

ten des Niederdruck-Polyäthylens (Sterilisierbarkeit, geringe Quellung, verbesserte Aromadichtheit) viele Anwendungsmöglichkeiten.

#### 4.) Folien und Fasern

Ein sehr bedeutendes Gebiet für das klassische Polyäthylen ist der Foliensektor, wobei der Hauptanteil in das Gebiet der Verpackungen geht. Hier ist es vielleicht noch nicht ganz soweit, Voraussagen für das Niederdruck-Polyäthylen zu machen. Die geringere Transparenz bedeutet einen gewissen Nachteil, weitere Entwicklungsarbeiten werden hier notwendig sein. Es dürften jedoch die Sterilisierbarkeit, erhöhte Gasdichtigkeit und Chemikalienbeständigkeit genügend Anreiz zur Verwendung von Niederdruck-Polyäthylenfolien bieten.

Der geradlinige Aufbau des Niederdruck-Polyäthylens läßt sich gut auf dem Fasergebiet (gute Verstreckbarkeit) auswerten. Die bisherigen Polyäthylene haben hier eine Anwendung besonders für maritime Zwecke (Tae, Schwimmwesten) gefunden.

#### 5.) Oberflächenschutz

Polyäthylen wird zum Schutz von Oberflächen gegen chemische Korrosion, Wasser- bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit oder auch gegen die Einwirkung des elektrischen Stroms benutzt. Es können z. B. Papier oder Metalle damit beschichtet werden. Im letzteren Falle sei besonders auf das genannte Wirbelsinterverfahren<sup>8)</sup> aufmerksam gemacht. In das mit Luft oder Inertgas durch einen porösen Boden aufgewirbelte Niederdruck-Polyäthylen-Pulver wird ein auf 300–400°C erhitztes Formstück getaucht, wobei eine Schutzschicht auf demselben entsteht. Niederdruck-Polyäthylen ist für diesen Zweck besonders geeignet, da es bereits pulverförmig vorliegt, gute mechanische Eigenschaften hat und gegen chemische und Spannungsrißkorrosion weitgehend beständig ist.

Wir danken Herrn Ing. Diedrich für die Überlassung von Meßwerten sowie zahlreichen anderen Kollegen und Mitarbeitern für die Unterstützung bei der Erarbeitung der mitgeteilten Erkenntnisse.

Eingeg. am 2. September 1955 [A 678]

## Über die chemische Voraussetzung für die Faserbildung<sup>\*)</sup>

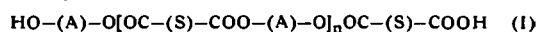
Von Doz. Dr. HANS BATZER

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Am Beispiel definierter, polymer-einheitlicher Polyester werden die chemischen Voraussetzungen für die Faserbildung demonstriert. Untersuchungen, besonders an hydroaromatischen Polyestern, zeigen den Einfluß von Isomerie- und Tautomeriemöglichkeiten der Grundmolekeln auf die Eigenschaften

Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Faserbildung makropolymerer Verbindungen liegt eine große Zahl theoretischer und experimenteller Veröffentlichungen vor, die dem erheblichen wirtschaftlichen Interesse an dieser Frage entspricht. Durch Untersuchungen an Polyoxymethylenen weiß man, daß das Faserbildungsvermögen an einen linear-makromolekularen Aufbau des die Faser bildenden Stoffes gebunden ist<sup>1)</sup>. W. H. Carothers<sup>2)</sup> stellte zuerst fest, daß eine bestimmte Mindestlänge der Fadenmolekel und eine gewisse Kristallisationsfähigkeit nötig sind<sup>3)</sup>; er fand auch das Phänomen der „Kaltverstreckung“<sup>3a)</sup> synthetischer Fasern<sup>4)</sup>. Auf die allgemeine Bedeutung der zwischenmolekularen Kräfte<sup>5)</sup> für die Kristallisationstendenz und damit für die Quer- und Längsfestigkeit wurde wiederholt hingewiesen<sup>6)</sup>.

Um die näheren Voraussetzungen für die Faserbildung zu untersuchen, benützt man mit Vorteil synthetische Makropolymere, da hier eine systematische Variation der chemischen Struktur durch Synthese möglich ist. Notwendige Voraussetzung ist jedoch, daß die Konstitution der als Modelle dienenden Verbindungen bekannt ist. Als variationsfähige, definierte Makropolymere, die allgemein Kristallisationstendenz besitzen, sind Polykondensate aus difunktionellen Grundmolekeln geeignet<sup>7)</sup>. Bei Polyestern, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt wurden<sup>8)</sup>, konnte nachgewiesen werden, daß sie polymer-einheitlichen linearen Aufbau besitzen<sup>9)</sup>. An definierten Polyestern sollen nachstehend weitere Daten, welche Voraussetzung für faserbildende Eigenschaften sind, erörtert werden. Formel I zeigt allgemein den Aufbau linearer Polyester aus Dicarbonsäuren und Diolen<sup>10)</sup>.



(A bedeutet die Diolkomponente,

S den Dicarbonsäureanteil ohne Carboxyl-Gruppen)

Variiert man zunächst bei einem linearen aliphatischen Polyester (z. B. bei Polyestern aus Oxyundecansäure<sup>10a)</sup>) die Größe  $n$ , so zeigt sich die oben genannte prinzipielle Voraussetzung, daß die Fadenmolekeln zur Faserbildung eine gewisse Länge besitzen müssen, in der Abhängigkeit der Eigenschaften vom Molekulargewicht

<sup>7)</sup>

<sup>8)</sup>

<sup>9)</sup>

<sup>10a)</sup>

Oxyundecansäure  $(\text{CH}_2)_{10}$

<sup>10a)</sup> Fr. Lombard, Makromolekulare Chem. 8, 187 [1952].

\* Antrittsvorlesung an der Technischen Hochschule Stuttgart am 22. Juni 1955; zugleich 17. Mitt. über Polyester. (16. Mitt.: H. Batzer u. H. Lang, Makromolekulare Chem. 15, 211 [1955]).

<sup>1)</sup> H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, H. Mie u. J. Hengstenberg, Z. physik. Chem. 126, 425 [1927]; H. Staudinger u. R. Signer, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., Abt. A, 70, 193 [1929].

<sup>2)</sup> W. H. Carothers, Collected Papers, New York 1940: I. Arbeit über Polyester, J. Amer. chem. Soc. 51, 2548 [1929]; W. H. Carothers u. J. W. Hill, ebenda 54, 1579 [1932].

<sup>3)</sup> W. H. Carothers u. F. J. van Natta, ebenda 55, 4714 [1933], Tab. 1.

<sup>3a)</sup> „Cold Drawing“. Vgl. W. H. Carothers u. J. W. Hill<sup>3)</sup>, S. 1580–1584.

<sup>4)</sup> Über die Kaltverformung von Makropolymeren vgl. F. H. Müller, Kunststoffe 44, 569 [1954]. Danach ist das Phänomen der „Kaltverstreckung“ kein charakteristisches Merkmal für faserbildende Makropolymere, wie früher vielfach angenommen wurde, sondern ein „verkappter Umschmelzprozeß“ ohne Spezifität.

<sup>5)</sup> Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte diente als Einleitungsprinzip der synthetischen Fasern bei W. Brasen, K. R. Goldstein u. H. E. Krüger, Kolloid-Z. 105, 131 [1943]; 106, 187 [1944]; K. R. Goldstein, Melliand Textilber. 32, 900 [1951].

<sup>6)</sup> F. H. Müller, Kolloid-Z. 108, 66 [1944]. F. Würstlin, Z. angew. Physik 2, 131 [1950]. W. Brügel, J. Hengstenberg u. E. Schuch in R. Houwink: Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1954, S. 308f. G. J. van Amerongen, ebenda S. 474/475. P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Ithaka, New York 1953, S. 42, 47f. H. Staudinger, Textil-Rdsch. 7, 5 [1949] (s. a. die unter <sup>5)</sup> zitierten Arbeiten).

bzw. der Kettenglieder-Zahl<sup>11)</sup> (vgl. Tab. 1). Die Faserbildung ist demnach bei ein und derselben, im Prinzip zur Faserbildung befähigten Substanz eine Funktion der Molekelgröße.

ettenglieder-Zahl i. Polyesters	Aussehen (Faser- bildg.)	Festigkeit u. Filmbildung	Löslichkeit u. Quellung Viscosität	Eigen- schaften entspr. Cellulose mit einem DP von
20–50	pulvrig	verreibbar, salz- artig, kristallin, keine Festigk.	leicht löslich, ohne Quellung, dünnviscos	1–10
50–500	pulvrig	keine Filmbil- dung, wenig fest	löslich, Beginn der Quellung, dünnviscos	10–300
500–1000	faserig	Faser- und Filmbil- dung, fest	löslich unter leichter Quellung, viscos	200–500
1000–10000	langfaserig	gute Faser- u. Filmbildung, sehr fest u. zäh.	unter Quellung löslich, hochvis- cos	500–3000
10000–100000	sehr lang- faserig	sehr fest u. hart, spröde, schwer verspinnbar	unter Quellung langsam löslich, sehr hochviscos	—

Tabelle 1. Abhängigkeit der Faserbildung von der Kettenglieder-Zahl eines fraktionierten Polyesters und zum Vergleich vom Polymerisationsgrad von Cellulose<sup>12)</sup>

Variiert man die Ausgangskomponenten A und S der Polyester gemäß Formel 1, indem man die Zahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen den Ester-Gruppen verändert, so ergibt sich für die Abhängigkeit der Film- und Faserbildung vom Molekulargewicht der in Tabelle 2<sup>14)</sup> dargestellte Befund.

Betrachtet man in Tab. 2 nur die Polyester mit gerader Zahl an CH<sub>2</sub>-Gruppen, so sieht man, daß nicht die absolute Höhe des Molekulargewichtes die Film- und Fasereigenschaften bedingt, sondern vielmehr die Zahl der Ester-Gruppen, die relativ konstant ist<sup>15)</sup>. Das gleiche gilt für Polyester mit ungerader CH<sub>2</sub>-Zahl, nur daß sich hier

schon bei niedrigeren Molekulargewichten und geringerer Zahl von Peptid-Bindungen<sup>17)</sup> Faserbildung ein; die Peptid-Gruppe kann Wasserstoff-Brücken zur Nachbarmolekel bilden, diese Bindung ist stärker als die durch die Ester-Gruppe hervorgerufene Nebenvalenzbindung.

Als Voraussetzung für die Faserbildung kann daher allgemein formuliert werden: Solche makropolymeren Verbindungen sind zur Faserbildung befähigt, deren Molekulargewicht ausreicht, um bei Summation der vorhandenen Nebenvalenzkräfte bzw. der daraus resultierenden zwischenmolekularen Kräfte längs der Molekelketten genügende Querfestigkeit zu liefern. Da Festigkeit bei einem bestimmten Schwellenwert dieser Kräfte<sup>18)</sup> erreicht wird, ist die Höhe des erforderlichen Molekulargewichts<sup>19)</sup> von Zahl, Stärke und Auswirkungsmöglichkeit der polaren Gruppen pro Grundmolekel abhängig.

Polyester aus 1,6 Hexandiol +	M	E. P. °C	Eigenschaften
α,α'-Dibutyl- sebacinsäure	6000 26000	flüssig „	zähes, hochviscoses Öl klebriges Harz, das beim Aus- ziehen kurz abreißt
Mischkondensat Sebacinsäure + α,α'-Dibutylse- bacinsäure 2:1	6000 27000	42–44 41–43	krümelig, klebrig, aus der Schmelze nicht zu Fasern ausziehbar
Mischkondensat Sebacinsäure + α,α'-Dibutylse- bacinsäure 5:1	6700 31000	52–53 50–51	
Sebacinsäure	8500	61–62	faser- u. filmbildend, schwach elastisch
	28500	63–65	trockenes Pulver
	85000	71–73	faser- und filmbildend
			feste Fasern und Filme

Tabelle 3

Physikalische Eigenschaften linearer, substituierter Polyester und entspr. nichtsubstituierter Polyester (fraktionierte Produkte)

Polyester aus	E. P. ca. °C	Filmbildungsbeginn bei		Faserbildungsbeginn bei	
		M	Zahl der Ester-Gruppen	M	Zahl der Ester-Gruppen
Oxalsäure + 1,6 Hexandiol	75	10000	120	14000	160
Oxalsäure + 1,7 Heptandiol	33	18000	200	20000	220
Bernsteinsäure + 1,6 Hexandiol	55	14000	140	18000	180
Glutarsäure + 1,6 Hexandiol	38	22000	205	27000	250
Adipinsäure + 1,6 Hexandiol	57	16000	140	20000	175
Pimelinsäure + 1,6 Hexandiol	53	23000	190	28000	230
Sebacinsäure + 1,6 Hexandiol	64	20000	140	24000	170

Tabelle 2. Molekulargewichte und Zahl der Ester-Gruppen, bei denen das Film- und Faserbildungsvermögen verschiedener aliphatischer Polyester beginnt (fraktionierte Produkte<sup>13)</sup>)

erst bei einer höheren Zahl von Ester-Gruppen diese Eigenschaften einstellen. Röntgenographisch unterscheiden sich die beiden Typen durch eine Verdoppelung der Faserperioden bei den Polyestern mit ungerader Zahl an CH<sub>2</sub>-Gruppen<sup>16,16a)</sup>. Bei entsprechenden Polyamiden stellt sich

punkt, dessen Höhe von z. T. ähnlichen Voraussetzungen wie die Faserbildung abhängt (vgl. unten), fällt gleichzeitig ab.

Schiebt man zwischen die Ketten Seiten-Gruppen, synthetisiert man also substituierte Polyester, indem man z. B. an Stelle von S der Formel 1 Dibutylsebacinsäure<sup>20)</sup> verwendet<sup>21)</sup>, so können die vorhandenen polaren Kräfte sich nicht auswirken; diese Polyester bilden keine Fasern mehr. Der Erweichungs-

<sup>11)</sup> H. Batzer, Chemiker-Ztg. 75, 164 [1951].

<sup>12)</sup> Die Daten für Cellulose sind entnommen H. Staudinger: Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1950, S. 201.

<sup>13)</sup> Bei den Polyestern handelt es sich um Fraktionen. Mischt man den hochmolekularen Produkten Fraktionen mit niederem Molekulargewicht (auch ohne Fasereigenschaften) zu, so ergeben sich Fasern mit guten Eigenschaften. Vgl. H. Batzer, Makromolekulare Chem. 10, 19 [1953].

<sup>14)</sup> H. Batzer u. H. Lang, Makromolekulare Chem. 15, 211 [1955].

<sup>15)</sup> In einer früheren Arbeit (H. Batzer, Makromolekulare Chem. 5, 60 [1950]) wurden unfraktionierte Polyester auf die Faserbildung untersucht; hier stellt sich Faserbildung bei Polyestern mit gerader Zahl an CH<sub>2</sub>-Gruppen bei ca. 80 Ester-Bindungen ein. Da alle untersuchten Polyester etwa die gleiche Verteilung haben, decken sich beide Befunde.

<sup>16)</sup> C. S. Fuller u. C. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. 59, 344 [1937].

<sup>16a)</sup> Über Kristallstruktur u. E. P. entspr. Polyamiden vgl. D. R. Holmes, C. W. Bunn u. D. J. Smith, J. Polymer. Sci. 17, 159 [1955]. Zu abweichenden Ergebnissen kommt A. Parisot, Vortragsber. diese Ztschr. 67, 410 [1955].

<sup>17)</sup> Bei Polyamiden aus Adipinsäure und Hexamethylenlamin (6,6 Nylon) stellt sich bei fraktionierten Produkten beim Molekulargewicht ca. 10000, entspr. etwa 80 Peptid-Gruppen, Faserbildung ein.

<sup>18)</sup> Die Summe der zwischenmolekularen Kräfte, die sich von Molekel zu Molekel auswirken – wegen der ungleichen Lage statistisch die Hälfte der in der Makromolekel vorhandenen – sollte in der Größenordnung der Hauptvalenzbindung liegen, wenn auch die Zugfestigkeit einer makropolymeren Verbindung viel geringer ist, als theoretisch aus der Stärke der Hauptvalenzbindungen erwartet werden könnte, vgl. I. C. van Amerongen in R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe S. 475. Die Minderung der Festigkeit kann auf Oberflächeneffekten beruhen, vgl. u. a. A. Smekal, Ergeb. exakt. Naturw. 15, 106 [1936].

<sup>19)</sup> Die Faserbildung kann sowohl durch Fällung der benzolischen Lösung in Methanol, als auch durch Ausziehen aus der Schmelze und Nachrecken erkannt und die Molekulargewichtsgrenze für den Beginn der Faserbildung auf  $\pm 2000$  festgelegt werden.

<sup>20)</sup> Über die Darstellung dieser Säure vgl. H. Batzer u. F. Wiloth, Chem. Ber. 83, 340 [1950].

<sup>21)</sup> H. Batzer u. F. Wiloth, Makromolekulare Chem. 8, 41 [1952].

Vergleicht man polymerhomologe Reihen von Polyestern aus 1,6-Hexandiol und 1.) Bernsteinsäure, 2.) Fumarsäure und 3.) Maleinsäure, so ergeben sich die in Tab. 4 wiedergegebenen Eigenschaften<sup>22)</sup>.

M. ca.	Eigenschaften u. E. P. [°C] von Polyestern aus Hexandiol + Bernsteinsäure	Fumarsäure	Maleinsäure
6000	53–54 ° pulvrig	100–101 ° pulvrig	farbloses Öl
15000	54–55 ° pulvrig bis kurzfasrig Filmbildung	103–104 ° faserig gute Filmbildung	hochviscoses Öl
25000	54–55 ° faserig, aber wenig fest	104 ° faserbildend	zähes Öl
35000	55–56 ° faserbildend	104 ° faserbildend	zähe „Schmiere“
50000	56–58 ° sehr feste Fasern	105–106 ° sehr feste Fasern	sehr zäh mit geringem Fließvermögen

Tabelle 4. Eigenschaften polymerhomologer Reihen von Bernstein-, Fumar- und Malein-Säure-hexandiol-polyestern (fraktionierte Produkte)

Die Polyester der Fumarsäure haben entsprechend den angegebenen Daten höhere Erweichungspunkte und zeigen bei tieferen Molekulargewichten eher Faserbildung als die entsprechenden Polyester der Bernsteinsäure, während die isomeren Polyester der Maleinsäure Öle bis zähe Schmierer darstellen. Die Versteifung der trans-Konfiguration bei den Fumarsäurepolyestern<sup>23)</sup> bedingt eine Erhöhung der Symmetrie, die Gesamtmolekel wird gestreckt und kann sich leichter aneinander lagern, wodurch die faserbildenden Eigenschaften begünstigt werden. Außer der chemischen Konstitution der Grundmolekeln spielt also die Gestalt der Makromolekeln für die Faserbildung eine Rolle (vgl. unten).

Nach dem Einfluß der Doppelbindung mit trans-Stellung der Carboxyl-Gruppen konnte man annehmen, daß die Acetylen-Gruppierung bei Verwendung von Acetylendicarbonsäure zu entsprechenden Polyestern<sup>24)</sup> eine weitere Verbesserung der Faserbildung hervorruft. Acetylendicarbonsäure ist als Grundmolekel symmetrisch und ergibt eine Festlegung in der Molekel analog dem Einbau eines Benzol-Ringes bei den Terephthalsäure-Polyestern, die gute Fasereigenschaften besitzen (vgl. unten). Wie aus Tab. 5 zu ersehen ist, sind zum mindesten die Polyester der Acetylendicarbonsäure mit Hexandiol plastische zähe Massen, isotrop und ohne Faserbildungsvermögen.

Säure	Fp °C der Säure	Fp °C des Dimethylesters	E. P. °C des Polyesters	Eigenschaften des Polyesters
Bernsteinsäure	183	19,5	58	faserbildend
Maleinsäure	130	-19	—	harzartig
Fumarsäure	287	101	106	faserbildend
Acetylendicarbonsäure	178 u. Zers.	unter 0 °	—	plastisch

Tabelle 5. Festpunkte der Dimethyl- und Polyhexandiolester (M ~ 50000) der Bernstein-, Fumar-, Malein- und Acetylendicarbonsäure

Die Ursachen für dieses zunächst überraschende Ergebnis muß man in folgenden Punkten suchen:

- 1.) Die Carbonyl-Gruppen liegen nicht in einer Ebene mit dem planaren Teil der Molekel, der durch die Dreifachbindung gegeben ist.
- 2.) Der starre Teil stört die Symmetrie der Gesamtmakromolekel derart, daß keine Kristallisation möglich ist.

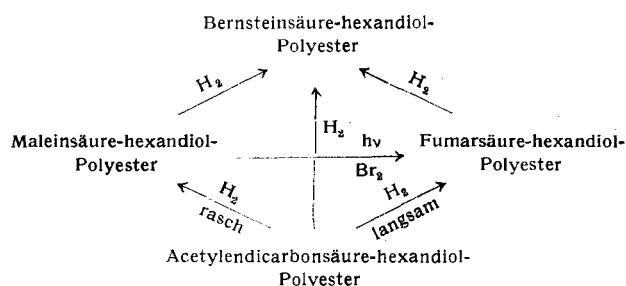
<sup>22)</sup> H. Batzer u. B. Mohr, Makromolekulare Chem. 8, 217 [1952].

<sup>23)</sup> Über die sterische Konfiguration von Dicarbonsäuren, vgl. F. Ebel in K. Freudenberg: Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 847; K. L. Wolf u. O. Fuchs, ebenda S. 278.

<sup>24)</sup> H. Batzer u. G. Weissenberger, Makromolekulare Chem. 12, 1 [1953].

- 3.) Durch das Fehlen der Wasserstoff-Atome an der Dreifachbindung können die gesättigten Teile (bei Verwendung von 1,6-Hexandiol) sich leichter falten<sup>25)</sup>.

Die zuletzt genannten ungesättigten Polyester können ineinander übergeführt werden<sup>9)</sup>:



Durch diese polymeranalogen Überführungen kann gezeigt werden, daß alle Polyester den gleichen polymer-einheitlichen linearen Aufbau besitzen, also keine Nebenreaktionen stattgefunden haben, und daß weiterhin die jeweils genannten Eigenschaften nur durch die chemische Konstitution der Grundmolekeln bedingt werden. Es ist demonstrativ, wie aus der Lösung der herartigen Polyester etwa der Maleinsäure oder Acetylendicarbonsäure nach vollständiger Hydrierung beim Eingießen in Methanol feste und bei entsprechendem Molekulargewicht faserbildende Produkte ausfallen.

### Polyester mit hydro-aromatischen Ringen

Alle bisher behandelten Polyester sind, wie gesagt, als Modelle für unsere Fragestellung zu betrachten, technische Bedeutung als faserbildende Substanzen können sie auf Grund ihres relativ niedrigen Erweichungspunktes nicht erlangen. Vor neun Jahren erschienen die Grundpatente für eine Polyesterfaser aus Terephthalsäure und Glykol<sup>26)</sup>. Diese Polyesterfaser hat einen Erweichungspunkt von ca. 260 °C und gute textile Eigenschaften. Für beide Tatsachen schien keine theoretische Deutung möglich<sup>27)</sup>. Um aus Analogieschlüssen Aufklärung zu erhalten, wurde eine Vielzahl von cyclischen Polyestern synthetisiert und auf ihre Fasereigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden in gedrängter Form wiedergegeben<sup>27a)</sup>.

Hill und Walker<sup>28)</sup> verglichen zunächst aliphatische und aromatische Polyester mit gleicher Kohlenstoff-Zahl zwischen den Ester-Gruppen und stellten einen charakteristischen Einfluß des aromatischen Ringes auf Erweichungspunkt und Fasereigenschaften fest. Voraussetzung für hohen Erweichungspunkt und Kristallisationsfähigkeit war eine p,p'-Phenylen-Gruppierung. Dies wurde durch vielfältige Untersuchungen von Edgar und Hill<sup>29)</sup> bestätigt, nach deren Befunden die Polyester der Hexahydro-terephthalsäure mit Glykol wachsartige, nicht kristallisierende Substanzen sind. Izard<sup>30)</sup> untersuchte Polyester mit aromatischen Systemen, wobei die Carboxyl-Gruppe durch CH<sub>2</sub>-Gruppen vom aromatischen Teil getrennt ist, bzw. bei Verwendung von Diphenyldicarbonsäure zwischen die Phenylkerne CH<sub>2</sub>-Gruppen eingeschoben werden; er kommt zu der Forderung, daß für hohen Erweichungspunkt und gute Kristallinität die Carboxyl-Gruppen direkt an den Ringen sitzen und bei mehreren Phenyl-Kernen diese gute Resonanzmöglichkeit haben sollten.

Auf Grund dieser Ergebnisse räumte man den aromatischen Polyestern des Terylen-Typus eine Sonderstellung ein; für den

<sup>25)</sup> In Lösung sind die Polyester aus Acetylen-dicarbonsäure und 1,6-Hexandiol stark geknäult bzw. gefaltet, wie sich aus dem Viscositätsverhalten ergibt, vgl. H. Batzer u. G. Weissenberger, Makromolekulare Chem. 12, 899 [1953].

<sup>26)</sup> J. R. Whinfield u. J. T. Dickson, Brit. P. 578079 vom 14. 6. 1946; Brit. P. 579462 vom 6. 8. 1946; Brit. P. 588411 vom 21. 5. 1947.

<sup>27)</sup> J. R. Whinfield, Nature [London] 158, 930 [1946]; Endeavour 11, 29 [1952].

<sup>27a)</sup> Ausführliche Diskussion vgl. H. Batzer u. G. Fritz, Makromolekulare Chem. 15, 179 [1954].

<sup>28)</sup> R. Hill u. E. E. Walker, J. Polymer. Sci. 3, 609 [1948].

<sup>29)</sup> O. B. Edgar u. R. Hill, J. Polymer. Sci. 8, 1 [1952].

<sup>30)</sup> E. F. Izard, J. Polymer. Sci. 9, 35 [1952].

erheblichen Sprung der Eigenschaften zwischen aliphatischen und aromatischen Polyestern diskutieren *Edgar* und *Hill*<sup>29)</sup> u. a. folgende Ursachen:

- 1.) Versteifung der Kette durch Einbau der p,p'-Phenylen-Gruppierung.
- 2.) Steigerung der Polarität der Ester-Gruppen durch Konjugation mit dem Benzol-Kern.
- 3.) Durch Punkt 2 bedingte, verstärkte Anziehung zwischen den Estercarbonyl-Gruppen selbst.
- 4.) Wasserstoff-Bindungen zwischen den Estercarbonyl-Gruppen und den Kernwasserstoff-Atomen des Benzol-Ringes.

Nach *H. Mark*<sup>31)</sup> sind folgende Gründe für die besonderen Eigenschaften verantwortlich:

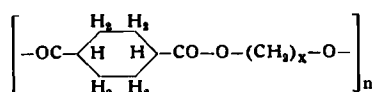
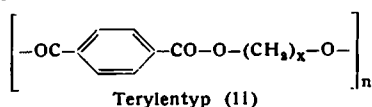
- 1.) Zwischenmolekulare Kräfte zwischen den CO-Gruppen und dem aromatischen Ring.
- 2.) Versteifung der Kette durch p,p'-Phenylen-Gruppierungen.

So einleuchtend diese Begründung auch erscheint, so war uns die Sonderstellung aromatischer Polyester des Terylen-Typus doch nicht experimentell genügend gesichert, besonders wenn man die Unterschiede im Erweichungspunkt von Bernstein-, Fumar- und Terephthalsäure-Hexandiol-polyestern vergleicht (vgl. Tab. 6). Da das Faserbildungsvermögen und die Höhe des Erweichungspunktes u. a. auch von Isomeriemöglichkeiten der Grundmolekeln abhängig sind, was von den genannten Autoren

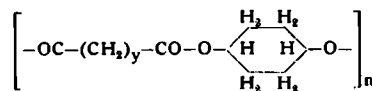
Polyester aus 1,6-Hexandiol +	E. P. °C
Bernsteinsäure	58
Fumarsäure	106
Terephthalsäure <sup>32)</sup>	152

Tabelle 6. Erweichungspunkte von Hexanpolyestern aus Bernsteinsäure, Fumarsäure und Terephthalsäure

nicht besonders berücksichtigt wurde, schien uns eine eingehende Untersuchung hydroaromatischer Polyester<sup>33)</sup> im Zusammenhang mit der Frage interessant, welche Voraussetzungen für eine Faserbildung erfüllt sein müssen. Es wurden u. a. polymerhomologe Reihen von Polyestern der Hexahydro-terephthalsäure mit verschiedenen aliphatischen Diolen und des Chinits mit verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuren synthetisiert und auf Erweichungspunkt und Faserbildung<sup>34)</sup> untersucht, also die Polyester:



Hexahydro-terephthalsäure-Polyester (hydriertes Terylen) (III)



Chinitpolyester (IV)

Sowohl Chinit als Hexahydro-terephthalsäure treten in zwei stereoisomeren Formen auf, die sorgfältig getrennt wurden. Alle Polyester mit dem cis-Isomeren der jeweili-

<sup>31)</sup> *H. Mark*, Ind. Engng. Chem. 44, 2124 [1952].

<sup>32)</sup> *E. F. Izard*, J. Polymer. Sci. 8, 503 [1952].

<sup>33)</sup> *H. Batzer* u. *G. Fritz*, Makromolekulare Chem. 14, 179 [1954].

<sup>34)</sup> Die weiteren Untersuchungen wie Viscositätsverhalten, Messung des osmotischen Drucks usw. an diesen Polyestern sollen hier nicht erörtert werden, obwohl sie Rückschlüsse auf die Gestalt der Makropolymeren erlauben. Über diese Frage im Zusammenhang mit der Faserbildung vgl. *H. Batzer* u. *G. Fritz*, ebenda 14, 205 [1954].

<sup>35)</sup> Dies trifft auch für cis-trans-Mischkondensate zu (bei Hexahydro-terephthalsäure Bild 1, bei Chinit Bild 4 der Arbeit *H. Batzer* u. *G. Fritz*, ebenda 14, 205 [1954]). Die Feststellung von *Edgar* und *Hill* kann also nicht durch ein Eutektikum erklärt werden, sondern mußte durch Nebenreaktionen hervorgerufen sein.

gen Komponente, die hier nicht näher behandelt werden sollen, waren isotrop, zeigten keine Faserbildung und hatten relativ tiefe Erweichungspunkte; sie waren jedoch feste Substanzen, (die E.P. sind in Bild 1 wiedergegeben, vgl. dagegen die oben erwähnte Feststellung von *Edgar* und *Hill*<sup>35)</sup>). Diese Eigenschaften waren nach den Befunden an Polyestern der Maleinsäure zu erwarten. Die Erweichungspunkte aller untersuchten hydroaromatischen Polyester in Abhängigkeit von den Ausgangskomponenten zeigt Bild 1; die Erweichungspunkte der Polyester der Terephthalsäure sind zum Vergleich mit aufgeführt.

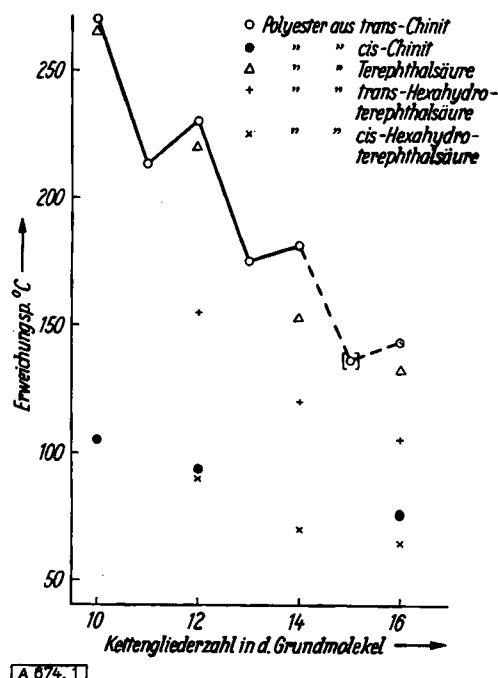


Bild 1

Erweichungspunkte aromatischer und hydroaromatischer Polyester in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl in der Grundmolekel (Ring gerechnet als vier Kettenglieder)

Die Polyester der trans-Hexahydroterephthalsäure zeigen bedeutend tiefere Erweichungspunkte als die entsprechenden Polyester der Terephthalsäure, was für die oben erwähnte Sonderstellung des Terylens und ihre Begründung spricht. Nach *H. Stuart*<sup>36)</sup> ist die Schmelztemperatur eines Polymeren gegeben durch

$$T_F \sim \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

(H = Schmelzenthalpie; S = Schmelzentropie)

Die Größe der Enthalpie wird in erster Linie bestimmt durch die polaren Kräfte der Molekel insbes. durch das Ausmaß der daraus resultierenden zwischenmolekularen Kräfte. In die Entropie gehen ein:

- 1.) Die Ordnung der Einzelmolekel
- 2.) Die Symmetrie der Molekel
- 3.) Die Biegsamkeit (Steifheit) der polymeren Kette.

Wendet man diese Beziehung auf die Polyester der trans-Hexahydro-terephthalsäure an, so kann die Ursache des tieferen Erweichungspunktes in der Struktur der Säure begründet sein. Ihre trans-Form kann grundsätzlich in zwei tautomeren Formen, die chemisch nicht trennbar sind,

<sup>36)</sup> Diese Überlegungen wurden von *H. Stuart* in einem Vortr. vor der GDCh Stuttgart im Mai 1954 ausführlich dargelegt. Ähnliche Beziehungen wurden aufgestellt von *M. W. Wolkenstein* u. *O. B. Ptiltzy*, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, N. S. 86, 677 [1952], ref. C. A. 1955, 6996.

existieren, wie neuerdings *Smith* und *Byrne*<sup>37)</sup> bestätigen. Die beiden Formen gibt Bild 2 an *Stuart*-Kalotten wieder:

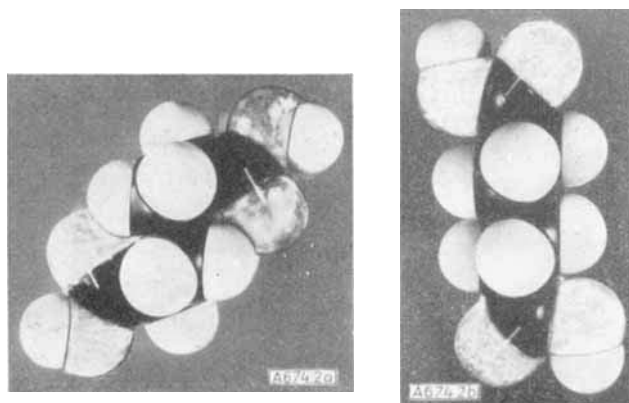


Bild 2  
Molekelmodelle der trans-Hexahydro-terephthalsäure  
a) Polare Form I      b) Äquatoriale Form II  
Die beiden Carboxyl-Gruppen ragen aus der Ringebene heraus      Die beiden Carboxyl-Gruppen liegen in der Ringebene  
(Die Ebene des Cyclohexan-Ringes steht in beiden Fällen senkrecht zur Bildebene)

Die Terephthalsäure hat einen der Form II entsprechenden Bau. Polyester der trans-Hexahydro-terephthalsäure, die neben Molekeln mit der Form II auch solche mit der Form I enthalten, besitzen gestörte Symmetrie, die Werte *H* und *S* in obiger Beziehung werden in der Art beeinflusst, daß niedrigere Erweichungspunkte resultieren als bei entsprechenden Terephthalsäure-polyestern.

Die Eigenschaften der Polyester aus trans-Chinit können als Kriterium für die Sonderstellung des Terylens dienen, da

- 1.) die Estercarbonyl-Gruppen nicht direkt am Ring sitzen, also ein sterischer Einfluß hervorgerufen durch die beiden tautomeren Formen nicht so groß sein dürfte. Darüber hinaus scheint nach *Svirbely* und *Lander*<sup>38)</sup> die äquatoriale Form, bei der die OH-Gruppen in der Ringebene liegen (entsprechend der Form II von Bild 2b für Hexahydroterephthalsäure), beim Chinit energetisch begünstigt zu sein.
- 2.) die Säure- und Alkohol-Gruppen gegenüber den Polyestern des Terylentypus vertauscht sind (vgl. Formel II und IV) und damit nach den oben erwähnten Anschauungen<sup>29, 31)</sup> schlechtere Fasereigenschaften bei herabgesetzten Erweichungspunkten resultieren müßten.
- 3.) kein aromatisches System vorliegt.

Wie aus den Erweichungspunkten (Bild 1) ersichtlich ist, liegen die Erweichungspunkte der trans-Chinit-Polyester immer etwas höher als die der Polyester aus Terephthalsäure mit entsprechender Kettengliederzahl. Die Löslichkeiten beider Polyester sind praktisch identisch; die linearen trans-Chinit-Polyester bilden bei genügend hohem Molekulargewicht anisotrope Fasern<sup>39)</sup>.

Die besonderen Forderungen, die für gutes Faserbildungsvermögen und hohen Erweichungspunkt bei Polyestern von den anglo-amerikanischen Forschern gestellt wurden, treffen also z. T. nicht zu, da ein aromatisches System nicht notwendig ist und die Estercarbonyl-Gruppen nicht in direkter Nachbarschaft zum cyclischen Teil stehen müssen.

<sup>37)</sup> H. A. Smith u. Fr. P. Byrne, J. Amer. chem. Soc. 72, 4410 [1950]. Vgl. auch R. Malachowski u. Mitarbb., Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 759 [1938].

<sup>38)</sup> W. J. Svirbely u. J. J. Lander, J. Amer. chem. Soc. 72, 3756 [1950].

<sup>39)</sup> Die Prüfung erfolgte durch polarisations-optische Untersuchungen, wofür Herrn Prof. Dr. Petry, Anatomisches Inst. d. Univ. Freiburg herzlich gedankt sei.

Zur Versteifung der Makromolekel, deren Bedeutung für die Faserbildung schon bei den Polyestern der Fumarsäure gezeigt werden konnte, können sowohl aromatische Ringe als auch die hydroaromatische trans-Gruppierung dienen. Die Symmetrie der Grundmolekel wie auch der Makromolekel, demnach die Molekelgestalt spielt für die Faserbildung eine entscheidende Rolle. Die S. 557 formulierte Voraussetzung für die Faserbildung wird durch die Ergebnisse an hydroaromatischen Polyestern in keiner Weise eingeschränkt; nach den Überlegungen *Stuarts* — nämlich durch Berücksichtigung auch der Entropie — wird der Einfluß der Feinstruktur, die durch Isomerie- und Tautomeriemöglichkeiten der Grundmolekeln bedingt wird<sup>40)</sup>, verständlich<sup>41)</sup>. Diese Feststellung ist nicht nur in bezug auf textile Fasern von Bedeutung, sondern gibt auch für den Aufbau physiologischer Substanzen Hinweise. Als Beispiele seien nur die faserbildenden Eiweiße des Körpers wie Elastin, Myosin und Kollagen genannt. Makropolymerer aus optisch aktiven Grundmolekeln besitzen höhere Erweichungspunkte und andere physikalische Eigenschaften als die entsprechenden Polymeren aus isomeren inaktiven Verbindungen.

Es muß noch im einzelnen untersucht werden, in wie weit die Eigenschaften der natürlichen Fasern, insbesondere der Cellulose<sup>42)</sup> und Wolle, den chemischen Voraussetzungen für Faserbildung entsprechen, die sich aus den Versuchen an definierten, synthetischen Makropolymeren ergaben.

Im vorstehenden wurde nur die Fähigkeit von Makromolekeln zur Faserbildung behandelt, ohne auf andere textile Eigenschaften näher einzugehen, die für den Gebrauchswert einer Faser ebenfalls entscheidende Bedeutung<sup>43)</sup> besitzen, und in denen vielfach noch die natürlichen Fasern den synthetischen überlegen sind.

Zusammenfassend ergeben sich folgende chemische Voraussetzungen, auf Grund derer eine Substanz textil brauchbare Fasern mit relativ hohem Erweichungspunkt bildet:

- 1.) Makropolymerer, weitgehend linearer Aufbau aus möglichst polaren Grundmolekeln (damit Kristallisationstendenz).
- 2.) Genügende Molekelgröße (abhängig von der Zahl der Gruppen pro Grundmolekel, die zwischenmolekulare Kräfte betätigen können, und von der Stärke und Auswirkungsmöglichkeit dieser Kräfte).
- 3.) Möglichst hohe Symmetrie der Grundmolekeln und der daraus gebildeten Makropolymeren (bei isomeren Grundmolekeln Beschränkung auf eine isomere Form, bevorzugt mit der höchsten Symmetrie; Tautomeriemöglichkeiten beeinflussen negativ. Beim Makropolymeren möglichst gestreckte Gestalt; Bedeutung kettenversteifender Gruppierungen).

Für die sorgfältige Ausführung der Experimente gilt mein besonderer Dank den ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern. Weiterhin danke ich verbindlichst der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die meine Arbeiten unterstützt.

Eingeg. am 4. August 1955 [A 674]

<sup>40)</sup> In neuerer Zeit wird die Bedeutung der Isomerie für die Eigenschaften auch von Polymerisaten betont; G. Natta, J. Polymer. Sci. 16, 143 [1955]; vgl. Vortragsref. diese Ztschr. 67, 430 [1955].

<sup>41)</sup> *Stuart* konnte auch die Unterschiede im Erweichungspunkt von 5 und 6,6-Nylon erklären, für die *Holmes*, *Bunn* u. *Smith* (J. Polymer. Sci. 17, 159 [1955]) keine Deutung geben konnten.

<sup>42)</sup> Über optische Aktivität der Cellulose vgl. K. Freudenberg, K. Friedrich u. J. Bumann, Liebigs Ann. Chem. 191, 41 [1932]. K. H. Meyer: Makromolekulare Chemie, Leipzig 1950, S. 393. Über verschiedene „Modifikationen der Cellulose“ sind viele Veröffentlichungen erschienen. Zusammenfassung in H. Staudinger, Makromolekulare Chemie und Biologie, Basel 1947, S. 124. K. H. Meyer s. o., S. 343, 349 f.

<sup>43)</sup> Einige andere Probleme der Fasereigenschaften behandelt R. Signer, Chemiker-Ztg. 79 332, 371 [1955].