

FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET DER FASER- UND FILMBILDENDEN
MAKROMOLEKULAREN / VORTRAGSTAGUNG DER GDCH-FACHGRUPPE
KUNSTSTOFFE UND KAUSCHUK. BAD NAUHEIM, 8.–11. APRIL 1962 (TEIL II) [*]

Synthetische Fasern

Tendenz in Produktion, Entwicklung und Forschung [**]

VON PROF. DR. H. ZAHN, DR. G. HEIDEMANN, DR. W. PÄTZOLD UND DR. G. B. GLEITSMANN
DEUTSCHES WOLLFORSCHUNGSINSTITUT AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE AACHEN

Nach einer tabellarischen Zusammenstellung der im Handel befindlichen Synthefasern und ihrer chemischen Konstitution wird ein Überblick über die Entwicklung der Synthefaser-Produktion gegeben. Auf neue Verwendungsmöglichkeiten wird hingewiesen. Die wichtigsten Ziele der Synthefaserindustrie sind die Verbilligung der Rohstoffbasis (Petrochemie) und die Verbesserung der Fasereigenschaften. Einige neu entwickelte Synthefasern werden besprochen. Schwerpunkte der Grundlagenforschung an Synthefasern sind Feinstrukturuntersuchungen und die Oligomerenforschung.

1. Übersicht

Eine Einteilung der synthetischen Fasern kann sich nach dem Verfahren zur Synthese des Polymeren richten. So würde man die faserbildenden Kondensationspolymeren (Polyamide, Polyester u. a.) in eine Gruppe zusammenfassen und sie den faserbildenden Vinylpolymeren (Polyacrylnitril, PVC usw.) gegenüberstellen. Ein didaktisch zweckmäßiges Schema liefert die chemische Konstitution der Polymeren (Tabellen 1 und 2).

2. Wirtschaftliche Entwicklung

1950 lag der Anteil der Chemiefasern an der gesamten Faserproduktion erst bei 22 %, und nur 5 % aller Textilfasern waren Synthefasern. Baumwolle hatte mit 68 % den Hauptanteil am Faserverbrauch, während der Anteil der Wolle ca. 10 % betrug. Von 1950 bis 1960 verdoppelte sich die Produktion von Chemiefasern nahezu. Die Produktion an Regenerat-Cellulosefasern wuchs in diesem Zeitraum um 60 %, wäh-

rend sich die Synthefaserproduktion verzehnfachte [1]. Allein von 1960 auf 1961 ist die Weltproduktion an Synthefasern um 16 % auf rund 825 000 t gestiegen. Dennoch machten die Cellulosefasern 1961 noch immer 82 % aller Chemiefasern aus [2]. In der Bundesrepublik bestand die Chemie-

Tabelle 1. Synthetische Fasern aus makromolekularen Paraffinen und ihren Derivaten

Polymerentyp	Grundmolekül	Handelsnamen
Polyäthylen	$[-CH_2-CH_2-]$	Courlene®, Polythene®, Trofil®, Northylen®
Polypropylen	$[\begin{array}{c} CH_2-CH- \\ \\ CH_3 \end{array}]$	Meraklon®, Prolene®, Ulstron®
Polyvinylchlorid	$[\begin{array}{c} CH_2-CH- \\ \\ Cl \end{array}]$	Rhovyl®
Polyvinylidenchlorid	$[\begin{array}{c} CH_2-C- \\ \\ Cl \end{array}]$	Saran®
Polyacrylnitril	$[-CH_2-CH-] \begin{array}{c} \\ CN \end{array}$	Dralon®, Orlon®
Polyvinyliden-cyanid	$[-CH_2-C-] \begin{array}{c} \\ CN \end{array}$	Darvan®, Travis®
Polyvinylalkohol	$[\begin{array}{c} CH_2-CH- \\ \\ OH \end{array}]$	Kuralon®, Vinyon®

[*] Diese Fortschrittsberichte, Teil I und Teil II aus „Angewandte Chemie“ Hefte 15 und 16, erscheinen auch als Sonderheft im Umfang von 116 Seiten zum Preis von DM 8.– im Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.

[**] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ in Bad Nauheim am 9. April 1962.

[1] Textile Organon, Juni 1961, S. 84.

[2] Textile Organon, Februar 1962, S. 41.

Tabelle 2. Synthetische Fasern aus Polyestern, Polyamiden und Polyurethanen

Polymerentyp	Grundmolekül	Handelsnamen
Poly-(äthylen-glykol-terephthalat)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad \text{---} \quad \text{C---} \text{O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \end{array} \right]$	Terylene® Trevira® Diolen® Dacron®
Poly-(1,4-dihydroxymethyl-cyclohexan-terephthalat)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C} \quad \text{---} \quad \text{C---} \text{O---CH}_2\text{---} \langle \rangle \text{---CH}_2\text{---O---} \end{array} \right]$	Kodel®
Polycaprolactam	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{---CO-}]$	Perlon® Nylon 6
Poly-(amino-undecansäure)	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{---CO-}]$	Rilsan®
Poly-(hexamethylen-adipinamid)	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{---NH---C---}(\text{CH}_2)_4\text{---C---} \end{array} \right]$	Nylon 6.6
Modifiziertes Polyurethan „Spandex“		Lycra® Vyrene® Polythane® Stretchever®

faserproduktion des Jahres 1960 zu 82 % aus Cellulosefasern und zu 18 % aus vollsynthetischen Fasern. Die Produktionsentwicklung in den wichtigsten Erzeugerländern zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Produktion vollsynthetischer Fasern

	1960 (in 1000 t)	1961	Zuwachs- rate (%)
USA	307	337	10
Japan	118	153	30
Großbritannien	62	67	8
Bundesrepublik	52	65	24
Frankreich	45	50	13
Italien	34	43	28

Die prozentualen Anteile der Faserarten an der Gesamtproduktion der USA und Japans im Jahre 1961 werden in Tabelle 4 gezeigt:

Tabelle 4. Anteil der Faserarten an der Gesamtproduktion vollsynthetischer Fasern in den USA und Japan

Faserart	USA [3]	Japan [4]
Polyamid	57 %	33 %
Polyester	15,5 %	24 %
Acryl	21,5 %	15 %
Vinyon	--	19 %
Andere	6 %	9 %

Für die Bundesrepublik waren entsprechende Zahlen noch nicht zugänglich, die Polyamid-, Polyester- und Acrylfaserproduktion wird jedoch erheblich erweitert [5], so daß sich in absehbarer Zeit ein ähnliches Bild wie in Japan ergeben dürfte. Die Polyesterfasern werden dann auch in der Bundesrepublik nach den Polyamidfasern den höchsten Anteil stellen. Die Produktionssteigerungen dürften ihre Hauptstütze in der allgemein als aussichtsreich beurteilten Verwendung von Mischgespinnsten dieser Fasern mit Wolle oder Baumwolle haben.

Der starke Anstieg der Produktion vollsynthetischer Fasern hat noch eine andere Ursache: Mehr als ein Drittel der Gesamtfaserproduktion wird industriell verwertet. Die Anpassung der Fasereigenschaften an den Verwendungszweck führt zu immer neuen Verwendungsmöglichkeiten. Ein Beispiel bietet die Entwicklung des Reifencordmarktes in den USA. 1940 beherrschte die Baumwolle den Cordmarkt zu 95 %. 1960 war ihr Anteil auf 4 % gesunken. Heute werden in den

[3] Chem. Engng. News 39, Nr. 36, S. 113 (1961).
[4] Chemiefasern 12, 19 (1962).
[5] Chemiefasern 12, 20 (1962).

USA jährlich ca. 170 000 t Reifencord verauscht. Das Hauptgewicht liegt zur Zeit auf Cordreyon, der Verbrauch sank aber von 152 000 t im Jahr 1956 auf 95 000 t im Jahre 1961, während im gleichen Zeitraum die Verwendung von Nyloncord von 27 000 t auf 68 000 t stieg. Das ist mehr als 1/3 der US-Nylonproduktion. Für 1965 rechnet man mit einem Verbrauch von 145 000 t Nyloncord, da man in zunehmendem Maße das billigere Nylon 6 verwendet. Inzwischen beginnt Polyester cord in den Markt einzudringen. In den USA rechnet man 1962 mit dem Erscheinen der ersten Polyester cordreifen und schätzt den Polyesterverbrauch dafür auf 450 bis 1350 t. Er soll 1963 schon 3500 bis 4500 t betragen und bis 1965 auf 11 000 bis 13 000 t ansteigen [6]. In Japan wird zur Zeit die Verwendung von Polyvinylalkoholfasern für Reifencord erprobt.

Für den Synthefaserverbrauch rechnet man in den USA bis 1970 mit einer Verdoppelung, während in Europa und Japan die Produktion auf das Drei- bis Vierfache steigen wird [7]. Bis 1980 soll der Anteil der Chemiefasern am gesamten Faser aufkommen von heute 22 % auf 40 % steigen.

Eine Schätzung des Weltverbrauchs an Textilien für das Jahr 2000 beläuft sich auf 43 Mill. t [8]; die Woll- und Baumwollproduktion soll bis dahin auf 20 Mill. t ansteigen, so daß die Chemiefasern eine Lücke von 23 Mill. t zu schließen haben werden. Heute beträgt die Weltproduktion an Chemiefasern erst 3,5 Mill. t.

3. Tendenzen in der technologischen Entwicklung

a) Petrochemie als Rohstoffgrundlage

Wichtig für den Erfolg einer Faser ist neben Qualität und Zugänglichkeit ihr Preis. Daher ist man bemüht, eine Rohstoffbasis zu finden, die billig ist und deren Preis konstant bleibt. Die Petrochemie gewinnt unter diesem Gesichtspunkt für die Synthefaserproduktion ständig an Bedeutung [9]. Sie liefert Cyclohexan für Adipinsäure und Caprolactam, p-Xylol für Terephthalsäure, Äthylen für Glykol und Vinylmonomere sowie Propylen. So ist es zu erklären, daß die Produktion von Nylon 6, das in manchen technischen Eigenschaften dem Nylon 6.6 unterlegen ist, rasch steigt: Es ist in bezug auf die Rohstoffbasis und die Investitionskosten begünstigt. Für die Herstellung von Caprolactam stehen Benzol, Phenol, Cyclohexan und Toluol als Rohstoffquellen zur Verfügung. Mit den beiden zuletzt genannten Stoffen sind kürzlich neue, wesentlich vereinfachte Synthesen bekannt geworden [10, 11]. Alle auf der Petrochemie basierenden Synthesen bieten den Vorteil, daß der Kostenanteil der Ausgangsstoffe am Faserpreis relativ gering ist, so daß dieser durch Preisschwankungen auf der Rohstoffseite kaum beeinflußt wird [7].

b) Verbesserung der Fasereigenschaften

Interessant sind die Einflüsse, welche die Erkenntnisse der Naturfaserforschung auf die technologische Entwicklung der Chemiefasern ausüben. So ist eine spezielle Orlon-Type („Orlon Sayelle“) entwickelt worden, wel-

[6] Chem. Engng. News 39, Nr. 52, S. 17 (1961).
[7] A. Caress, J. Textile Inst. 52, P 333 (1961).
[8] F. V. Zitz, Chemiefasern 11, 32 (1961).
[9] F. Broich, Chemic-Ing.-Techn. 34, 45 (1962).
[10] R. Aelion, Ind. Engng. Chem. 53, 826 (1961).
[11] Nachr. Chem. Techn. 10, 65 (1962).

che die bilaterale Struktur der Wolle nachahmt. Ihre beiden Komponenten besitzen unterschiedliches Quellungs- und Schrumpfverhalten. Beim Trocknen und Dämpfen wird eine dreidimensionale Kräuselung erzielt. Textilien aus dieser Faser sind daher durch wollähnlichen Griff und eine hohe, bisher der Wolle vorbehaltene Elastizität ausgezeichnet [12].

Eine störende Eigenschaft der Synthefasern ist ihre Neigung zu elektrostatischer Aufladung, die in den Verarbeitungsbetrieben zusätzliche Sicherungsmaßnahmen notwendig macht. Eine Verminderung dieser Aufladung kann z.B. durch den Einbau von Radikalbildnern in die Polymeren erreicht werden [13].

Mechanische und thermische Nachbehandlungen werden angewendet, um die Eigenschaften von Garnen oder Textilien zu verändern. Bekannt ist die Garnkräuselung z.B. nach dem Helanca-Verfahren. Andere Nachbehandlungen betreffen die Oberflächenmattierung [14] und die Erhöhung des Feuchterückhaltvermögens [15].

4. Neue Fasern

Angesichts der ausgedehnten Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Hochpolymeren überrascht die geringe Zahl neuer Fasern auf dem Textilmarkt. Beispielsweise hat DuPont Tausende neuer faserbildender Polymere entwickelt, aber nur die elastische Faser Lycra® und die temperaturbeständige Faser HT-1 auf den Markt gebracht.

Die Faser HT-1 ist ein ganz aus aromatischen Monomeren bestehendes Polyamid. Ihre Festigkeit beträgt bei 21 °C 5,8 g/den, bei 200 °C, einer Temperatur, bei der die herkömmlichen Nylontypen ihre Festigkeit weitgehend eingebüßt haben, beträgt sie immer noch 4,2 g/den. Die Faser zeichnet sich ferner durch Formstabilität, Beständigkeit gegen Säuren, Alkali, Oxydation sowie gegen β - und γ -Strahlung aus.

Eine neue, den Polyamiden verwandte Faser ist die in Japan entwickelte Polyharnstoff-Faser Urylon® [16]. Sie wird durch Kondensation von Nonamethylendiamin mit Harnstoff hergestellt. Ihr Schmelzpunkt liegt mit 237 °C zwischen den Schmelzpunkten von Nylon 6 und Nylon 6.6. Elastizität, Reißfestigkeit und Lichtbeständigkeit sind ähnlich wie beim Nylon. Die Säurebeständigkeit übertrifft die des Nylon, die Alkalibeständigkeit die von Polyestern. Die Faser läßt sich gut färben, da sie Amino- und Iminogruppen enthält.

Eine neue Polyesterfaser wurde von der Eastman Kodak Company unter der Bezeichnung KodeI® herausgebracht. Es handelt sich um Poly-(1.4-dihydroxymethylcyclohexan-terephthalat); in Deutschland soll die neue Faser unter der Bezeichnung Vestan® von den Faserwerken Hüls GmbH produziert werden [17].

[12] M. M. Christie, Amer. Dyestuff Reporter 50, P 340 (1961).

[13] Brit. Pat. 796800, 801 729 (Ver. Glanzstoff-Fabr.).

[14] US-Pat. 2897576 (Grove Silk Co.).

[15] Man-Made Textiles 38, 55 (Okt. 1961).

[16] Amer. Dyestuff Reporter 51, 24 (1962).

[17] E. V. Martin u. H. Busch, Angew. Chem. 74, 624 (1962).

Teflon® wird jetzt zu Fasern versponnen [18], die trotz mittelmäßiger mechanischer Eigenschaften wegen ihrer Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit für technische Zwecke (Filtergewebe, Schutzkleidung) interessant sein dürften.

Polyolefinfasern [19] mit brauchbaren textilen Eigenschaften lassen sich aus isotaktischem Polypropylen herstellen. Von der Rohstoffseite her dürfte dieser Fasertyp konkurrenzlos sein, da das Monomere als „Abfall“ der Petrochemie in großen Mengen zur Verfügung steht. Der Schwerpunkt der Erzeugung liegt in Europa beim Montecatini-Konzern (Meraklon®). In anderen Ländern, u. a. in Deutschland, werden erst Versuchsmengen produziert. Die Faser dürfte vorwiegend für technische Zwecke verwendet werden, z.B. für Reifencord, Seile und technische Gewebe. Meraklon mit einem Zusatz von Epoxydharz kann gefärbt werden, besonders mit sauren und Acetatfarbstoffen [20].

Neu auf dem Markt erscheinen die Spandexfasern [21], die zu mindestens 85 % aus segmentiertem Polyurethan bestehen. Neben Lycra® von DuPont wird Vyrene® von der US-Rubber Corp., Polythane® von Chemstrand und Stretchever® von der International Latex herausgebracht. Die Spandexfasern haben Bruchdehnungen von 500 bis 600 %, Werte der elastischen Erholung um 95 %, sind färbbar, unumspinnen zu verarbeiten und unempfindlich gegen Licht, Schweiß, Öl und chemische Reinigungsmittel. Ihre Festigkeit ist höher als die von Gummi. Die elastischen Eigenschaften variieren mit dem Mischungsverhältnis von „harten“ und „weichen“ Segmenten. Die harten Segmente verknüpfen die Kettenmoleküle und verhindern eine plastische Verformung bei der Dehnung. Diese neuartigen Faserrohstoffe können extrudiert und trocken oder naß versponnen werden [22]. Man rechnet damit, daß dieser Fasertyp auf dem Gebiet der Miederwaren und elastischen Textilien eine ähnliche Revolution wie das Nylon auf dem Strumpfmärkte bringen und die heute gebräuchlichen Kautschukfäden weitgehend verdrängen wird.

Eine elastische Polyesterfaser wurde von der Eastman Kodak Company entwickelt (T-1700). Ihr Elastizitätsmodul ist noch höher als der von Spandex oder Kautschuk. Die Faser kann mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt werden.

5. Zur Grundlagenforschung an Synthefasern

Die Synthefaserforschung stößt vor allem bei Copolymeren (z.B. Modacrylics) auf die Schwierigkeit, daß deren Zusammensetzung nicht bekannt ist und vom Hersteller immer wieder verändert aber nicht bekanntgegeben wird. Kleine Zusätze zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften sind schwer nachzuweisen. So kommt es, daß die Forschungslaboratorien der Chemiefaserindu-

[18] H. Anders, Textilpraxis 17, 127 (1962).

[19] O. Nuss, Chemiefasern 12, 42 (1962).

[20] Chem. Engng. News 40, Nr. 5, S. 24 (1962); DAS 1120070.

[21] Chem. Engng. News 40, Nr. 2, S. 34 (1962).

[22] H. Rinke, Chimia 16, 93 (1962); Angew. Chem. 74, 612 (1962).

strie meist besser und erfolgreicher arbeiten können als die unabhängigen Forschungsinstitute der Hochschule, des Staates und der Industrievereinigungen.

a) Feinstrukturuntersuchungen

Feuchtigkeits- und temperaturabhängige Eigenschaften bestimmen die Eignung faserbildender Hochpolymerer zur Verwendung in Textilien. Abb. 1 zeigt die Steifigkeit partiell kristallinen Materials in Abhängigkeit von der Feuchte und/oder Temperatur.

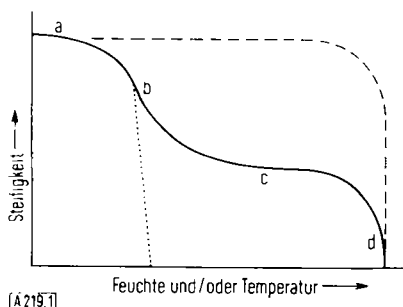


Abb. 1. Steifigkeit hydrophiler und thermophiler Fasern in Abhängigkeit von Feuchte und/oder Temperatur (schematisch) [23].

(— — —) Vollkommen kristalline Faser
(.....) Vollkommen amorphe Faser

Bereich	Zustand bei		Eigenschaften
	hydrophilen Fasern	thermophilen Fasern	
a	trocken	unterhalb der Einfriertemperatur	steif, fest, elastisch
b	normale Feuchte	im Bereich der Einfriertemperatur	plastisch, zäh
c	naß	oberhalb der Einfriertemperatur	weich, geringe Festigkeit, kautschukelastisch
d	gequollen	im Schmelzbereich	klebrig, keine Festigkeit

Wenn eine Faser vollkommen amorph ist, verliert sie ihre Steifigkeit bereits bei relativ geringer Wasseraufnahme oder Temperaturerhöhung. Wenn sie, wie im Normalfall, partiell kristallin ist, nimmt ihre Steifigkeit entsprechend der Wasseraufnahme der amorphen Bereiche oder der temperaturabhängigen Zunahme der Beweglichkeit in diesen Bereichen (Einfriertemperatur) ab.

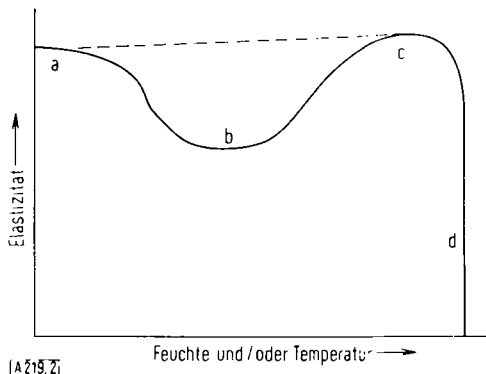


Abb. 2. Faserelastizität in Abhängigkeit von Feuchte und/oder Temperatur [23] (schematisch).

Erläuterungen siehe Legende zu Abb. 1.

(— — —) vollkommen kristalline Faser

[23] Man-Made Textile Enzyklopedia. Textile Book Publ. Inc. New York 1959, S. 542.

Deutlicher wird die Bedeutung der Hydrophilie und Thermophilie, wenn man deren Einfluß auf die Faserelastizität betrachtet (Abb. 2).

Mit steigender Wasseraufnahme oder Temperatur werden die amorphen Bereiche beweglicher, bis schließlich nur noch das kristalline Netzwerk die Elastizität bestimmt. Es ist daher verständlich, daß hydrophile Fasern eine höhere Einfriertemperatur als die thermophilen Fasern haben müssen. Typische Spannung-Dehnungs-Kurven für die charakteristischen Bereiche zeigt Abb. 3.

Die Feuchtigkeitsaufnahme hängt von der Zahl und Affinität der polaren Gruppen in den amorphen Bereichen ab. Weniger kristallines Material zeigt daher bei gleicher chemischer Struktur eine höhere Wasseraufnahme (Baumwolle und Reyon). Bezüglich der färberischen Eigenschaften wird man also die Art und Zahl der Endgruppen sowie die amorphen Bereiche zu untersuchen bzw. durch Copolymerisation, Pfropfung oder thermische Behandlung zu variieren haben. Dabei kommt es nicht allein auf die Größe des amorphen Anteils an, sondern auch auf dessen Zugänglichkeit und Ordnungsgrad.

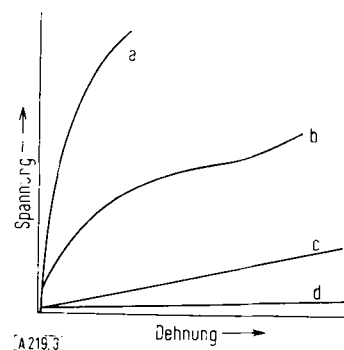


Abb. 3. Spannung-Dehnungs-Kurven (schematisch) für die Bereiche a, b, c, d [23].

Erläuterungen siehe Legende zu Abb. 1

An Nylon-Filmen ist der Wasserstoff/Deuterium-Austausch zwischen den Amidgruppen und Wasser untersucht worden [24]. Dabei stellte sich heraus, daß nach anfänglich schnellem Austausch das Gleichgewicht nur sehr langsam erreicht und bei weitem nicht der gesamte „amorphe“ Bereich erfaßt wird. Ferner konnte eine Nachkristallisation festgestellt werden [25], d.h. je nach der Vorbehandlung war ein Teil des eingeführten Deuteriums einem Rückaustausch nicht mehr zugänglich.

Außer ihrer Zugänglichkeit ist die Affinität der polaren Gruppen für die färberischen Eigenschaften des Materials bestimmend. H. Zollinger sowie W. Luck [26] konnten kürzlich zeigen, daß die Säureaufnahme von Polyamiden als Überlagerung einer reinen Verteilung und einer Reaktion mit den Amino-Endgruppen aufzufassen ist. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit eigenen Ar-

[24] C. G. Cannon, Spectrochim. Acta 16, 302 (1960).

[25] Vgl. auch H. W. Starkweather, J. appl. Polymer Sci. 2, 129 (1959).

[26] G. Back u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1526 (1959); W. Luck, Vortrag 60. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Karlsruhe 1961; Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 706 (1961); Angew. Chem. 73, 498 (1961).

beiten [27], wonach einheitliche Farbsalze aus Kristallponceau und Oligo-aminosäuren des Typs $H(\text{Cap})_n\text{OH}$ mit $n = 6-8$ erhalten wurden ($\text{Cap} = \text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$), während Oligomere mit geschützten Endgruppen nicht mit dem sauren Farbstoff reagieren. Außerdem wiesen einige Autoren [28] mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie nach, daß die sekundäre Amidgruppe erst bei sehr kleinen pH-Werten ($< 0,8$) protoniert wird.

Am Beispiel des Polyäthylenglykol-terephthalates hat Ward [29] die Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und mechanischen Eigenschaften untersucht. Danach setzen erst oberhalb der Einfriertemperatur Rotationen der Methylengruppen und dann mit steigender Temperatur auch Rotationen der Benzolringe ein. Das heißt, daß bei Zimmertemperatur auch die Konformationsänderung der amorphen Bereiche behindert ist. Dadurch erklärt sich der verhältnismäßig hohe Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur, der von der Kristallinität praktisch unabhängig ist. Eine Orientierung hat dagegen großen Einfluß auf den Elastizitätsmodul bei Zimmertemperatur. Oberhalb der Einfriertemperatur beeinflussen dann im wesentlichen die Orientierung und die Kristallinität das mechanische Verhalten. Die Kristallinität spielt also unter den normalen Gebrauchsbedingungen eine viel geringere Rolle als Orientierung und Anordnung der amorphen Bereiche.

Die Orientierung ist bisher vornehmlich durch Untersuchungen mit Röntgenstrahlen bestimmt worden, doch geben diese nur ein Bild von der Orientierung der Kristallite oder der pseudokristallinen Strukturen. Um auch die amorphen Bereiche zu erfassen, muß man sich anderer optischer Methoden bedienen. Chappel [30] konnte die durch geringe Verstreckung hervorgerufene Orientierung in die des kristallinen und amorphen Anteils auf trennen, indem er an Nylonfäden, die mit dichroitischen Farbstoffen gefärbt waren, den Dichroismus und die Doppelbrechung bestimmte. Abb. 4 zeigt, daß die Orientierung der kristallinen Bereiche bei allen gemessenen Dehnungsverhältnissen größer ist als die der amorphen Bereiche. Dabei steigt die Orientierung der kristallinen Anteile bei kleinen Verstreckungsgraden erheblich stärker als bei höheren.

Eine elegante Methode zur Bestimmung der Orientierung wäre durch dichroitische Messungen im Infraroten gegeben [31], wenn ihr nicht gewisse Unsicherheiten wie Präparation der Fasern, Formdichroismus und Richtung der Übergangsmomente entgegenstünden. Ferner ist eine eindeutige Zuordnung der Banden zu den Molekülschwingungen und Zuständen notwendig. Auf diesem Gebiet sind in letzter Zeit besonders bei den Vinylpolymeren und beim Polyäthylenglykol-

terephthalat einige bemerkenswerte Fortschritte gemacht worden [32,33]. Dabei konnten hinsichtlich der Konformationsanalyse die Ergebnisse der Oligomerenforschung herangezogen werden [29,29a,29b].

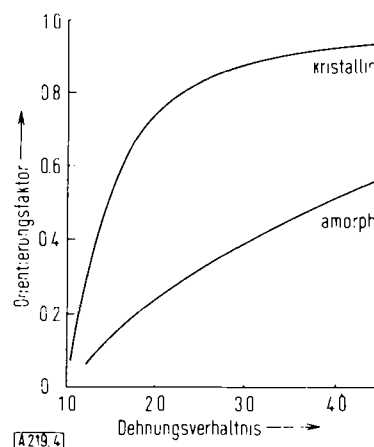


Abb. 4. Orientierung von Nylon-6.6-Fäden in Abhängigkeit vom Dehnungsverhältnis [30]

Es ist bisher von „amorph“ und „kristallin“ nur als von zwei Grenzzuständen gesprochen worden. Die molekulare Ordnung in Hochpolymeren läßt sich aber nicht in ein so enges Schema pressen. Schon der reguläre Aufbau der Molekülketten kann den Aufbau des gesamten Systems bestimmen. Diese Erkenntnisse führten zum Begriff der Taktizität und zur Synthese von unverzweigtem Polyäthylen und isotaktischen Vinylpolymeren. Der regelmäßige Kettenaufbau von isotaktischen Poly- α -olefinen hat diese Polymeren für die Faserproduktion überhaupt erst interessant werden lassen, da durch die nun mögliche Bildung eines stabilen kristallinen Netzwerkes das Material die erforderliche Festigkeit erhält und die für Fasern notwendige Orientierung fixiert werden kann.

Enthält die Kette stark polare Substituenten, dann ist auch bei ataktischen Vinylpolymeren eine gewisse Ordnung möglich [33]. So zeigt z. B. ataktisches Polyacrylnitril eine – wenn auch mäßige – zweidimensionale Ordnung senkrecht zur Faserachse. Erstaunlicherweise reicht eine so geringe Ordnung schon aus, um unter ge-

Tabelle 5. Ordnungszustände von Hochpolymeren, nach [35]

Ordnung: 0 nicht eingestellt
1 eingestellt

lateral (a), (b) Gitterrichtungen senkrecht zu den Moleküllängsachsen
longitudinal = Gitterrichtung parallel zu den Moleküllängsachsen
intramolekulare Ordnung = Ordnung der Atomgruppen innerhalb eines einzelnen Polymermoleküls

Struktur	intermolekulare Ordnung			intramolekulare Ordnung
	lateral (a)	lateral (b)	longitudinal	
amorph	0	0	0	0
Pseudokristall	1	1	0	0
Pseudokristall	1	1	0	1
Schichtgitterkristall	0	1	1	1
vollkommener Kristall	1	1	1	1

[32] S. Krimm, Fortschr. Hochpolym.-Forschung 2, 51 (1960).

[33] C. J. Liang u. F. G. Pearson, J. molecular Spectroscopy 5, 290 (1960).

[27] H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 (1957); H. Zahn, Palette 2, 17 (1959).

[28] A. Berger, A. Loewenstein u. S. Meiboom, J. Amer. chem. Soc. 81, 62 (1959); G. Fraenkel u. C. Fanconi, ibid. 82, 4448 (1960).

[29] I. M. Ward, Textile Res. J. 31, 650 (1961).

[29a] G. Heidemann u. H. Zahn, Vortrag, Makromolekulares Kolloquium, Freiburg/Brsg., März 1962.

[29b] C. A. Boye, J. Polymer Sci. 55, 263 (1961).

[30] F. P. Chappel, Polymer 1, 409 (1960).

[31] C. G. Cannon in: Physical Methods of Investigating Textiles. Textile Book Publ. Inc., New York 1959, S. 72; C. Ruscher u. R. Schmolke, Faserforsch. u. Textiltechn. 11, 383 (1960).

wissen Bedingungen Sphärolithe und deren fibrilläre Vorstufen zu bilden, die denen besser kristallisierender Polymerer sehr ähnlich sind [34]. Nach Kilian [35] gibt es bei Hochpolymeren eine Reihe von formalen Ordnungszuständen, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Da z. B. in den Polyamiden die starken Dipolkräfte zwischen den Amidgruppen die Packung und Konfiguration der Moleküle bestimmen, läßt sich in ihnen ein Teil der in Tabelle 5 genannten Kristallstrukturen nebeneinander beobachten. Abb. 5 zeigt dies am Beispiel von Nylon 6.

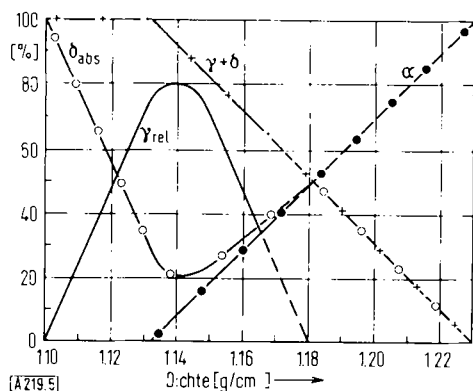


Abb. 5. Anteil der Molekülmodifikationen α , γ und δ an der Gesamtstruktur von Nylon 6 in Abhängigkeit von der Dichte, nach [36].

Die Anteile der Molekülmodifikationen wurden übereinstimmend röntgenographisch und infrarotspektroskopisch bestimmt. In abgeschreckten Proben überwiegt bis etwa 60 °C eine Molekülmodifikation (β). Da diese noch einen Anteil nicht assoziierter Amidgruppen enthält, muß man sie sich aus einem amorphen und einem wenigstens longitudinal vorgeordneten Zustand zusammengesetzt denken. Aus dem eingefrorenen Glaszustand erweicht diese Modifikation oberhalb 20 °C. Zwischen 30 und etwa 150 °C wandelt sie sich in eine Molekülanordnung (γ) mit hexagonaler Zylinderpackung um. Beim Tempern abgeschreckter Proben oberhalb etwa 100 °C oder bei ihrer Behandlung mit polaren Lösungsmitteln auch bei niedrigen Temperaturen geht diese Molekülanordnung in die kristallin-monokline α -Modifikation über. Neben der α -Modifikation kann in gereckten Proben eine trikline Kristallstruktur (β) auftreten.

Die hochmolekularen Kristalle sollen nach Hosemann [37] eine parakristalline Ordnung besitzen, die durch statistisch zufällige Verrückung der Gitterelemente aus ihren Ideallagen entsteht. Mit dieser Überstruktur werden die für viele natürliche und synthetische Fasern charakteristischen Hess-Kiessig-Reflexe erklärt. Dem stehen Befunde von Keller [38] und Fischer [39] gegenüber, wonach diese Langperiodenreflexe auf systemati-

sche Kettenüberfaltung zurückzuführen sind. Beide Auffassungen stehen jedoch nicht unbedingt im Widerspruch zueinander.

b) Oligomerenforschung

Durch die Synthese oligomerhomologer Reihen von faserbildenden Polymeren gelangt man zu einheitlich gebauten Verbindungen definierter Kettenlänge, an denen sich chemische und physikalische Untersuchungen vielfach besser durchführen lassen als an der zugehörigen makromolekularen Substanz.

Neben dem Aufbau linearer Oligomere verdient die Synthese homologer Ringoligomere großes Interesse, da diese in allen bisher untersuchten technischen Polykondensationsprodukten auftreten und ihre Entstehung interchenaren Kondensationen verdanken, die in der Schmelze von den reaktiven Endgruppen der Makromoleküle hervorgerufen werden (Aminolyse, Acidolyse, Alkohololyse usw.).

Bisher sind oligomerhomologe Reihen von Nylon 6, 6.6, 6.10, 11 und 12, sowie von Polyurethanen und Polyesterern aufgebaut worden [40–42].

Beim Aufbau linearer oligomerhomologer Reihen von Polyamiden hat sich in unserem Arbeitskreis besonders die Synthese über die gemischten Anhydride [43–45] bewährt. Die Amidbindung wird dabei durch Aminolyse des gemischten Anhydrids einer Dicarbonsäure oder einer mit dem Carbobenzoxystoff geschützten Aminosäure geknüpft. Nach Abspaltung der Schutzgruppen erhält man dann die linearen Oligomeren mit freien Amino- bzw. Carboxygruppen. Letztere stören bei einigen physikochemischen Untersuchungen, z. B. bei Viskositätsmessungen. Wir wandten uns daher dem Aufbau endgruppenfreier Oligomere zu. In der Reihe der Nylon-6-Oligomeren gelang uns die Synthese solcher Oligamide bis zu einem Polymerisationsgrad von 16 [46].

Bei diesen Oligomeren ist die Aminogruppe durch einen Propionylrest blockiert, die Carboxygruppe mit N-Propylamin. Die Endgruppen werden also mit Resten geschützt, die auf Grund ihres aliphatischen Charakters die Eigenschaften der Oligomeren nicht in unerwünschter Weise beeinflussen können.

[40] W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 11, 10 (1953); 16, 89, 108 (1955); W. Kern, K. J. Rauterkus u. W. Weber, ibid. 43, 98 (1961); W. Kern, H. Kalsch, K. J. Rauterkus u. H. Suter, ibid. 44–46, 78 (1961).

[41] M. Rothe u. F. W. Kunitz, Liebigs Ann. Chem. 609, 88 (1957); M. Rothe, I. Rothe, H. Brünig u. K. D. Schwenke, Angew. Chem. 71, 700 (1959); M. Rothe, Makromolekulare Chem. 35, 183 (1960).

[42] H. Zahn et al., Angew. Chem. 68, 229 (1956); H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 (1957); 92, 1963 (1959); H. Zahn u. W. Lauer, Makromolekulare Chem. 23, 85 (1957); H. Zahn, P. Miro u. F. Schmidt, Chem. Ber. 90, 1411 (1957); H. Zahn u. J. Kunde, Liebigs Ann. Chem. 618, 158 (1958); Chem. Ber. 94, 2470 (1961); H. Zahn u. F. Schmidt, Chem. Ber. 92, 1381 (1959); Makromolekulare Chem. 36, 1 (1959).

[43] R. A. Boissonnas, Helv. chim. Acta 34, 874 (1951).

[44] Th. Wieland u. H. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. 572, 190 (1951).

[45] I. R. Vaughan u. R. L. Osato, J. Amer. chem. Soc. 74, 676 (1952).

[46] B. Dallmann, Dissertation, T. H. Aachen 1961.

[34] V. F. Holland, J. Polymer Sci. 43, 572 (1960).

[35] K. H. Illers, H. G. Kilian u. R. Kosfeld, Annu. Rev. physical. Chem. 12, 67 (1961).

[36] H. Hendus, K. Schmieder, G. Schnell u. K. A. Wolf: Festschrift Carl Wurster. Ludwigshafen 1960.

[37] R. Hosemann, Z. Physik 128, 1 (1950).

[38] A. Keller, Philos. Mag. 2, 1171 (1957); Makromolekulare Chem. 34, 1 (1959); J. Polymer Sci. 36, 361 (1959).

[39] H. A. Stuart, J. Polymer Sci. 34, 721 (1959); Kolloid-Z. 165, 3 (1959); E. W. Fischer, Angew. Chem. 74, 551 (1962).

Die physikalischen Eigenschaften der Oligomeren nähern sich mit wachsender Kettenlänge denen des Hochpolymeren. Abb. 6 zeigt dies für die oligomerhomologe Reihe von Nylon 6 am Beispiel des Schmelzpunktes.

Entsprechende Beobachtungen macht man an den oligomerhomologen Reihen von Nylon 6.6, Nylon 6.10 [47] und Terylene® [48], und die Urethan-Oligomeren aus Hexamethyldiisocyanat und Butandiol verhalten sich ebenso.

Die Synthese der Ringoligomeren von Nylon 6, 6.6, 6.10 und dem Polyurethan aus Hexamethyldiisocyanat und Butandiol gelingt durch intra- oder intermolekulare Cyclisierung linearer Derivate unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (z. B. Azidsynthese, Thiophenylestersynthese, Säurechloridmethode nach Stetter [49]).

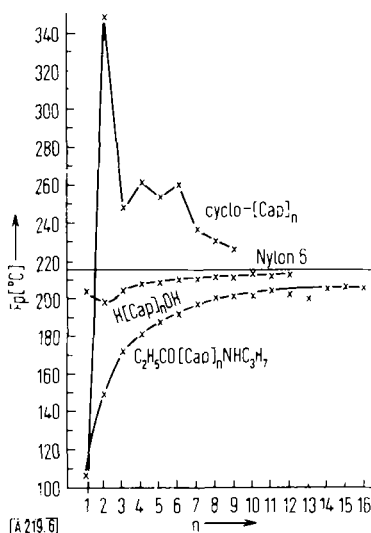


Abb. 6. Schmelzpunktskurven der Nylon-6-Oligomeren [47].

Cap = $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$

Von den vielen Möglichkeiten zur physikochemischen Untersuchung (Infrarotspektroskopie, Viscositätsmessungen, Sorptionsvermögen, Röntgenanalyse) der synthetisierten Oligomeren sei hier nur auf Röntgenuntersuchungen hingewiesen, durch welche die Abhängigkeit der sogenannten Langperioden der Oligomeren von der Vorbehandlung (Temperatur, Lösungsmittel, Phenolquellung) ermittelt wurde [50]. Abb. 7 zeigt dies am Beispiel der Carbobenzox-y-oligo-ε-aminocaprinsäuren.

[47] G. B. Gleitsmann, Dissertation, T. H. Aachen 1962.

[48] H. Zahn u. R. Krzikalla, Makromolekulare Chem. 23, 31 (1957); H. Zahn u. B. Seidel, *ibid.* 36, 1 (1959).

[49] H. Stetter u. J. Marx, Liebigs Ann. Chem. 607, 59 (1957).

[50] H. Zahn u. W. Pieper, Kolloid-Z. 180, 97 (1962).

Während die Langperioden der niederen Carbobenzox-y-oligo-ε-aminocaprinsäuren bis zum Polymerisationsgrad 7 von der Vorbehandlung unabhängig sind und direkt mit der Moleküllänge zusammenhängen, variieren

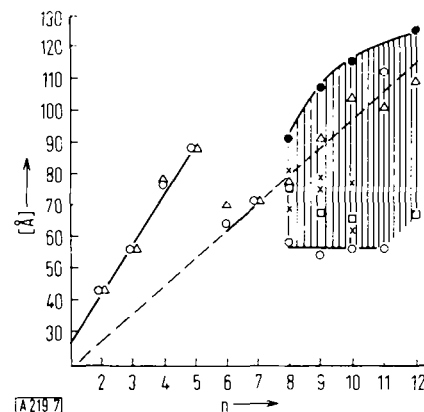


Abb. 7. Abhängigkeit der Langperiode von Carbobenzox-y-oligo-ε-aminocaprinsäuren von der Vorbehandlung [50].

○ = Vorbehandlung mit Äthanol
x = Vorbehandlung mit Dimethylformamid
□ = Vorbehandlung mit Eisessig
Δ = Getempert
● = Gequollen

die der höheren Oligomeren je nach Vorbehandlung über einen großen Bereich (in Abb. 7 schraffiert). Sie werden also wie die Langperioden von Polymeren durch Tempern und Quellung beeinflusst und entsprechen Hess-Kiessig-Reflexen [51], die vom Kristallgitter und von der Molekülgröße unabhängig sind. Nach Keller [38] sind diese Reflexe auf eine Überfaltung der Molekülketten zurückzuführen.

Der kurze Hinweis dürfte gezeigt haben, daß die Untersuchung oligomerhomologer Reihen wichtige Beiträge zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Synthesefasern liefern kann. Diese Untersuchungen stehen erst am Anfang und versprechen für die Zukunft weitere interessante Resultate.

Wir danken Herrn Direktor Ohliger, Farbwerke Hoechst, für die Bereitstellung von Zahlenmaterial, Herrn Prof. Dr. Schlack, Farbwerke Hoechst, sowie den Herren Dr. Campbell und Dr. Burrows, DuPont, für wertvolle Hinweise. Dem Bundeswirtschaftsministerium (Forschungsvorhaben J 272) sei für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Eingegangen am 21. Mai 1962 [A 219]

[51] K. Hess u. H. Kiessig, Naturwissenschaften 31, 171 (1943); Z. physik. Chem. 193, 196 (1944).