

ÖSTERREICHISCHE CHEMIKER-ZEITUNG

Schriftleiter: Dr. A. Siegel

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

Polypropylenfasern*

Von G. Natta, Mailand

Istituto di Chimica Industriale, Mailand

Mit 21 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. März 1961)

Die insgesamt in der Welt erzeugten vollsynthetischen Fasern (zirka 500 000 t) stellen auch heute noch nur einen kleinen Prozentsatz (ungefähr 3 Gewichtsprozent) des Welttextilmarktes (zirka 14 Millionen t) dar, der sich vorwiegend aus Naturfasern (Baumwolle $9 \cdot 10^6$ t, Wolle $1,4 \cdot 10^6$ t) und Chemiefasern auf Cellulosebasis ($\sim 2,8 \cdot 10^6$ t) zusammensetzt. Dies beruht auf dem hohen Preis der synthetischen Fasern und auf der Tatsache, daß die ersten von diesen (Nylon 66) erst seit wenig mehr als zwanzig Jahren — ein Zeitraum, der im Vergleich zu der tausendjährigen Anwendung der Naturfasern relativ kurz ist — auf dem Markt erschienen sind.

So besitzen einige der synthetischen Textilfasern wertvolle Eigenschaften, doch ist der Herstellungspreis der polymeren Ausgangsstoffe sehr hoch, da sie nur über eine Reihe langwieriger chemischer Operationen zugänglich sind. Es genügt in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, daß die bekanntesten Methoden zur Produktion von Nylon 66, vom Benzol ausgehend, mindestens sieben verschiedene getrennte chemische Umwandlungen erfordern, von denen eine jede mit ihren Ausbeuten und mit ihren Kosten den Endpreis beeinflussen, bis man schließlich zu den spinnfähigen Polymeren gelangt. Auch die aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Äthylen herstellbaren Polyesterfasern verlangen eine Reihe nicht einfacher chemischer Operationen, bis man zu den spinnfähigen Polymeren gelangt.

Andere synthetische Textilfasern, die aus Hochpolymeren gewonnen werden, deren Synthese einfacher und weniger kostspielig ist, wie z. B. Vinyl- und Acrylpolymeren, erfordern jedoch Spinnprozesse, die mit Lösungen dieser Polymeren arbeiten. Derartige Spinnverfahren sind teurer als das direkte Verspinnen der Polyamide und Polyester aus der Schmelze.

Das isotaktische Polypropylen unterscheidet sich von diesen und anderen synthetischen makromolekularen Produkten, die zur Herstellung von Textilfasern geeignet sind, durch den geringen Preis seines Ausgangsproduktes in entscheidender Weise. Das Propylen stellt heute unter allen Monomeren, die zur Gewinnung synthetischer Fasern polymerisierbar sind, das billigste dar (2,5 bis 6 Dollarcenten je nach Ort).

Bevor ich über den besonderen Typ von Polypropylenfaser, der heute in Italien industriell erzeugt wird, berichte, möchte ich einige Charakteristiken der zur Anwendung kommenden speziellen Polymeren hervorheben und ihre besondere chemische Konsti-

tution und sterische Struktur, die sie von allen bisher bekannten Olefinpolymeren und auch von allen anderen makromolekularen Verbindungen, die die anderen natürlichen und synthetischen Fasern aufbauen, unterscheiden, beschreiben.

Alle früher bekannten Textilfasern bestehen, vom chemischen Gesichtspunkt aus gesehen, aus linearen Makromolekülen, die durch die Gegenwart polarer Gruppen, die die Assoziationen zwischen den Dipolen der verschiedenen Makromoleküle begünstigen, charakterisiert sind. Viele von diesen Fasern (Baumwolle, Seide, Wolle, synthetische Polyamidfasern) enthalten außerdem noch andere intermolekulare Assoziationen, die mittels Ausbildung von Wasserstoffbrücken, deren Bildungsenergie je nach der besonderen Art der Bindung 5 bis 10 kcal/Mol beträgt, zustande kommen. Auf diese Weise entstehen Brückenbindungen zwischen den verschiedenen Makromolekülen, die eine Erhöhung der Schmelztemperatur hervorrufen und die sich dem kalten Fluß entgegenstellen.

Das Vorliegen zahlreicher Wasserstoffbindungen pro Monomereinheit ist die Ursache, die es unmöglich macht, die Cellulose im Schmelzverfahren zu verspinnen, da vor dem Schmelzen Zersetzung erfolgt.

Aus Kohlenwasserstoffen aufgebaute Textilfasern

Auf Grund der oben geschilderten Sachlage hielt man es bis vor einigen Jahren für unmöglich, aus Polymeren, die keine polare Gruppen enthalten — wie z. B. aus Kohlenwasserstoffpolymeren — wertvolle Textilfasern zu gewinnen. Diese Überzeugung wurde noch dadurch verstärkt, daß die ersten Polymeren des Äthylens, die nach dem Hochdruckverfahren erhalten wurden, Fasern mit geringer Reißfestigkeit (zirka 1 g/den) lieferten. Erst später konnte man feststellen, daß dies damit zusammenhing, daß diese Polyäthylene nicht völlig linear aufgebaut sind und stark verzweigte Makromoleküle enthalten. Diese Verzweigungen setzen nicht nur die Kristallinität herab, sondern wirken auch als innere Weichmacher, die die Kriechvorgänge begünstigen. Die normalen Hochdruck-Polyäthylene enthalten 1 bis 3% an Methylgruppen, die das Vorhandensein zahlreicher Seitenketten anzeigen. Die ersten mittels TiCl_4 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ gewonnenen Ziegler-Polyäthylene¹ enthielten ungefähr 0,5% Methylgruppen, und nicht wesentlich davon verschiedene Gehalte zeigten auch die Phillips-Polyäthylene (Marlex) sowie Polyäthylene,

¹ K. Ziegler, Belg. P. 533 362 (16. November 1953). — K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, Angew. Chem. 67, 426 (1955).

* Vortrag, gehalten im Rahmen der Tagung „Industrielle Chemie“ in Linz am 14. September 1960.

die von der Du Pont² bei sehr hohem Druck und bei tieferen Temperaturen erhalten wurden und die weniger Verzweigungen als die normalen Hochdruck-Polyäthylene besitzen. Heterogene, mittels —TiCl_3 und Aluminium-alkylen³ gewonnene Katalysatoren sowie homogene, kohlenwasserstofflösliche Katalysatorsysteme, die metallorganische Komplexe von Zwischenschalenelementen enthalten⁴, ermöglichen die Darstellung von Hochpolymeren des Äthylens, die frei von Seitengruppen und daher vollständig linear sind und die einen sehr hohen Kristallinitätsgrad besitzen.

Diese Polymeren können im Schmelzspinnverfahren versponnen werden und liefern Fasern, die hohe Reißfestigkeiten zeigen (auch mehr als 5 g/den). Der paraffinische Griff, die Neigung zur Bildung von Fibrillen, die geringe Härte, die niedrige Schmelztemperatur stellen erhebliche Begrenzungen für den Einsatz des linearen Polyäthylens auf dem Sektor der wertvollen Textilfasern dar.

Doch noch vor der Entdeckung der völlig linearen, von Verzweigungen freien, hochmolekularen Polyäthylene waren bereits lineare, kristalline, isotaktische Polymere des Propylens laboratoriumsmäßig hergestellt und isoliert worden⁵. Diese Polymeren waren bereits im ersten Halbjahr 1954 in den Laboratorien des Instituts für industrielle Chemie des Mailänder Polytechnikums durch Extrusion des geschmolzenen Polymeren versponnen und anschließend verstreckt worden. Bereits damals sind monofile Fäden mit einer Reißfestigkeit von 75 kg/mm² gewonnen worden. Dieser Wert entspricht dem eines guten Stahls, wobei das spezifische Gewicht des Polypropylens nur ein Achtel dessen des Eisens beträgt. Bereits damals war die Bedeutung der Kristallinität für die physikalischen Eigenschaften des Polypropylens und insbesondere für diejenigen, die mit der Herstellung von Textilfasern im Zusammenhang stehen, erkannt worden. Es war außerdem festgestellt worden, daß es zur Herstellung kristalliner Polymerer der α -Olefine — im Gegensatz zu dem, was für die anderen damals zur Herstellung von Textilfasern verwendeten synthetischen Polymeren der Fall ist — nicht genügt, eine Regelmäßigkeit in der chemischen Struktur zu haben (Regelmäßigkeit bedingt durch regelmäßige Wiederholung von chemisch gleichen Monomereinheiten mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung)⁶, sondern daß auch eine sterische Regelmäßigkeit erforderlich ist.

Bis zu jenem Zeitpunkt kannte man nur amorphe Polymere des Propylens, die durch katalytische Prozesse kationischen Typs erhalten wurden und die aus Makromolekülen bestanden, die, auch vom

chemischen Gesichtspunkt aus gesehen, nicht völlig regelmäßigen Aufbau besaßen. Diejenigen, die bei Temperaturen nicht viel unterhalb von Zimmertemperatur hergestellt wurden, waren flüssig, während die bei sehr tiefer Temperatur ($\text{— } 80^\circ \text{C}$) gewonnenen scheinbar feste, nicht kristalline Fraktionen von gummiartiger Konsistenz enthielten.

Die Ursache der schlechten mechanischen Eigenschaften dieser letzteren Polymeren war durch die Tatsache bedingt, daß das Propylen, wie auch die anderen α -Olefine, durch Polymerisation asymmetrische Monomereinheiten liefert, die in enantiomorphen Formen vorliegen können (die eine Form ist das Spiegelbild der anderen). Die ungeordnete Verkettung enantiomorpher Monomereinheiten liefert Polymere, deren Struktur, vom sterischen Gesichtspunkt aus gesehen, ungeordnet ist und die daher nicht zu kristallisieren vermögen.

Die Anwendung von Polymerisationsprozessen, die wir als anionisch-koordinativ bezeichnen und die sich von denen ableiten, die K. Ziegler für die Niederdruckpolymerisation des Äthylens verwendete, hatte uns bereits während der ersten Monate des Jahres 1954 erlaubt, Polymere des Propylens zu gewinnen, die durch Lösungsmittelextraktion in Fraktionen mit voneinander ganz verschiedenen Eigenschaften auftrennen ließen. Diese Polymeren waren, falls sie einen erheblichen Anteil an nicht kristallisierbaren Makromolekülen enthielten, zur Herstellung wertvoller Textilfasern ungeeignet, weil der amorphe Anteil als Weichmacher wirkte und dadurch den kalten Fluß förderte und dem Produkt einen fettigen Griff verlieh. Bereits damals war die Notwendigkeit erkannt worden, den nicht kristallisierbaren Anteil aus den Rohpolymeren zu entfernen, um Fasern mit hohen Reißfestigkeiten zu erhalten.

Unmittelbar daran anschließend⁷ haben wir Katalysatorsysteme aufgefunden, die Rohpolymere mit einem Gehalt von mehr als 90% kristallisationsfähigen Makromolekülen liefern. Diese Rohpolymeren ergaben durch Extrusion unmittelbar Fasern mit hohen Reißfestigkeiten. Weitere Vervollkommnungen an diesen letzteren Katalysatorsystemen gestatten die Darstellung von Polymeren, die praktisch frei von ataktischen Polymeren sind und die lediglich einen kleinen Prozentsatz an isotaktischen Stereoblockpolymeren, die ebenfalls — wenn auch nicht vollständig — kristallisationsfähig sind, enthalten. Bezüglich des Verhaltens der verschiedenen Katalysatorsysteme im Zusammenhang mit der Struktur der festen Phase (z. B. kristalline α -, β -, γ - und δ -Modifikationen des TiCl_3) und der metallorganischen Komplexe, die die aktiven Zentren aufbauen, verweise ich auf unsere früheren Veröffentlichungen⁸.

² A. Larchard und D. Pease, U. S. P. 2816883 (2. August 1951).

³ G. Natta, Ital. P. 547314 (9. Dezember 1955).

⁴ M. Farina und M. Ragazzini, *Chimica e Industria* 40, 816 (1958). — G. Natta und G. Mazzanti, *Tetraedron* 8, 85 (1960).

⁵ G. Natta, P. Pino und G. Mazzanti, Ital. P. 535712 (8. Juni 1954); Ital. P. 537425 (27. Juli 1954).

⁶ G. Natta, *Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie* (8) 4, 61 (1955). — G. Natta und P. Corradini, *Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie* (8) 4, 73 (1955). — G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica und G. Mazzanti, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1708 (1955).

⁷ G. Natta, P. Pino und G. Mazzanti, Ital. P. 526101 (3. Dezember 1954); Ital. P. 545332 (16. Dezember 1954).

⁸ G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi und L. Porri, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 24, 121 (1958). — G. Natta, P. Corradini und G. Allegra, *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8) 26, 155 (1959). — G. Natta, *Experientia, Suppl.* VII, 21 (1957). — G. Natta, I. Pasquon, G. Pajaro und E. Giachetti, *Chimica e Industria* 40, 556 (1958).

Tabelle 1. Kristallinität und Reißfestigkeit von Fasern

| | Kristallinität % | Querschnitt der Ketten A ² im Kristall | Reißfestigkeit g/den | Dehnung % |
|--|--------------------|---|----------------------|------------------|
| Synthetische Fasern: | | | | |
| Isotaktisches Polypropylen | 70—85 ¹ | 33 | 6—8 ¹ | — |
| Technisch-isotaktisches Polypropylen | 55—75 ¹ | 33 | 4,5—8 ¹ | 15—30 |
| Nylon | 55—75 ² | 17,6 | 4—9,2 ³ | 16—42 |
| Lineares Polyäthylen (Niederdruck) | 65—85 ¹ | 18,2 | 3,5—6 ¹ | 10—20 |
| Polyäthylen (Hochdruck) | 40—50 ¹ | 18,2 | 1—2,5 ⁴ | 20—80 |
| Polyvinylchlorid | < 10 ¹ | 28,6 | 2,5—3,2 ¹ | 12—20 |
| Cellulosefasern: | | | | |
| Ramie | 69—71 ² | 32,8 | 6 | 3,5 |
| Baumwolle | 69—70 ² | 32,8 | 3—5 | 3—7 ⁵ |
| Viskose-Rayon | 37—40 ² | 32,8 | 1,2—5 | 8—30 |

¹ Nach unseren Messungen.

² Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 272. Berlin: Springer-Verlag. 1955.

³ Textile World's Man-Made Fiber Table 1959.

⁴ E. R. Koswell, Textile Fibers, S. 8. New York: Reinhold Publ. 1953.

⁵ A. Bayart, Caractéristiques des principales fibres textiles 1957.

Bedeutung der Kristallinität und der Orientierung

Bekanntlich bestehen alle organischen Textilfasern (sowohl natürliche als auch synthetische) aus Makromolekül mit Kettenlängen von Tausenden von Å (hundert- oder tausendmal größer als ihr Durchmesser). Diese Eigenschaft bestimmt ihre Neigung, sich unter der Wirkung des Streckens parallel zu lagern und sich in parallelen Bündeln zu assoziieren, doch nur jene Molekülketten, die aus regelmäßigen Folgen von chemisch und sterisch gleichartigen Gruppen aufgebaut sind, können kristallisieren.

Die Linearität, die Biegsamkeit und die Strukturregelmäßigkeit der einzelnen Ketten, die die Kristallisation ihrer Aggregate induzieren, sind Faktoren, die zusammen mit der Orientierung die mechanischen Eigenschaften bestimmen.

In Tabelle 1 werden die Kristallinitäten, die Zerreißeigenschaften und die Dehnung einiger organischer Fasern verglichen. Die Naturfasern, das Nylon und gewisse Polyesterfasern bestehen aus hochgradig kristallinen Substanzen.

Die Baumwolle besitzt eine recht hohe Kristallinität, die Chemiefasern auf Cellulosebasis weisen eine geringere Kristallinität auf, die Seide besitzt einen recht kleinen und die Wolle einen noch kleineren Kristallinitätsgrad.

Die Polyacryl- und die Polyvinylchloridfasern sind dagegen fast amorph, doch erleichtern die kleinen Dimensionen der Seitengruppen die Orientierung durch Strecken, und die Assoziation der Dipole ersetzt die Gitterenergie der kristallinen Polymeren, indem sie die Bündel von orientierten Makromolekeln stabilisiert.

Die hochgradig kristallinen Fasern mit hoher Schmelztemperatur zeigen im allgemeinen eine erhebliche Stabilität gegen den kalten Fluß, im Gegensatz zu den nicht kristallinen Fasern, die sich bei Temperaturen in der Nähe der Glasumwandlungstemperatur schon unter dem Einfluß geringer Beanspruchungen irreversibel verformen. Aus diesem Grund verträgt die Mehrzahl der nicht kristallinen synthetischen Fasern keine hohen Temperaturen.

Die kristallinen Naturfasern, die im Ursprung nur schwer variierebare Struktureigenschaften besitzen, können nur eine begrenzte Auswahl an Eigen-

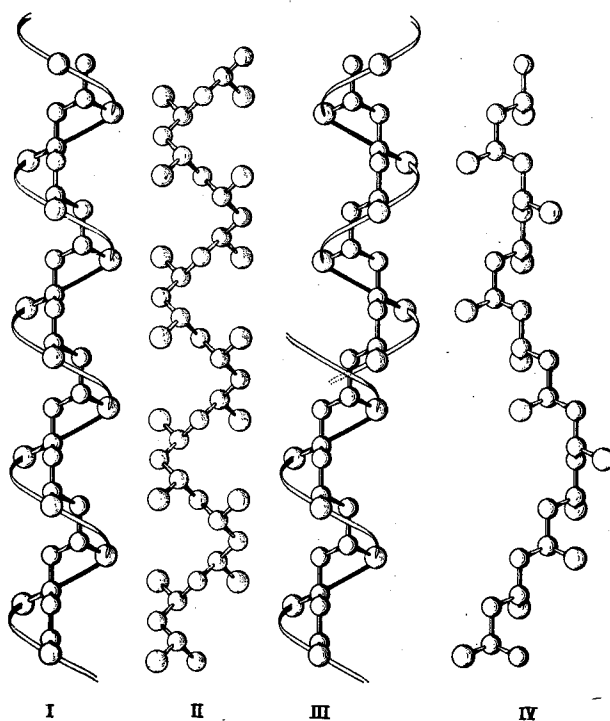


Abb. 1. Vergleich zwischen den Konfigurationen isotaktischer (I), syndiotaktischer (II) und ataktischer (IV) Ketten des Polypropylens und einer Kette (III), die, infolge einer Inversion in der Konfiguration, zwei isotaktische enantiomorphe Abschnitte enthält. Die Wiederholung von Unregelmäßigkeit dieser Art wird in isotaktischen Stereoblock-Polymeren beobachtet

schaften zeigen, es sei denn, man verändert ihre Struktur durch chemische Behandlungen. Im Fall der Poly- α -olefine ist es dagegen möglich, bereits im Ursprung über Produkte zu verfügen, die je nach ihrer sterischen Struktur ganz verschiedene Eigenschaften zeigen und die folglich sehr verschiedene Kristallisationstendenz besitzen. Aus diesem Grunde

möchte ich einige Einzelheiten über die Eigenschaften der verschiedenen Isomeren des Polypropylens vorausschicken. Ich beschränke mich dabei darauf, über die vom chemischen Gesichtspunkt aus gesehen regelmäßig gebauten Polymeren (linear, Kopf-Schwanz-Verknüpfung), die sich lediglich durch die relative sterische Konformation der in ihnen enthaltenen Monomereinheiten unterscheiden, zu berichten.

In Abb. 1 wird die Struktur, die die isotaktische¹⁰ und die syndiotaktische¹¹ Polymerenkette in den

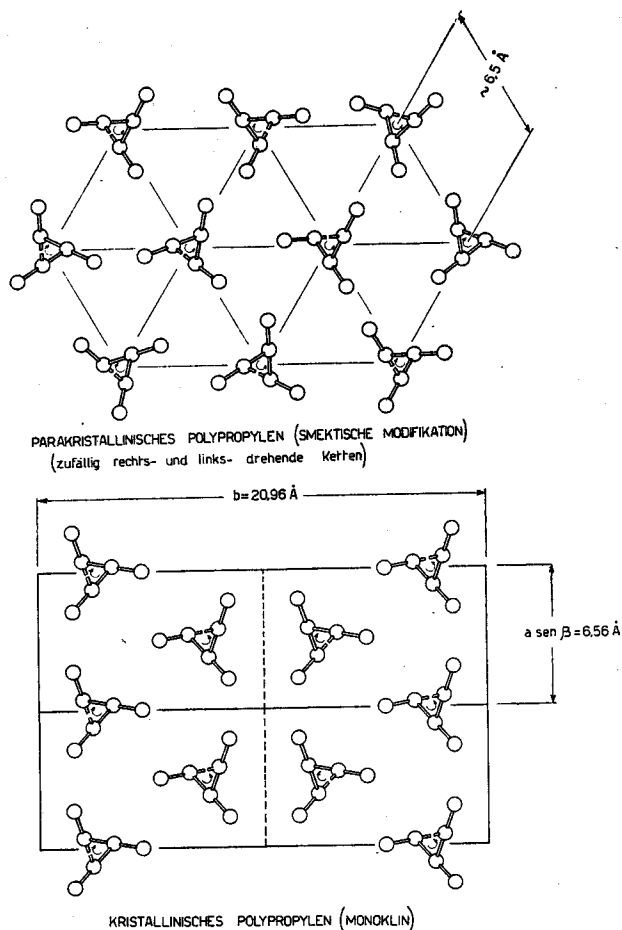


Abb. 2. Vergleich zwischen den Projektionen der Strukturen der monoklinen und der smektischen Modifikation des isotaktischen Polypropylens auf eine Ebene normal zur Faserachse

Kristallen annehmen, wiedergegeben. Außerdem wird in dieser Abbildung ein Beispiel von ataktischer Kettenstruktur und ein Beispiel von Ketten, die aus isotaktischen Kettenabschnitten mit verschiedener sterischer Konfiguration aufgebaut sind, gezeigt. Der letztere Strukturtyp findet sich in gewissen isotaktischen Stereoblockpolymeren.

Durch Fraktionierung gewisser Rohpolymerer, die vorwiegend isotaktische Struktur besitzen, kann man

⁹ F. Danusso, G. Moraglio und E. Flores, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 25, 520 (1958).

¹⁰ G. Natta und P. Corradini, Atti Acc. Naz. Lincei, Memorie (8) 4, 73 (1955). — G. Natta und P. Corradini, Nuovo Cimento, Suppl. 15 (10), 52 (1960). — G. Natta, P. Corradini und M. Cesari, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 21, 365 (1956).

¹¹ G. Natta et al., Makromol. Chem. 35, 93 (1960).

Fraktionen, die einen geringeren Kristallinitätsgrad besitzen und Schmelztemperaturen zeigen (110 bis 165° C), die tiefer liegen als die der isotaktischen Polypropylene (170 bis 177° C), abtrennen¹². Diese Fraktionen zeigen im orientierten Zustand eine hohe reversible Elastizität. Diese Polymeren, deren Anwesenheit die elastischen Eigenschaften und die Reißfestigkeiten der Polypropylenfasern stark beeinflusst, sind von uns als isotaktische Stereoblockpolymere bezeichnet worden, da die kristallisierbaren Kettenabschnitte mit isotaktischer Struktur nur eine begrenzte mittlere Länge aufweisen und mit Kettenabschnitten mit verschiedenartiger sterischer Struktur (oder mit isotaktischen Abschnitten entgegengesetzter sterischer Konfiguration) abwechseln.

Beim kontinuierlichen Übergang von Konstitution und Eigenschaften der auf Grund ihrer sterischen Struktur unterscheidbaren Polymeren (ausgehend von den ideal ataktischen mit statistischer Verteilung der Struktureinheiten über die isotaktischen Stereoblockpolymeren bis zu den ideal isotaktischen, sterisch reinen Polymeren mit höchstem Kristallisationsgrad) werden praktisch als ataktisch auch jene Polymeren bezeichnet, deren isotaktische Sequenzen zu kurz sind, um eine mittels der Röntgenbeugungsmethode feststellbare Kristallinität zu zeigen. Es werden außerdem als isotaktisch jene Polymeren bezeichnet, die nur kleine Unregelmäßigkeiten in der sterischen Struktur aufweisen, wobei diese kleinen Unregelmäßigkeiten nicht ausreichend sind, um praktisch die technologischen Eigenschaften und insbesondere die mechanischen, verglichen mit denen der sterisch reinen Polymeren, zu beeinflussen. Die Schmelztemperaturen dieser Produkte (168 bis 177° C) und der Kristallinitätsgrad nach thermischer Nachbehandlung (60 bis 85%) ähneln denen der sterisch reinen Polymeren ($T_s = 177^\circ \text{C}$).

Vor kurzem sind durch direkte Polymerisation des Propylens Polymere erhalten worden, die nur Kristallinität vom syndiotaktischen Typ besitzen. Ihre physikalischen Eigenschaften ähneln denen der isotaktischen Stereoblockpolymeren, und wie diese zeigen sie eine erhebliche Elastizität¹³.

Bis zum heutigen Zeitpunkt haben nur Polymere, die ausschließlich oder vorwiegend aus Makromolekeln mit isotaktischer Struktur bestehen, wichtige Anwendungen auf dem Gebiet der Textilfasern gefunden.

Man muß außerdem berücksichtigen, daß ein isotaktisches Polypropylen in verschiedenen Modifikationen vorliegen kann und daß es auf jeden Fall, je nach seiner Vorgeschichte, verschiedene Dichte, Brechungsindex, Kristallinität und mechanische Eigenschaften aufweisen kann. Insbesondere die thermischen oder mechanischen Nachbehandlungen besitzen einen erheblichen Einfluß.

In Abb. 2 werden die Modelle der Kristallstruktur des isotaktischen Polypropylens in seinen beiden Modifikationen wiedergegeben.

¹² G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi und G. Moraglio, Chimica e Industria 39, 275 (1957).

¹³ G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro und A. Zambelli, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 28, 539 (1960).

Die instabile smektische Modifikation, die transparent ist und die durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Polypropylens erhalten werden kann, und die stabile monokline Modifikation, die durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Polymeren oder durch thermische Behandlung der smektischen Form bei Temperaturen oberhalb von 80° C entsteht.

In Abb. 3 werden die Röntgenbeugungsspektren dieser beiden Modifikationen wiedergegeben. Die smektische Modifikation unterscheidet sich von der monoklinen in der verschiedenen relativen Anordnung der einzelnen parallel liegenden Ketten mit verschiedenem Drehsinn der Wendel¹⁴.

Während das kristalline Polypropylen, das einer thermischen Nachbehandlung unterworfen wurde, Ketten mit Rechts- und Linksschraube in regelmäßiger Anordnung enthält, sind in der smektischen Form des Polypropylens diese beiden Kettentypen statistisch verteilt. Die Dichte des smektischen Polypropylens (zirka 0,88) ist geringer als die der monoklinen Form, deren röntgenographische Dichte 0,938 beträgt. Die Polymeren, die das isotaktische Polypropylen in der smektischen und amorphen Form enthalten, sind transparent.

Diese besondere Disposition der Molekeln kann auch in den Fasern auftreten, wenn der Spinnprozeß bei einer viel höheren Temperatur als der Schmelztemperatur der Kristalle durchgeführt wird¹⁵. In diesem Fall enthält die Faser praktisch nur die instabile smektische Form. Wenn dagegen das Polymere auf Temperaturen nur wenig oberhalb der Schmelztemperatur (200 bis 210° C) erhitzt wird, beobachtet man in der erhaltenen Faser eine partielle, durch die Anwesenheit der stabilen monoklinen Phase bedingte Kristallinität.

In Abb. 4a wird das Spektrum einer Faser, die durch Extrusion von Polypropylen, das vorher sehr hoch erhitzt worden war (250° C), erhalten wurde, gezeigt. Das Spektrum zeigt das Vorliegen der smektischen Phase.

In Abb. 4b sieht man das Spektrum der gleichen Faser nach erfolgter Verstreckung bei tiefer Temperatur (< 40° C). Auch diese besteht noch aus der smektischen, wenn auch orientierten Phase.

In Abb. 4c wird ein Photogramm der gleichen Faser nach erfolgter thermischer Nachbehandlung bei 120° C wiedergegeben.

Eine Zunahme der Kristallinität verursacht bei gleichbleibenden anderen Bedingungen eine Abnahme der Bruchdehnung, der reversiblen elastischen Dehnungen und der irreversiblen, durch kalten Fluß hervorgerufenen Dehnungen. Man findet dabei außerdem eine Abnahme der chemischen Reaktionsfähigkeit, der Löslichkeit in Lösungsmitteln, der Absorption von Wasser, der Gaspermeabilität, der Wasserdampfpermeabilität, der Farbstoffaufnahmefähigkeit und im allgemeinen auch eine Zunahme der Reißfestigkeit und der Härte.

Eine analoge Beeinflussung einiger Eigenschaften ist durch die Orientierung der Makromolekeln ge-

geben, da eine Zunahme der Orientierung im allgemeinen eine Zunahme der Reißfestigkeit und eine Abnahme der Bruchdehnung hervorruft. Man kann

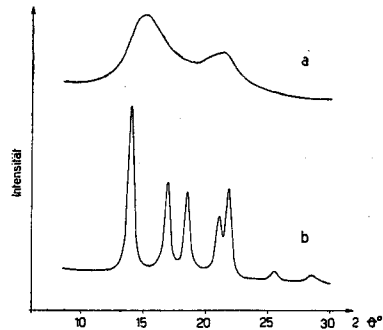


Abb. 3. Vergleich zwischen den Röntgenbeugungsspektren (Cu, K α ; Geigerzähler-Registrierung) der beiden Modifikationen des isotaktischen Polypropylens: a) smektisch, b) monoklin

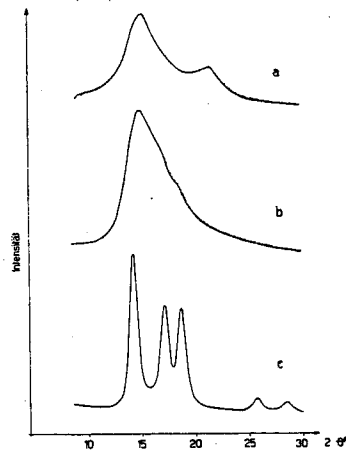


Abb. 4. Röntgenbeugungsspektren (Cu, K α ; Geigerzähler-Registrierung) eines isotaktischen Polypropylens: a) oberhalb von 250° C versponnene Faser; b) die gleiche Faser im kaltverstreckten (< 40° C) Zustand; c) nach thermischer Nachbehandlung bei 120° C

daher durch Variieren der Faktoren, die die Kristallinität und die Orientierung beeinflussen, eine große Anzahl von modifizierbaren Eigenschaften erhalten.



Abb. 5. Faserspektrum eines bei 210° C versponnenen, isotaktischen Polypropylens

In Abb. 5 ist ein Photogramm einer bei 210° C versponnenen Faser gezeigt, in dem man das Vorliegen von Kristallen der monoklinen Modifikation

¹⁴ G. Natta, M. Peraldo und P. Corradini, Rend. Acc. Naz. Lincei (8) 26, 14 (1959).

¹⁵ F. Bertinotti, Ist. Ricerche Polymer Terni, private Mitteilung (1959).

Tabelle 2

| | Dichte | | | | Viskositätszahl $[\eta]$ |
|--|---------|--------------|--------|--------|-----------------------------|
| | Anfangs | nach 60 Min. | | | |
| | | 70° C | 100° C | 130° C | |
| 1. Nichtverstrecker Faden | 0,9085 | 0,9097 | 0,9102 | 0,9113 | 1,28 100 cm ³ /g |
| 2. 1 : 4,5 kaltverstrecker Faden | 0,9052 | 0,9078 | 0,9103 | 0,9110 | 1,03 100 „ |

und ihre besondere Orientierung beobachten kann, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Teil der Kristalle die *a*-Achse parallel zur Faserachse orientiert zeigt¹⁵. Dies kann einer stärkeren Entwicklung der Kristalle in Richtung der *a*-Achse mit dadurch bedingter Strömungsorientierung zugeschrieben werden.

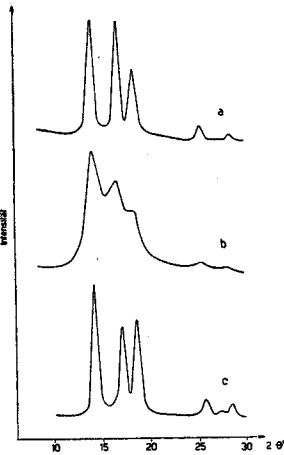


Abb. 6. Röntgenbeugungsspektren (Cu, K α ; Geigerzähler-Registrierung) eines isotaktischen Polypropylens: a) bei niedriger Temperatur versponnene Faser; b) die gleiche Faser im kaltverstreckten Zustand; c) nach thermischer Nachbehandlung

Dieses Verhalten entspricht dem von Keller und anderen¹⁶ im Fall der Polyäthylenfaser beobachteten. Diese Erscheinung beobachtet man in großem Ausmaß bei Streckverhältnissen beim Verspinnen in der Größenordnung von 1 : 300 bis 1 : 500 (Verhältnis zwischen dem Querschnitt des Loches der Spinnöse und dem des erhaltenen Fadens).

Das Verstrecken bei tiefer Temperatur verursacht eine Abnahme der Kristallinität und folglich der

Dichte und eine Zunahme der Orientierung der einzelnen Makromolekel und der Kristalle. Ein kaltverstrecker Faden erreicht durch eine thermische

In Abb. 6 b wird das Geiger-Spektrum der gleichen (Abb. 6 a) kaltgestreckten Faser wiedergegeben, aus dem sich ergibt, daß die vorher anwesenden kristallinen Zonen zum großen Teil vermindert werden, während die Ketten stark orientiert erscheinen. Eine nachfolgende thermische Behandlung (Abb. 6 c) führt zu einer hochgradigen Kristallisation der monoklinen Phase, identisch mit der, die man durch Verstrecken bei hoher Temperatur erreichen kann¹⁵.

Die Variationen der Kristallinität werden oft durch Dichtemessungen verfolgt. Die Tabelle 2 zeigt, wie ein unverstrecker Faden, der anfänglich eine Dichte von 0,9085 besitzt, nach seiner thermischen Behandlung eine Dichte von 0,9113 erreicht. Der gleiche, stark gestreckte Faden hat eine verminderte Dichte von 0,9052, doch nach erneuter thermischer Behandlung steigt sie auf 0,9110 an¹⁷.

Die Kinetik der Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich aus Abb. 7¹⁸.

Das Durchschnittsmolekulargewicht und auch dessen Verteilung beeinflussen in erheblicher Weise die mechanischen Eigenschaften der Fäden. Unterhalb eines gewissen Wertes der Intrinsic-Viskosität (0,5) kann man keine Fasern erhalten, die praktische Verwendung finden können, da sie allzu brüchig sind. Mit der Zunahme des Molekulargewichtes findet man bis zu einer gewissen Grenze eine Zunahme der Reißfestigkeit; doch bei allzu hohen Molekulargewichten stößt man beim Anstreben reproduzierbarer Eigenschaften für Fasern mit geringem Titer auf Schwierig-

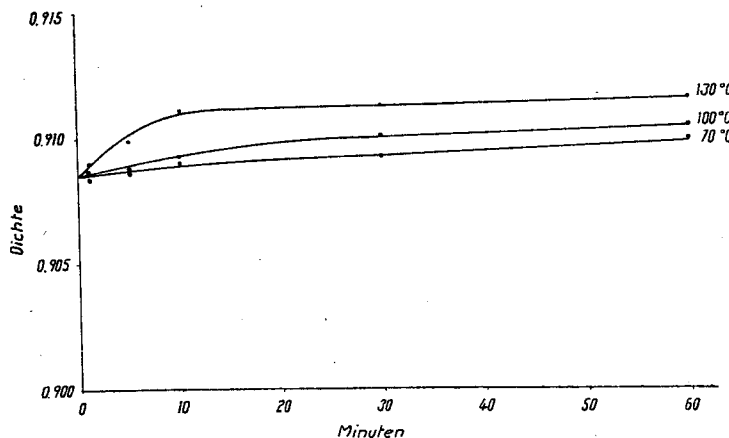


Abb. 7. Kinetik der Kristallisation eines unverstreckten Fadens von isotaktischem Polypropylen

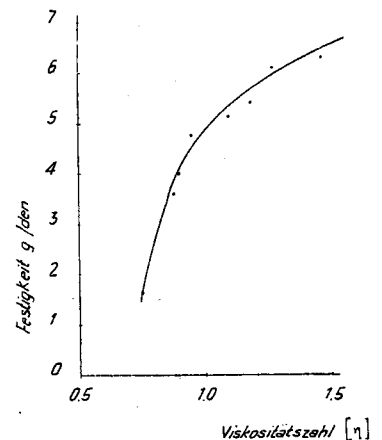


Abb. 8. Zerreißeigigkeit von hochgradig isotaktischem Polypropylen in Funktion der Intrinsic-Viskosität

Nachbehandlung höhere Kristallinitätsgrade als nicht gestreckte Fäden. Dies beweist, daß eine vorhergehende Orientierung eine darauffolgende Kristallisation durch thermische Behandlungen fördert.

¹⁶ F. C. Frank, A. Keller und A. O'Connor, Philos. Mag. (8) 3, 64 (1957).

keiten, was möglicherweise auch auf den Spinnvorgang zurückzuführen ist.

¹⁷ F. Malaguzzi, Ist. Ricerche Polymer Terni, private Mitteilung (1958).

¹⁸ W. Conti und F. Malaguzzi, Ist. Ricerche Polymer Terni, private Mitteilung (1958).

Die Abb. 8¹⁸ zeigt einen Vergleich der Reißfestigkeit (in g/den) in Funktion der Intrinsic-Viskosität von Fäden, die aus hochgradig isotaktischem Polypropylen hergestellt wurden und deren Intrinsic-Viskosität zwischen 0,75 und 1,5 liegt.

Das Verspinnen wurde bei konstanter Förderung und konstanter Abzugsgeschwindigkeit durchgeführt, wobei für jedes Polymere eine Spinn-temperatur gewählt wurde, die die Einhaltung der obengenannten Bedingungen möglich machte. Dieses Kriterium wurde ausschließlich deshalb angewandt, um den Erfordernissen der Industrieanlage zu genügen. Das anschließende Verstrecken wurde für alle Proben unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Charakteristiken des Polypropylens für Textilzwecke

Wie bereits oben erwähnt, können die Eigenschaften der Polypropylene, je nach der Regelmäßigkeit der sterischen Struktur und der Anwesenheit kleiner Mengen an Polymerem mit unregelmäßiger oder wenig regelmäßiger Struktur, innerhalb weiter Grenzen variieren¹⁹.

Zur Herstellung von Textilfasern hat es sich als vorteilhaft erwiesen, ein Produkt mit hoher sterischer Reinheit und besonderen Eigenschaften zu verwenden, wobei das Gebiet der Variationen viel enger begrenzt ist als im Fall der Verwendung des Polymeren als thermoplastischer Kunststoff. Es erschien daher vorteilhaft, eine eigene Polymerisationsanlage in einer Abteilung des gleichen Werkes von Terni, in dem das Polymere versponnen wird, herzustellen.

Ein regelmäßiger Betrieb der Spinnanlage und eine Konstanz der Eigenschaften der erzeugten Fasern erfordern vor allem konstante Eigenschaften des zu verspinnenden Materials. Im Falle des Polypropylens ist diese Konstanz nicht nur auf das Durchschnittsmolekulargewicht und auf dessen Verteilung beschränkt, wie es für andere synthetische makromolekulare Produkte, die auf dem Textilsektor verwendet werden, gilt, sondern sie muß sich auch auf die sterische Struktur erstrecken. Das erste Produkt, dessen industrielle Produktion in Italien aufgenommen worden ist, entspricht einem Polymerentyp mit guter Kristallinität, mit Schmelztemperatur oberhalb 170°C, das praktisch frei von ataktischen Polymeren und kurzen Stereoblocken ist und dessen Molekulargewicht relativ niedrig liegt (Intrinsic-Viskosität < 2), damit eine hohe Spinn-geschwindigkeit möglich ist. Die mit diesem Polymeren erhaltenen Fasern zeigen Reißfestigkeiten von zirka 5 bis 8 g/den und gleichzeitig eine erhebliche Bruchdehnung (> 20%). In Abb. 9 wird die Spannungs-Dehnungs-Kurve dieses typischen Produktes gegeben.

Die Anwesenheit von Stereoblockpolymeren mit hohem Molekulargewicht, die günstige Auswirkungen auf die Elastizität der Fasern haben kann, muß begrenzt bleiben, aber Stereoblockpolymere mit niedrigem Molekulargewicht müssen vermieden werden.

Die Abb. 10 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Fadens, der aus einem in Hexan unlöslichen und

in n-Heptan löslichen (Lösungsmittel am Siedepunkt) Stereoblockpolymeren mit einer Intrinsic-Viskosität

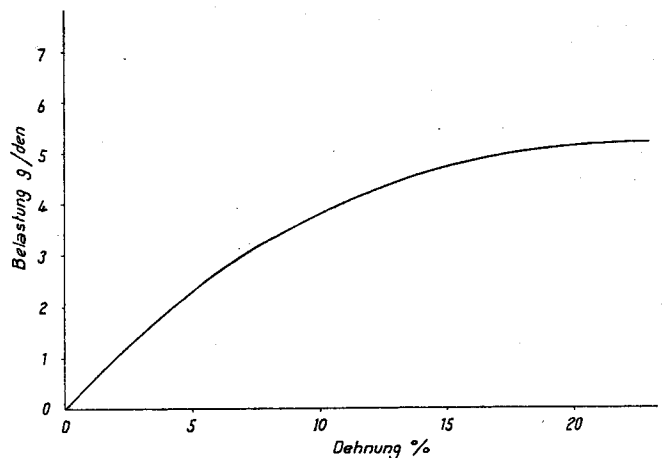


Abb. 9. Zug-Dehnungs-Diagramm eines hochgradig isotaktischen Polypropylens aus der industriellen Produktion

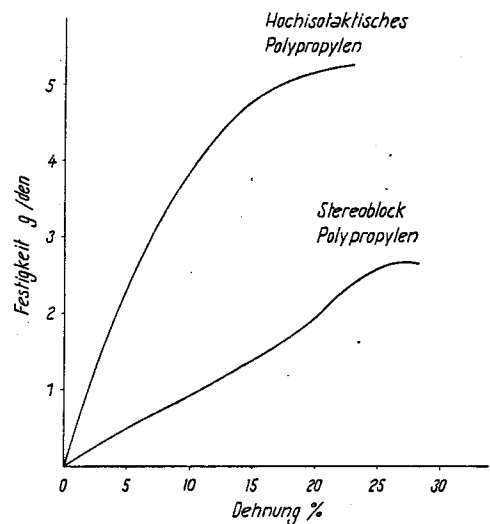


Abb. 10. Vergleich zwischen der Zug-Dehnungs-Kurve eines hochgradig isotaktischen Polypropylens aus der industriellen Produktion und der eines isotaktischen Stereoblockpolymeren

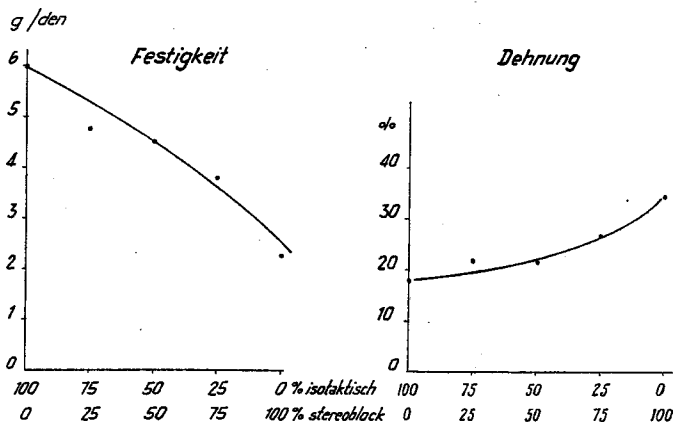


Abb. 11. Festigkeit und Dehnung von Polypropylenmischungen verschiedener Zusammensetzung, bestehend aus isotaktischem Polymeren und isotaktischem Stereoblockpolymeren gleicher Intrinsic-Viskosität

¹⁹ W. Conti und I. Gigli, Ist. Ricerche Polymer Terni, private Mitteilung (1960).

von 0,87 und einem Kristallisationsgrad von 34% erhalten wurde, verglichen mit der eines technischen Polymeren, das reich an isotaktischen Einheiten ist

und das zur Produktion von Fasern verwendet wird¹⁹.

Im allgemeinen zeigen die sterisch reineren Produkte höhere Reißfestigkeiten, aber kleinere elastische Dehnungen.

In den Abb. 11, 12, 13 und 14 werden einige physikalische Eigenschaften von Gemischen verschiedener Zusammensetzung, die aus isotaktischen Makromolekeln und solchen aus Stereoblocken bestehen und die die gleiche Intrinsic-Viskosität be-

Dauer von 24 Stunden und anschließend weitere 24 Stunden lang die Erholung beobachtet.

Gewisse fühlbare Eigenschaften werden durch die Anwesenheit ataktischer Polymerer beeinflusst, da sie den Fasern einen fettigen Griff verleihen, der jedoch bei völlig isotaktischen oder Stereoblocken mit hoher Schmelztemperatur enthaltenden, von ataktischen Anteilen freien Polymeren verschwindet. Der Griff der isotaktischen Polypropylene ist besser als der der Polyäthylene mit hohem Kristallinitätsgrad,

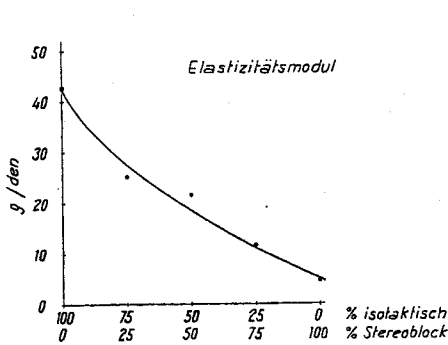


Abb. 12. Elastizitätsmodul von Polypropylenmischen verschiedener Zusammensetzung, bestehend aus isotaktischem Polymeren und isotaktischem Stereoblockpolymeren gleicher Intrinsic-Viskosität

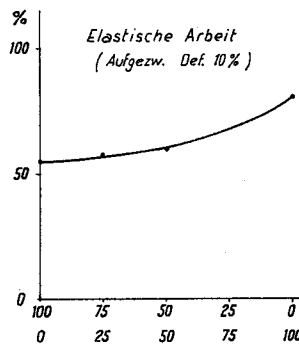


Abb. 13. Elastische Arbeit und bleibende Dehnung von Polypropylenmischen verschiedener Zusammensetzung, bestehend aus isotaktischem Polymeren und isotaktischem Stereoblockpolymeren gleicher Intrinsic-Viskosität

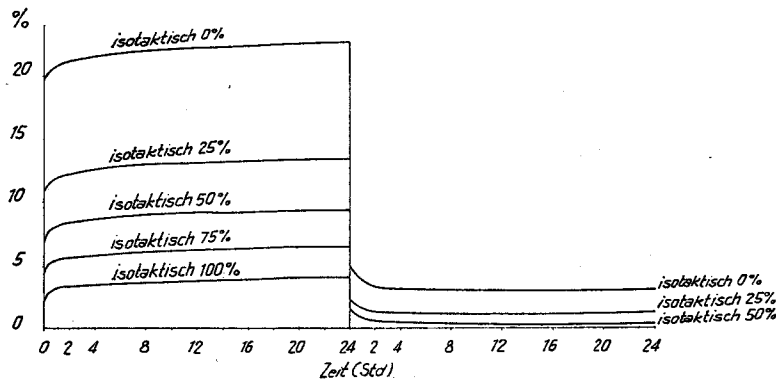
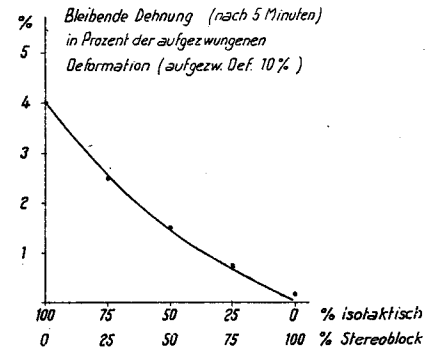


Abb. 14. Kriechwerte (creep) bei 1 g/den Belastung (mit Erholung) von Polypropylenmischen verschiedener Zusammensetzung, bestehend aus isotaktischem Polymeren und isotaktischem Stereoblockpolymeren gleicher Intrinsic-Viskosität

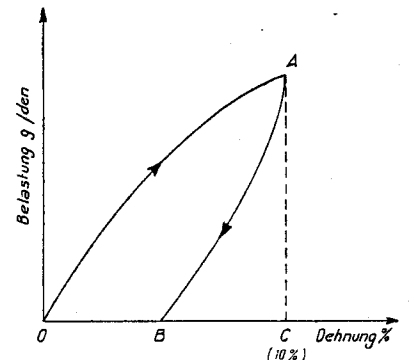


Abb. 15. Zyklische Verformung von Polypropylenfasern

sitzen (1,30 bis 1,35), wiedergegeben¹⁹. Das bei den obenerwähnten Proben verwendete Stereoblockpolymere hatte eine Schmelztemperatur von 155 bis 160° C und einen Kristallinitätsgrad von 36%, d. h. etwa die Hälfte der Kristallinität des mit ihm vermischten isotaktischen Polymeren.

Die elastische Arbeit und die bleibende Dehnung sind dadurch ermittelt worden, daß die Fasern einer zyklischen Verformung (mit Dehnungsgeschwindigkeit gleich 60% der Anfangslänge des Prüfkörpers pro Minute) unterworfen wurden, bis zu einer Dehnung von 10% (s. Abb. 15).

Die elastische Arbeit wird als Verhältnis der Oberflächen ABCA zu OACO definiert, während die bleibende Dehnung die Deformation bedeutet, die der Prüfkörper fünf Minuten nach Beendigung des Zyklus beibehält und die auf die maximale Dehnung während des Zyklus bezogen ist.

Der kalte Fluß (creep) wurde bestimmt durch Belastung der Prüfkörper mit 1 g/den während einer

die stets einen paraffinischen Griff haben. Der Griff der endlosen multifilen Polypropylenfäden aus isotaktischem Material wird dagegen als ähnlicher der Seide als den synthetischen Fasern angesehen.

Dichte der Polypropylenfasern

Die Dichte der Polypropylenfasern kann, je nach der sterischen Reinheit und der thermischen und mechanischen Nachbehandlungen, innerhalb weiter Grenzen variieren. Wenn man bedenkt, daß die Dichte der Kristalle der monoklinen Modifikation 0,94, die der smektischen Modifikation etwa 0,88 und die der amorphen Polymeren 0,85 ist und daß ein Produkt, auch wenn es ausschließlich aus isotaktischen Molekeln aufgebaut ist, nur teilweise kristallisiert, daß die Kaltver Streckung im allgemeinen die Kristallinität herabsetzt und daß diese letztere durch thermische Nachbehandlung zunimmt, kann man sich leicht die Variationen der Kristallinität und folglich der Dichte,

die man bei den Polypropylenfasern beobachten kann, vorstellen.

Für den praktischen Gebrauch benötigt man ein Produkt, das bis zu Temperaturen wenig oberhalb von 100° C eine gute Formbeständigkeit aufweist. Dies erreicht man praktisch durch thermische Behandlungen, die die Faser vom Augenblick des Verspinnens an bis zur Endstabilisierung erfährt. Die Fasern zeigen, je nach ihrer Kristallinität, Dichtewerte von 0,90 bis 0,92. Bereits mit Dichten von 0,91 an zeigen die von ataktischen Makromolekeln freien Materialien ausgezeichnete mechanische Charakteristiken.

Auch die Polypropylenfasern mit der höchsten Dichte, die das Maximum an erreichbarer Kristallinität aufweisen, sind die leichtesten unter allen bekannten natürlichen und synthetischen Fasern²⁰.

Die geringe Dichte der Fasern ist von Bedeutung für das Deckvermögen und das Gewicht der Textilien. Da die Stoffe meterweise und nicht nach Gewicht verkauft werden, stellt dies einen Faktor von erheblicher praktischer Bedeutung dar; da dieser bei gleichem Preis pro Gewichtseinheit der Faser die Möglichkeit gibt, eine größere Oberfläche oder ein größeres Volumen an Endprodukt zu erhalten.

Eigenschaften des Meraklon

Die Tatsache, daß die Polymeren des Propylens verschiedenartige Eigenschaften zeigen können, je nachdem wie sie sterisch gebaut sind, ist von besonderem Interesse. Dies gestattet, aus dem gleichen Rohstoff nach Wunsch Fasern mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Man kann die Festigkeiten der besten bekannten synthetischen Fasern erreichen, wobei die Bruchdehnungen wünschgemäß von einem Minimum in der Gegend der Werte der Cellulosefasern bis zu einem Maximum, das höher liegt als bei Wolle (im letzteren Fall von einer geringen Abnahme der Festigkeit begleitet), variieren kann. Man kann außerdem aus linearen, kopf-schwanz-verknüpften, ataktischen Polymeren Fäden erhalten, die im vulkanisierten Zustand ähnliche Eigenschaften wie Fäden aus elastischem Gummi zeigen.

Die derzeit in Terni produzierten Textilfasern, für die der Name Meraklon gewählt worden ist, bestehen aus einem praktisch von ataktischen Anteilen freien, isotaktischen Polypropylen. Es enthält zirka 95 bis 97% als isotaktisch definiertes Polymeres (unlöslich in siedendem n-Heptan) und nur kleine Mengen an Stereoblockpolymeren mit hoher Schmelztemperatur.

Das Meraklon besitzt eine Schmelztemperatur von 170 bis 175° C, einen Kristallinitätsgrad von 55 bis 75%, je nach den thermischen und mechanischen Nachbehandlungen. Wegen der hohen Orientierung und der nicht übermäßig hohen Kristallinität besitzen die Fasern außer einer hohen Festigkeit auch ausgezeichnete elastische Eigenschaften, die in einem weiten Temperaturbereich beibehalten werden.

In Tabelle 3 werden einige Eigenschaften der Meraklonfaser wiedergegeben²². Die Stapelfaser wird in einem weiten Titerbereich produziert (1,5 bis 15 den), während die Stapellänge zwischen 32 und 120 mm liegt.

Tabelle 3. Eigenschaften von Meraklon

| | |
|--|-----------|
| Reißfestigkeit (g/den) | 5—8 |
| Bruchdehnung % | 20—25 |
| Elastizitätsmodul (g/den) | 50—65 |
| Mittlere Steifheit ¹ (g/den) | 20—32 |
| Mittlere Arbeitsaufnahme ² (g/den) | 0,6—0,8 |
| Verformungsfähigkeitszahl ³ (den/g) | 0,10—0,18 |
| Reißfestigkeit des nassen Fadens ⁴ (g/den) | 5—8 |
| Bruchdehnung des nassen Fadens ⁴ % | 20—25 |

$$^1 \text{ Mittlere Steifheit} = \frac{\text{Reißfestigkeit (g/den)}}{\text{Dehnung (\%)}} \times 100.$$

$$^2 \text{ Mittlere Arbeitsaufnahme} = \frac{1}{2} \text{ Reißfestigkeit (g/den)} \times \text{Dehnung (\%)} \times \frac{1}{100}.$$

³ Verformungsfähigkeitszahl = zweimal Reziprokwert der Belastung (g/den) bei 10% Dehnung, minus Reziprokwert der Belastung (g/den) bei 5% Dehnung.

⁴ Mit dem INSTRON-Dynamometer bestimmt, mit Faden in Wasser versenkt, nach einer Stunde Konditionierung.

In Abb. 16 werden einige elastische Eigenschaften, und zwar die sofortige und die verzögerte Erholung sowie die bleibende Verformung in Funktion der Deformationen angegeben.

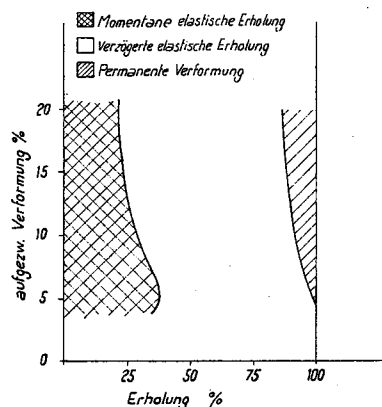


Abb. 16. Elastische Eigenschaften der Meraklonfaser. Diagramm: elastische Erholung—aufgezwungene Verformung

Die Abb. 17 gibt die elastische Arbeit (zurückgewonnene Arbeit in Prozent der aufgewandten) in Funktion der aufgezwungenen Deformation wieder.

Die Deformationen bei konstanter Belastung in Funktion der Zeit werden in Abb. 18 wiedergegeben.

Die Abriebfestigkeit von Fäden mit fünf Denier ist bei niedrigen Belastungen zwischen der der Polyamid- und der der Polyacrylfasern, doch nähert sie sich bei hohen Belastungen erheblich den Werten der Polyamidfasern.

Bei Zunahme der Temperatur nimmt die Festigkeit ab und die Bruchdehnung zu, so daß man bei 100° C

²⁰ G. Natta, *Chimica e Industria* 41, 647 (1959).

²¹ G. Natta, *J. Polymer Sci.* 34, 531 (1959).

²² Daten aus dem Laboratorio Fisico Ist. Ricerche Polymer Terni (1959).

Bruchdehnungen von 100% erreicht. Unter diesen Bedingungen ist die zum Bruch absorbierte Arbeit trotz der verminderten Reißfestigkeit (2 bis 2,5 g/den) höher als bei Zimmertemperatur. Bei Temperaturen unterhalb von 0° C steigt die Festigkeit. Bei -40° C hat man eine Reißfestigkeit von zirka 7 g/den bei Dehnungen von 10%.

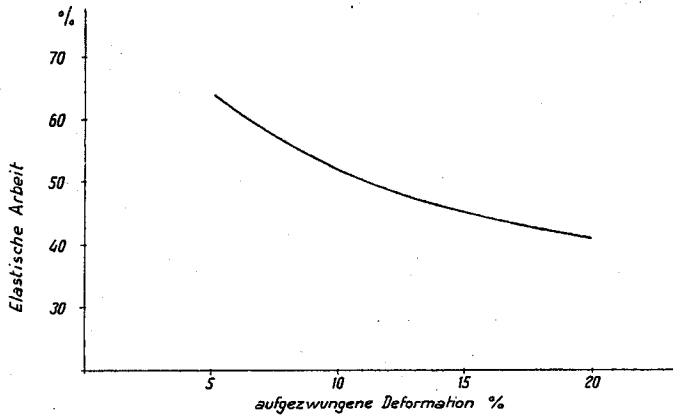


Abb. 17. Elastische Arbeit (% der gesamten Arbeit) der Meraklonfaser bei 20° C

In Abb. 19 werden die Reißfestigkeiten, die Bruchdehnungen und der Elastizitätsmodul in Funktion der Temperatur wiedergegeben.

In Abb. 20 werden die Schrumpfungswerte bei verschiedenen Temperaturen in Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln veranschaulicht. Die Schrumpfung ist in Luft und in Wasser bis zu 100° C sehr klein; ebenso wie in Chlorkohlenwasserstoffen bei Temperaturen unterhalb von 60° C.

Die Beständigkeit gegen diffuses Licht in geschlossenen Räumen wurde nach zweijähriger Expositi-

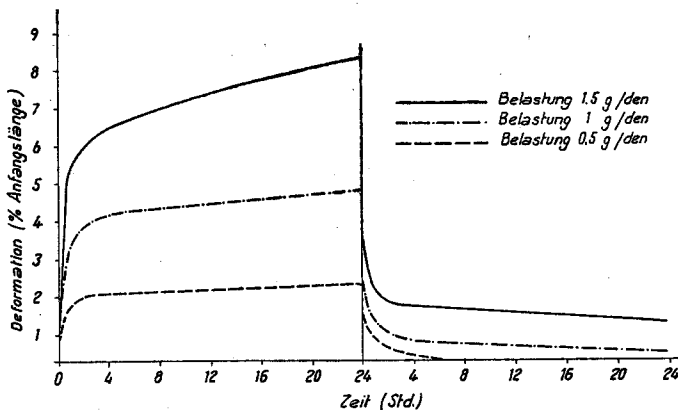


Abb. 18. Deformation bei konstanter Belastung in Funktion der Zeit für Meraklonfaser

tion bestimmt und ergab gute Werte (Abb. 21). Wesentlich geringer ist die Beständigkeit gegen direktes Sonnenlicht, doch wird diese Beständigkeit durch Zusatz einer Reihe von Stabilisatoren verbessert und erreicht ähnliche Werte wie handelsübliche Polyamidfasern.

Die Beständigkeit gegen chemische Agenzien (Säuren und Basen) ist größer als die aller Natur-

fasern und der Mehrzahl der synthetischen Fasern. Die Lösungsmittelbeständigkeit ist bei Zimmertemperatur oder wenig höher für alle Lösungsmittel ausgezeichnet.

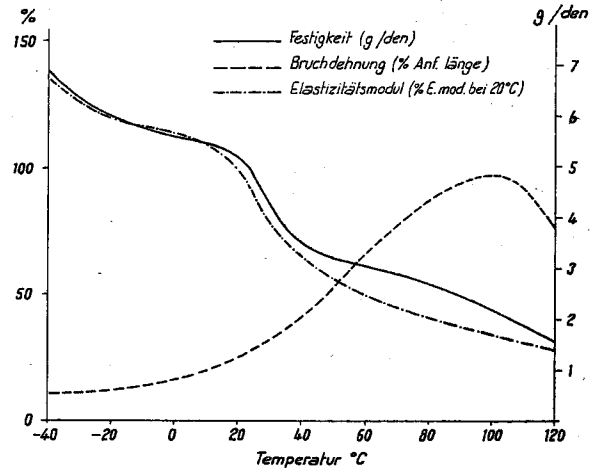


Abb. 19. Festigkeiten, Bruchdehnungen und Elastizitätsmodul in Funktion der Temperatur für Meraklonfaser

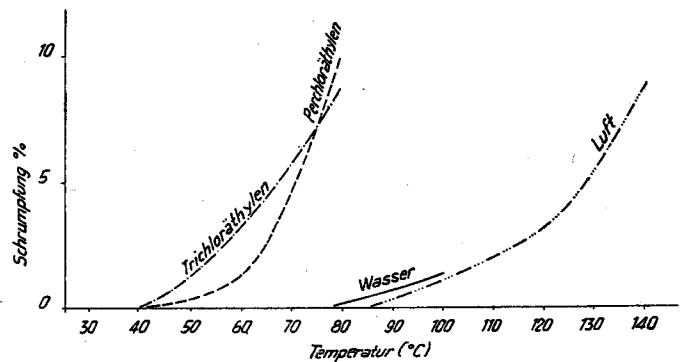


Abb. 20. Schrumpfung in Funktion der Temperatur in Gegenwart und in Abwesenheit von Lösungsmitteln für Meraklonfaser

Das vollständig isotaktische Polymere ist gegen aliphatische Lösungsmittel bis mindestens 100° C beständig; nicht ganz so beständig ist es gegen

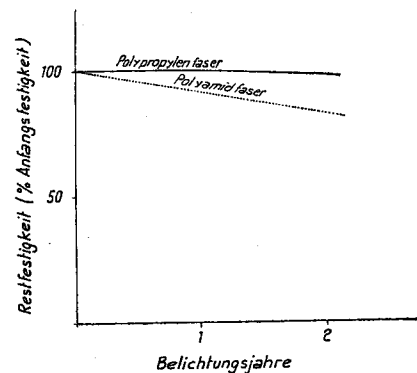


Abb. 21. Beständigkeit der Meraklonfaser gegen Belichtung durch diffuses Licht in geschlossenen Räumen verglichen mit Polyamidfaser

aromatische Lösungsmittel und noch weniger gegen Chlorkohlenwasserstoffe (z. B. Trichloräthylen), gegen welche dieser Polymerentyp bei Temperaturen unterhalb von 80° C genügend beständig ist.

Bei dieser Temperatur gehen die Stereoblockpolymeren mit Schmelzpunkten unterhalb 165°C in Lösung, und daher erfahren Fasern mit einem Gehalt von einigen Prozenten an derartigen Polymeren durch Waschen mit Trichloräthylen bei 80°C eine kleine Gewichtsabnahme und eine geringe Schrumpfung.

Die Oxydationsbeständigkeit bei hoher Temperatur ($> 100^{\circ}\text{C}$) des unstabilierten Polymeren ist relativ gering. Dies ist durch die Anwesenheit eines an eine Methylgruppe gebundenen tertiären Kohlenstoffatoms in jeder Monomereinheit bedingt, die eine Labilisierung des an das tertiäre Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms hervorruft. Nach einer gewissen Induktionsperiode, die mit der Reinheit des Polymeren variiert, findet in Gegenwart von Sauerstoff ein rascher Peroxydationsprozeß statt, der zunächst die Bildung von Hydroperoxyden und dann auch von Peroxyden hervorruft und der schließlich einen Depolymerisationsprozeß zur Folge hat. Der Zusatz von Stabilisatoren, der meist vor oder während des Verspinnens erfolgt, erlaubt eine gute thermische Stabilität bei Temperaturen unterhalb von 80°C und für kürzere Zeiträume auch bei 100 bis 120°C zu erreichen.

Das Problem der Färbung war Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen am Forschungsinstitut der „Polymer“ in Terni ebenso wie im Werk von Terni und ist auf verschiedenen Wegen mit in einigen Fällen befriedigenden Ergebnissen bearbeitet worden. Die Pigmentfärbung ist als erste im Handelsmaßstab durchgeführt worden und liefert sehr brillante Farbtöne, auch deshalb, weil das Polypropylen in dünnen Schichten transparent ist. Die direkte Einfärbung der unmodifizierten Faser ist mittels gewisser Farbstoffe möglich (z. B. mit polymerlöslichen Farbstoffen der Firma ACNA). Einige von diesen zeigen mittelgute Beständigkeitswerte (4 bis 5), doch sind sie gegen chemische Reinigungsbäder aus Trichloräthylen unbeständig. Fasern, deren chemische Zusammensetzung durch Aufpfropfen nach der Herstellung des Polymeren modifiziert wird, sind leichter einfärbbar, doch zeigt sich, daß das Aufpfropfen und folglich auch die Färbung in gewissen Fällen vorwiegend nur an der Oberfläche erfolgt und daher leicht durch Abrieb verschwindet.

Die Verwendung von vorzugsweise makromolekularen Verbindungen, die Affinität zu den Farbstoffen zeigen, die in geschmolzenem Polypropylen löslich sind und deren Schmelztemperatur in der Nähe derjenigen des Polypropylens liegt, haben zur Gewinnung von Fasern geführt, die sich mittels bekannter Farbstoffe einfärben lassen, ohne daß dabei die mechanischen Eigenschaften der Polypropylenfaser nennenswert vermindert werden. Es ist vorauszusehen, daß diese in ihrer chemischen Zusammensetzung modifizierten Fasern die größten Erfolgsaussichten auch im Handelsmaßstab bieten werden.

Verwendungen

Die Produktion der Polypropylenfaser, die bereits im handelsmäßigen Umfang angelaufen ist, erfolgt

im Werk von Terni und wird bisher zum großen Teil durch ein weitgespanntes Programm von anwendungstechnischen Proben absorbiert. Hierdurch wird es möglich sein, eine genaue Abschätzung ihrer Anwendungsmöglichkeiten auf den verschiedenen Gebieten der Textilindustrie zu erlangen.

Die erreichten Ergebnisse erscheinen sehr vielversprechend, und man kann weite Anwendungsmöglichkeiten voraussehen. Außer den industriellen Anwendungen, die durch die hohe chemische Stabilität begünstigt werden (Stabilität sowohl gegen starke Säuren als auch gegen starke Basen), sind weitere Anwendungen für die Stapelfaser sowohl auf dem Gebiete der Baumwolle als auch auf dem der Wolle sowie für endlose Fäden vorgesehen.

Der endlose Faden ist von der Textilindustrie wegen seiner Stabilität, seiner ausgezeichneten mechanischen Charakteristiken, seines der Seide ähnlichen Griffes sowie wegen seines Wärmegefühls, seiner Leichtigkeit günstig beurteilt worden. Größere Anwendungen werden für die multifilen Fäden mit Titer von 30 bis 45 Denier vorausgesehen.

Erhebliches Interesse hat die Meraklon-Stapelfaser im Baumwoll-Spinnzyklus sowohl allein als auch im Mischgespinnst mit Baumwolle gefunden. Auf dem Gebiet der Textilien für die Bekleidungsindustrie ist das Meraklon auch im Gemisch mit anderen Fasern verwendet worden.

Wichtig erscheinen auch die Anwendungsmöglichkeiten vom Wolltyp sowohl im Zyklus der kardierten als auch dem der gekämmten Wolltypen. Keinerlei Schwierigkeiten bereitet die Wollverspinnung sowohl bei Verwendung von reinem Meraklon als auch im Mischgespinnst mit Wolle im kardierten Zyklus, während im gekämmten Zyklus die besten Ergebnisse mit Mischgespinnsten erzielt wurden.

Obwohl es gewagt erscheinen mag, Vorhersagen für die Zukunft zu machen, so bin ich doch überzeugt, daß es schwierig sein wird, eine organische Faser zu synthetisieren, die billiger ist als die aus Polypropylen und die dessen gute Eigenschaften besitzt. Es ist vorauszusehen, daß in einigen Jahren, wenn die Produktion der Polypropylenfaser in den einzelnen Anlagen die 10000 Jato übersteigen wird, der Preis noch weiter herabgesetzt werden kann und nicht nur niedriger sein wird als der aller anderen synthetischen organischen Fasern, sondern wahrscheinlich auch niedriger als der derzeitige Preis der Baumwolle.

Der niedrige Preis des Rohstoffes, die äußerst hohen Ausbeuten, die man in kontinuierlichen Polymerisationsanlagen erreicht hat, wobei man hochgradig isotaktisches Polymeres, das direkt verspinnbar ist, erhalten kann, die geringen Kosten der Verspinnung aus der Schmelze, die bei äußerst hohen Geschwindigkeiten durchführbar ist, die große Leichtigkeit und die hohe Deckfähigkeit, die ausgezeichneten mechanischen und elastischen Eigenschaften lassen für die Polypropylenfasern wichtige und preisgünstige Anwendungen voraussehen.