz vieler Bemühungen in der ehemaligen IG, in deren Nachfolgewerken, in Rußland und bei der Union Carbide in Amerika nicht gelungen, ein wirtschaftlich konkurrenzfähiges Verfahren für das monomere C₇-Lactam oder die ω -Aminoheptansäure zu finden.

Auf Nylon 8, 9 und 10 will ich hier nicht weiter eingehen. Bemerkt sei nur, daß Nylon 8 aus Capryllac-

tam auf Basis Acetylen (Reppe) oder Butadien (Ziegler) technisch durchaus herstellbar ist, daß aber der Vorteil der Monomerenfreiheit und der speziell für technische Fasern wichtige der geringeren Feuchtigkeitsaufnahme nicht den höheren Preis ausgleichen können. Wenn es später einmal gelingt, Nylon 8 auf Äthylenbasis herzustellen, wird das Preisverhältnis zu Caprolactam günstiger, zumal bei den höheren Ringen die Umsetzungen in der Regel mit etwas besseren Ausbeuten ablaufen.

Nylon 11, Rilsan, dagegen verdient hier noch eine kurze Erwähnung. Der E-Modul ist wegen des hydrophoben Charakters im Gegensatz zu 66 oder 6 kaum abhängig von Schwankungen der Luftfeuchtigkeit, so daß der übrigens recht schöne Griff als eine praktisch konstante Wareneigenschaft bezeichnet werden kann. Das dem Nylon 12 entsprechende Lactam ist technisch ebenfalls zugänglich (Wilke). Es polymerisiert aber recht langsam und der Schmelzpunkt des Polyamids liegt tiefer als beim Rilsan, so daß man dem letzteren für Fäden den Vorzug geben wird. Praktisch ist jedoch der Marktanteil des Rilsans noch verschwindend gegenüber Nylon 66 und Nylon 6 bzw. Perlon.

Von den 3 Hauptgruppen der faserbildenden Polyamide, den Polycarbonamiden wie Nylon 66 oder Perlon, den Polyharnstoffen und den Polyurethanen, hat bis jetzt nur die erste große, ja überragende Bedeutung erlangt. Fasern bzw. Drähte und Borsten aus Polyurethanen sind Spezialitäten geblieben, schon deshalb, weil die Herstellung der Polyurethanfasern aufwendiger und schwieriger ist und weil nur verhältnismäßig niedere Schmelzpunkte erreichbar sind. Es hat aber den Anschein, als ob jetzt durch das Aufkommen der Spandex-Fasern auf Polyurethanbasis die Situation sich je länger je mehr ändern wird, zumal Aussicht besteht, daß diese hochelastischen Fasern auch in der Spinnerei, z. B. in Kombination mit Wolle, breitere Verwendung finden werden.

Die zweite Gruppe, die Polyharnstoffe, ist bisher so gut wie unbeachtet geblieben. Diese Lücke ist kürzlich in Japan durch eine schon im vergangenen Jahr hier erwähnte Polyharnstoff-Faser, die Urylon-Faser, geschlossen worden. Urylon wird durch Polykondensation von Harnstoff mit Nonamethylendiamin aus Azelainsäure, also auf Fettbasis, gewonnen. So interessant diese Faser für den Polyamidfachmann sein mag, größere Bedeutung wird man ihr kaum beimessen dürfen; es ist nicht von ungefähr, daß vordem die Polyharnstoffe keine Berücksichtigung gefunden haben. Es lassen sich zwar leicht Polymere mit hohem Schmelzpunkt herstellen, aber dieser Vorteil kann praktisch doch nicht recht ausgenutzt werden, weil die thermische Beständigkeit der Polyharnstoffe sehr zu wünschen übrig läßt. Der Schmelzpunkt des Urylons liegt bei 237° und dürfte ziemlich an der oberen Grenze des Diskutablen liegen. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur verkracken die Fadenmoleküle der Polyharnstoffe ziemlich leicht und zerfallen in Bruchstücke mit Aminogruppen an einen und äußerst reaktionsfähigen Isocyanatgruppen am anderen Bruchende. Teilweise tritt bei Abkühlung wieder Rekombination ein. Da aber auch die Harnstoffbrücken in den Ketten reaktionsfähig sind und sich mit Isocyanaten unter Bildung von Verzweigungen mit Biuretstruktur umsetzen können, treten leicht unkontrollierbare, blei-

bende Veränderungen in der Spinnerschmelze ein. Bei weiterem Erhitzen und neuerlicher Verkrackung können dann Brücken zwischen zwei Ketten und schließlich Vernetzungen entstehen, die das Schmelzspinnen, insbesondere das Recken der Fasern sehr ungünstig beeinflussen.

Die Verarbeitung von Polyharnstoffen in der Schmelzspinnerei ist also mit großen Unsicherheitsfaktoren belastet. Dazu kommt noch ein wirtschaftlicher Gesichtspunkt: Es ist wenig sinnvoll, einen großen Anteil eines verhältnismäßig teuren Stoffes, hier eines Diamins, zu kombinieren mit einem sehr kleinen Anteil einer billigen niedermolekularen Carbonsäure, in diesem Fall also der Kohlensäure, wenn man nicht ganz wesentliche und spezifische Vorteile erwarten darf. Die Polyharnstoffäden sind gut färbbar. Was sie vor anderen Polyamidfäden wirklich voraus haben, ist eine bessere Säurebeständigkeit, die aber nicht so zu Buch schlägt, um einen höheren Preis für die allgemein üblichen Verwendungen zu rechtfertigen.

Es soll hier noch ein anderes, ebenfalls stark im Fluß befindliches Arbeitsgebiet wenigstens kurz berührt werden: Die Herstellung von Polyamidfasern mit besonders hohem Schmelzpunkt und entsprechender Temperaturbeständigkeit.

Man hat schon vor längerer Zeit und bereits vor der Entwicklung der Polyesterfasern auf Terephthalsäurebasis versucht, durch Verwendung von Komponenten mit aromatischen Kernen Erweichungstemperatur und Schmelzpunkt von Polyamidfasern über das bei Nylon 66 Erreichte hinaus zu steigern. So ist für Zweikomponentenpolyamide das $\beta\beta$ -Diamino-1,4-Diäthylbenzol als Aminkomponente verwendet worden, als die Carbonsäure die Phenyl-1,4-di-(β)-propionsäure. Auch die Terephthalsäure ist damals schon als Säurekomponente herangezogen worden.

Zur Herstellung von hochtemperaturfesten Fasern, die für spezielle Zwecke technischer Art verwendet werden sollen, geht man in den letzten Jahren neue Wege. So hat man aromatische Tetraaminverbindungen, in denen jeweils 2 primäre Aminogruppen orthoständig angeordnet sind, mit Dicarbonsäuren zu Alkylenpolyamidimidazolen verkettet. Man hat weiter das Dianhydrid der Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure, das Pyromellithsäureanhydrid, mit $\alpha\omega$ -Diaminen zu Polyimiden kondensiert und ist schließlich dazu übergegangen, durch Umsetzen von aromatischen 1,3-Diaminen mit Isophthalsäurechlorid rein aromatische, hochschmelzende und sehr temperaturresistente Polyamide herzustellen. Derartige Polymere können jedoch in der Regel nicht mehr nach einem Schmelz- oder Extrudierprozeß verarbeitet, sondern müssen aus Lösungen in besonders aktiven Lösemittelkombinationen versponnen werden. Die Herstellung dieser Polyamide und ihre Verarbeitung ist also recht umständlich und deshalb auch kostspielig. Für solche Spezialitäten, z. B. die Faser HT 1 von Du Pont, müssen deshalb wesentlich höhere Preise bezahlt werden. Diese Entwicklung verdient weiter aufmerksam verfolgt zu werden.

Die Chemie der linearen Polyester

Diese Chemie, mit für hochschmelzende Textilfasern unentbehrlichen aromatischen Komponenten, in der Regel Dicarbonsäuren, ist weniger umfangreich als die der Polyamide, obwohl natürlich auch hier, aber

mehr zur Klärung der großen Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Fasereigenschaften, zahlreiche Kombinationen synthetisiert und nach allen Richtungen durchgeprüft wurden.

Von allen z. Z. diskutablen Dicarbonsäuren kommt der Terephthalsäure eine völlig beherrschende Stellung zu. Sie ist die gegebene Säurekomponente, nicht nur, weil sie gerade in Kombination mit dem einfachsten und billigsten Glykol, dem Äthylenglykol, einen ausgezeichnet spinnbaren Polyester mit richtiger Lage des Schmelzpunkts (ca. 260°) ergibt, sondern, und noch mehr deshalb, weil die Rohstoffgrundlage in absehbarer Zukunft völlig gesichert ist und sehr wirtschaftliche Verfahren zu ihrer Herstellung ausgearbeitet sind.

Während noch vor zwei Jahrzehnten die Beschaffung größerer Mengen p-Xylol in für die Oxydation zu Terephthalsäure ausreichend reinem Zustand ein schwieriges Problem war, liefert heute die Petrochemie diesen Ausgangsstoff billig und in sehr guter Qualität. Neben den verschiedenen Oxydationsverfahren (mit Salpetersäure oder mit Luftsauerstoff) steht noch ein weiterer, zukunftssträchtiger Prozeß zur Verfügung, das Henkel-BASF-Verfahren, bei dem Di- und Polycarbonsäuren der Benzolreihe in Form von Salzen, z. B. Kalisalzen, durch eine Hochtemperaturisomerisierung in das thermodynamisch bevorzugte, stabile Endprodukt Terephthalsäure umgewandelt werden. Bei Polycarbonsäuren werden in diesem Falle die über zwei Säurereste hinaus vorhandenen Carboxylgruppen als Kohlendioxyd abgespalten. Die Basis für die zur Umlagerung bevorzugte o-Phthalsäure ist je länger je mehr das durch Aromatisierung aus Erdöl gewonnene o-Xylol, so daß auch für dieses Verfahren bei normal funktionierender Wirtschaft ein Rohstoffmangel nicht eintreten kann. Das Isomerisierungsverfahren hat gegenüber der Oxydation von technisch reinem p-Xylol den Vorteil, daß eine völlig reine Terephthalsäure resultiert.

Von den außer Terephthalsäure technisch zugänglichen aromatischen Dicarbonsäuren mit p-Stellung der Carboxyle ist in erster Linie noch die Naphthalin-2,8-dicarbonsäure zu nennen. Sie gibt mit Äthylenglykol einen ebenfalls recht gut spinnbaren Polyester, der merkwürdigerweise fast den gleichen Schmelzpunkt aufweist wie das Polyäthylenterephthalat. Hieraus schon können gewisse Schlüsse auf strukturelle Besonderheiten in diesem Polyester gezogen werden. Die größere Masse des Naphthalinkernes vermindert offenbar die laterale Kohäsion, so daß der zu erwartende Einfluß der größeren Steifigkeit auf die Lage des Schmelzpunkts in dieser Weise kompensiert wird. Ein sorgfältiger Vergleich der Fäden aus diesen beiden Polyestern wird sicher für die Kenntnis der strukturellen Verhältnisse in Polyesterfäden noch interessante und für die Fasertechnologen wichtige Erkenntnisse bringen.

Variationen der Glykolkomponente haben bei Terephthalsäure mit einer Ausnahme zu keiner technisch bedeutsamen anderen Kombination geführt. Das an sich gut zugängliche 1,4-Butandiol gibt schon einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt. Die Ausnahme ist das 1,4-Dimethylolcyclohexan, das Perhydrierungsprodukt des Terephthalsäuredimethylesters. Diese von der Eastman Kodak Co. gefundene Kombination (Kodel)

basiert also ausschließlich auf Terephthalsäure als Rohstoff. Der von den Erfindern erwartete Versteifungseffekt tritt aber nur dann ein, wenn dieses Glykol ganz überwiegend in der trans-Konfiguration eingesetzt wird. Glücklicherweise ist es möglich, das Verhältnis cis-trans im gewünschten Sinne zu beeinflussen.

Der Vergleich der beiden Fasertypen, also des Terylenotyps und des Kodelyps zeigt jedoch, daß das Polyäthylenterephthalat in der Gesamtwertung eindeutig an der Spitze liegt. Ohne Konzession bezüglich des Schmelzpunktes war es hier möglich, die Stabilität der Schmelze so hoch zu treiben, daß heute Polymerisation und Verspinnung im großen kontinuierlich durchgeführt werden können. In den Vereinigten Staaten ist das schon seit einigen Jahren der Fall, seit kurzem auch in Japan. Damit ist der früher geltend gemachte Vorteil der größeren thermischen Stabilität des Dimethylolcyclohexanesters, der allerdings auch noch höher schmilzt, nicht mehr als wesentlicher Vorteil zu betrachten. In bezug auf Färbbarkeit bzw. Farbechtheit ist den Fäden aus Polyäthylenterephthalat ebenfalls der Vorzug zu geben. Das gleiche gilt bezüglich Festigkeit und Abriebwiderstand. Der letztere liegt aber bei der Kodelfaser immer noch 10 bis 20 % über der Wolle, und diese relativ gute Übereinstimmung hat dann zur Folge, daß diese Polyesterfaser wie Wolle nur geringe Pillneigung aufweist und daß beide Fasern im Gemisch sich im Gewebe ziemlich gleichmäßig abarbeiten.

Wegen der Unterlegenheit in bezug auf mechanische Eigenschaften kommt die Faser vom Kodelyp vorwiegend für Bekleidungstextilien in Frage, weniger für technische Zwecke. Auch der gute Griff weist in diese Richtung. Man darf also wohl annehmen, daß sich der Kodelyp im Lauf der Zeit mehr zu einer Spezialität entwickelt, während den Fasern aus Polyäthylenterephthalat ein sehr breites Einsatzgebiet, insbesondere auch auf dem technischen Sektor, offensteht.

Bei der gegebenen Situation ist es verständlich, daß das Bestreben der Chemiefaser-Industrie nicht so sehr darauf gerichtet sein konnte, weitere ganz neue Grundtypen zu schaffen, solange nicht neuartige und hervorragend geeignete Polyesterkomponenten durch neue Verfahren billig und in großer Menge verfügbar gemacht werden können, als vielmehr darauf, die Eigenschaften des Polyäthylenterephthalats durch anteilmäßig geringe, modifizierende Zusätze gezielt zu beeinflussen. Hierzu gehört die Erleichterung der Farbstoffaufnahme durch den Kristallisationsgrad herabsetzende Störkomponenten, weiter die Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Faser in dem Sinn, daß der Nachteil der Pillbildung gemildert wird u. a. m. Für solche Abwandlungen kommen zum Einkondensieren als dritte Komponente vornehmlich andere Glykole und andere Dicarbonsäuren, aber auch Oxycarbonsäuren in Frage. Die Auswahl an wohlfeilen, technisch zugänglichen Glykolen ist nun nicht eben groß, zumal gewisse billige Handelsprodukte mit Äther- und Thioätherbindungen von vornherein ausscheiden müssen, weil sie die Eigenschaften der Polyester sehr nachteilig beeinflussen, besonders hinsichtlich Lichtehtigkeit und Thermostabilität. Viel größer ist die Zahl der für diesen Zweck in Frage kom-

menden Dicarbonsäuren. Aliphatische Vertreter wie Sebacinsäure können starke Effekte geben, sind aber doch kritisch zu betrachten, weil die rein aliphatische Esterbindung ziemlich hydrolyseanfällig ist, was sich besonders beim Färben unter Druck nachteilig bemerkbar machen kann. Günstiger sind aromatische Dicarbonsäuren wie die billige Isophthalsäure. An Oxycarbonsäuren mit alkoholischem Hydroxyl kommen z. B. die 3- oder 4-Oxyäthoxybenzoesäuren in Betracht.

Um die Pillneigung herabzusetzen, ist es in der Regel notwendig, auch die durchschnittliche Kettenlänge etwas zu kürzen, aber dies geschieht nicht ganz ohne Konzession zu Lasten anderer Qualitäten, z. B. des Erholungsvermögens.

Eine in dieser Richtung modifizierte Faser ist das Dacron 64 von Du Pont. Hier ist eine kleine Menge des Natriumsalzes der Sulfoisophthalsäure einkondensiert. Es gibt auf diesem Gebiet eine große Zahl von Variationsmöglichkeiten, deren sorgfältige Prüfung auf allen fraglichen Anwendungsgebieten der Fasern einen großen Aufwand erfordert. Durch den Einbau sulfogruppenhaltiger Komponenten wird natürlich das färberische Verhalten auch in qualitativer Hinsicht verändert. Derartige Faserstoffe lassen sich durch gewisse ausgewählte basische Farbstoffe, z. B. solche der Astrazonreihe, färben.

Selbstverständlich hat man auch versucht, den umgekehrten Weg einzuschlagen und basische Reste in die Polyesteroleküle eingeführt. Die Ergebnisse waren aber unbefriedigend. In der Regel war eine beträchtliche und durch Bleichen nicht mehr zu beseitigende Verfärbung der Fäden unvermeidlich. Wir werden sehen, daß ähnliche Beobachtungen auch bei den Acrylfasern gemacht wurden. Der naheliegende Gedanke, das Polyäthylenterephthalat durch Einbau von bifunktionellen Amidgruppenbildnern zu modifizieren, hat aus den gleichen Gründen zu keinen praktischen Erfolgen geführt. Es ist offensichtlich so, daß schon schwach basische Gruppen die Verkrackung der Esterbindung in der Hitze begünstigen.

Polyformaldehyd

Nachdem es gelungen ist, den Formaldehyd ionisch in ein sehr hochmolekulares Polyoxymethylen zu verwandeln und Wege gefunden wurden, solche Polymere in verschiedener Weise soweit gegen thermischen Abbau durch Monomerabspaltung vom Kettenende her zu stabilisieren, daß man sie zu Formlingen verspritzen kann, war zu erwarten, daß sie sich auch durch Schmelzspinnen verarbeiten lassen würden. Man kann in der Tat Fäden mit Festigkeiten von 6 bis 8 g/den bei noch guter Bruchdehnung erhalten. Gegen eine breite textile Verwendung sprechen jedoch gewisse Nachteile. Trotz der hohen Kristallinität sind die Fäden ebenso wie auch solche aus anderen Polyacetalen sehr lichtempfindlich: sie werden autoxydativ abgebaut. Außerdem sind sie, ungeachtet der sehr niedrigen Wasseraufnahme, ziemlich säureempfindlich. Ein Färben von Wollmischungen, z. B. mit sauren Farbstoffen, dürfte ohne ernste Schädigung der Chemiefaser kaum möglich sein. Die Polyformaldehydfasern oder -fäden werden also wohl nur für spezielle Zwecke interessant sein.

Polyolefinfasern

Das Niederdruckpolyäthylen ist zwar ein sehr guter Faserbildner, aber die Formstabilität der durch Rekking orientierten Erzeugnisse ist mäßig. Es besteht Neigung zu „kaltem Fluß“. Die Faser ist deshalb selbst für Textilien, bei denen ein sehr niedriger Schmelzpunkt noch tragbar wäre, nur beschränkt von Interesse. Viel wichtiger ist die Polypropylenfaser aus im wesentlichen isotaktischem Polymer, das Fäden mit einem Erweichungspunkt von etwa 150° liefert. Für manche textile Zwecke ist auch hier die Schmelztemperatur zu niedrig, so daß sich von vornherein Beschränkungen ergeben. Dazu kommen noch Schwierigkeiten beim Färben. Man muß also wohl feststellen, daß Polypropylen („Meraklon“) im textilen Sektor vorläufig eine Spezialität bleiben wird, während für technische Anwendungen ein sehr viel breiteres Feld offensteht, sofern hier neben Festigkeit und Elastizität nicht auch noch gute Lichtechtheit verlangt wird.

Die Aussichten, die Polypropylenfaser leicht färbbar zu machen, und zwar so, daß dem Färber die ganze Palette bis zum tiefen Schwarz zur Verfügung steht, müssen skeptisch beurteilt werden, trotz immer neuer Meldungen über Fortschritte auf diesem Gebiet. Ein Färben in tieferen Tönen — Pastelltöne sind leicht erreichbar — wird wohl am besten durch Aufpfropfen farbstoffaffiner Seitenzweige möglich sein.

Fäden aus Vinylpolymerisaten

Fäden aus Polyvinylhalogeniden haben zwar noch immer eine Bedeutung, besonders in England, Frankreich, Japan, Italien und den USA, aber in den letzten Jahren hat sich auf diesem Gebiet nicht mehr viel ereignet. Immerhin ist in England vor Jahresfrist von Courtaulds eine schwerverbrennliche Faser aus einem Co-Polymer von Acrylnitril und Vinylidenchlorid 1 : 1 neu herausgebracht worden. Sie wird aus Acetonlösung nach dem Trockenspinnverfahren hergestellt. Für den Kontinent wird sie weniger interessant sein. Bei den Acrylfasern im engeren Sinne lag anfangs die Hauptschwierigkeit in der schlechten Färbbarkeit. Störend war auch die Neigung zur Vergilbung, besonders bei Einwirkung von alkalisch reagierenden Flotten. Die Verfärbungstendenz hängt mit der Labilität von Endgruppen zusammen, die sich unter Ausbildung von Doppelbindungen verändern. Um dieser Schwierigkeit abzuweichen, hat man die Polymerisationsbedingungen variiert und weiter durch frühzeitiges Abbrechen der Reaktion erreicht, daß der Anteil an niedrig polymerer Substanz und damit auch die Zahl der labilen Endgruppen ganz wesentlich herabgesetzt wurde.

Andererseits ist von zahlreichen Bearbeitern versucht worden, die Färbbarkeit durch Einführung basischer Gruppen grundsätzlich zu verbessern. Auf diesem Weg wurden denn auch sehr gute Resultate erzielt. Indessen zeigte sich, daß die basisch substituierten Polyacrylnitrile wieder mehr zur Vergilbung im alkalischen Medium neigten. Nachdem aber gefunden war, daß Polyacrylnitrilfasern eine spezifische Affinität für basische Farbstoffe aufweisen und daß solche Färbungen mitunter ganz überraschend gute Echtheitseigenschaften besitzen, verlegte man sich mehr auf das

Einpolymerisieren von Co-Komponenten mit sauren Gruppen, insbesondere Sulfogruppen, beispielsweise von styrolsulfonsaurem Natrium.

Um die Wasserquellbarkeit der Faser zu erhöhen und das Eindringen von Farbstoffen verschiedener Art zu erleichtern, ist man bereits vor längerer Zeit auf Co-Polymere übergegangen, die etwa 8 bis 12% Vinylacetat oder Acrylsäuremethylester und gegebenenfalls noch eine saure Komponente enthalten. Dieser Kompromiß muß indessen mit einer Herabsetzung des Erweichungspunktes und einem Rückgang in der Formstabilität bezahlt werden.

Für die Zukunft der Acrylfaser ist der Übergang zur Propylenbasis von entscheidender Bedeutung. Damit ist auch die Acrylfaser wie die anderen synthetischen Fasern unmittelbar auf die Basis Erdöl gestellt.

Fasern auf Basis Vinylidencyanid

Das homopolymere Polyvinylidencyanid kommt wegen seiner thermischen Unbeständigkeit praktisch als Faserrohstoff nicht in Frage. Technisch allein bedeutsam ist nach Forschungen bei Goodrich Co. das durch radikalisch gestartete Polymerisation leicht erhältliche Co-Polymer mit Vinylacetat. Hier liegt der relativ seltene Fall einer regelmäßigen 1 : 1 Polymerisation vor. Wirtschaftlich sehr wichtig ist die Tatsache, daß Vinylacetat zu den billigsten Monomeren gehört, so daß der teurere Preis der Nitrilkomponente zum Teil wieder ausgeglichen wird. Das Co-Polymer wird nach einem Naßstreckspinnverfahren auf Fasern verarbeitet. Der Vorteil dieser Darvan-Faser gegenüber den Polyacrylnitrilfasern ist die wesentlich bessere Formbeständigkeit, insbesondere in heißem Wasser; offenbar eine Folge der stärkeren Ausbildung von Nebenvalenzen zwischen den hochpolaren Nitrilgruppen und zwischen diesen Nitrilgruppen und den Ester-carbonylen. Auffallend ist, daß trotz dieser Stabilisierung der Struktur durch Dipolkräfte auch hoch gereckte Fäden nur eine geringe Orientierung und keine Kristallinität zeigen. Anscheinend hängt dies damit zusammen, daß die starken intermolekularen Anziehungskräfte rasch ein sehr stabiles, aber unregelmäßiges Netzwerk ausbilden, das zu einem hohen Umwandlungspunkt zweiter Ordnung und einem Erweichungspunkt bei etwa 180° führt. Bei anderen Co-Monomeren mit symmetrischem Molekülbau wie Vinylidenchlorid entstehen jedoch kristalline Polymere.

Im Zusammenhang mit der starken Quervernetzung durch polare Kräfte treten Schwierigkeiten beim Färben mit den praktisch allein in Frage kommenden Suspensionsfarbstoffen auf, die aber durch Zugabe eines strukturlockernden Carriers zur Farbflotte zu beheben sind.

Die Darvan-Faser besticht durch weichen, warmen Griff, der an den der Faser aus 2¹/₂-Acetat erinnert. Wesentlich ist gegenüber dieser letzteren die Elastizität, insbesondere die Bauschelastizität und die Formbeständigkeit in feuchter Wärme. Von geringer Verdehnung, z. B. um 1%, erholt sich die Faser recht schnell. Sie liegt in dieser Hinsicht zwischen Wolle und Seide einerseits und den Acrylfasern mit wenig oder gar keinem Co-Polymerenanteil andererseits.

Im übrigen sind die mechanischen Eigenschaften nur als durchschnittlich zu bewerten, so daß die Darvan-Faser wohl für Bekleidungs-zwecke geeignet ist, wegen ihrer im Vergleich zu Polyamid- und Polyesterfäden relativen Sprödigkeit und ihrer mäßigen Festigkeitseigenschaften für technische Zwecke aber kaum in Frage kommen wird.

Fasern aus Polyvinylalkohol

Die in Japan zu großer Produktion entwickelte Faser (dort: Vinyon) konnte in anderen Ländern nur die Dimension einer Spezialität erreichen. Verbesserungsmöglichkeiten könnte man sehen, wenn es möglich würde, einen streng linearen Polyvinylalkohol herzustellen. Besonders interessant wäre es, wenn es gelänge, den Polyvinylalkohol partiell isotaktisch oder syndiotaktisch herzustellen.

Damit könnte die Wasserbeständigkeit beträchtlich erhöht und wahrscheinlich auch der Griff verbessert werden. Wege zur Modifizierung der Färbbarkeit sind viele gegeben, so daß von dieser Seite einer breiten Verwendung auf dem Textilsektor kein Hemmnis entgegenstehen würde. Eine andere Frage ist der Preis. Es hat sich herausgestellt, daß die PA-Faser in den Ländern des Westens nicht so billig hergestellt werden kann wie eine Zeitlang geglaubt wurde.

Lebendiger Pioniergeist

Viele wichtige Probleme harren noch der Lösung. Von allen Seiten, von der reinen Chemie her, von der Verfahrenstechnik und vom Verarbeiter werden ständig neue und komplexer werdende Fragen aufgeworfen. Ihre Lösung und die praktische Auswertung dieser Lösungen setzt die enge Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern und Fasertechnologen voraus. Daß für diese Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sich immer wieder Nachwuchskräfte mit bestem fachlichem Können finden mögen, Forscher und Techniker, die sich dieser verwirrenden Vielzahl von Problemen mit Zähigkeit, aber auch mit Begeisterung und Hingabe annehmen, ist ein ernstes Anliegen. Der Pioniergeist muß in der Chemiefaser-Industrie lebendig bleiben.