

# Neue Erkenntnisse in der Chemie des Terylene und verwandter Polyester [\*]

VON DR. I. GOODMAN

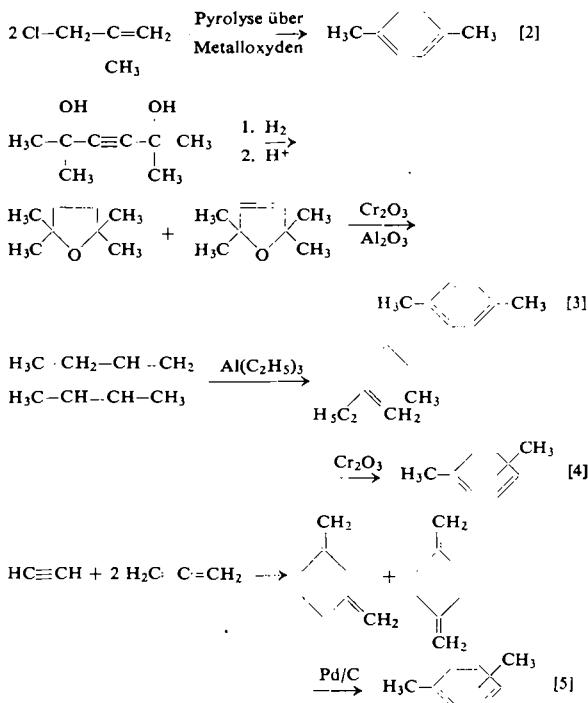
RESEARCH DEPARTMENT, IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., FIBRES DIVISION,  
HARROGATE (ENGLAND)

Zu den bemerkenswerten Eigenschaften des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) gehören seine Härte und kompakte kristalline Beschaffenheit, seine Beständigkeit gegen Chemikalien und sein hoher Schmelzpunkt (265 °C). Es wird u.a. über umfangreiche Untersuchungen berichtet, die zur Klärung der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und Schmelzpunkt unternommen wurden. Ähnliche Arbeiten galten der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Struktur und Kristallinität.

Poly-(äthylenglykol-terephthalat), vor 21 Jahren durch Whinfield und Dickson [1] entdeckt, war der erste Polyester, der als künstliche Faser oder als filmbildendes Material weitgehende Anwendung fand. Die derzeitige Produktion beläuft sich auf etwa 186 Mill. kg pro Jahr.

## Synthese von Zwischenprodukten

Unter den Problemen, die vor Beginn der Produktion gelöst werden mußten, war die Herstellung von Terephthalsäure das wichtigste. Die Terephthalsäure-Pro-



Schema 1. Einige neue Xylo-Synthesen

[\*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 10. April 1962 in Bad Nauheim. Terylene ist ein eingetragenes Warenzeichen der Imperial Chemical Industries Ltd. für ihre Polyesterfasern.

[1] J. R. Whinfield u. J. T. Dickson, Brit. Pat. 578079.

[2] Chem. Werke Hüls, DBP 933 984.

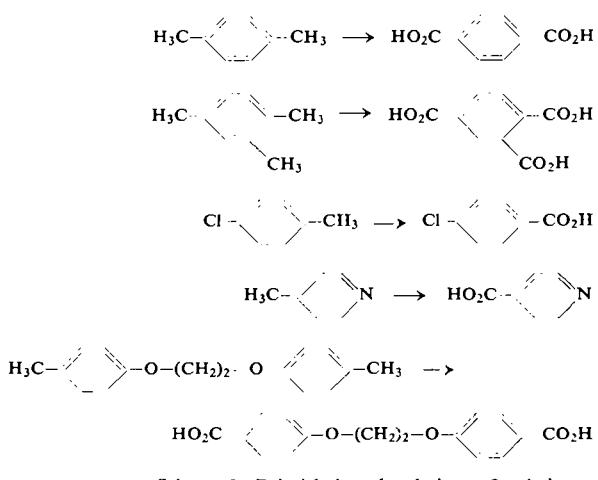
[3] I. C. I. Ltd., Brit. Pat. 732 786.

[4] K. Ziegler, Brit. Pat. 745 159.

[5] R. E. Benson (DuPont), US-Pat. 2943116.

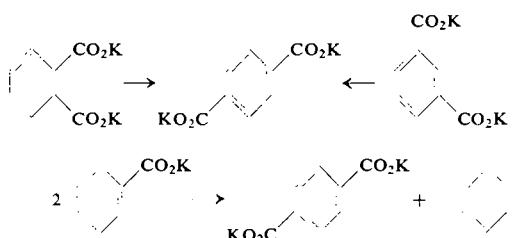
duktion basiert zum größten Teil auf der Oxydation von p-Xylo. Obwohl dieses reichlich durch Umwandlung von gemischten Xylolenen gewonnen werden kann, wurden einige neue Xylo-Synthesen beschrieben, die im Schema 1 zusammengefaßt sind.

Die Oxydation von Xylo zur Terephthalsäure mit Sauerstoff oder Luft und bromhaltigen Katalysatoren in Essigsäure oder Propionsäure [6, 7] läßt sich auf andere Alkylaromaten übertragen. Einige der vielen bekannt gewordenen Beispiele sind im Schema 2 zusammengefaßt.



Schema 2. Beispiele bromkatalysierter Oxydationen

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure entsprang der Entdeckung [8, 9], daß sich die Kaliumsalze von Arylcarsäuren bei hohen Temperaturen umlagern (Schema 3).



Schema 3. Herstellung von Terephthalsäure aus Arylcarsäuren

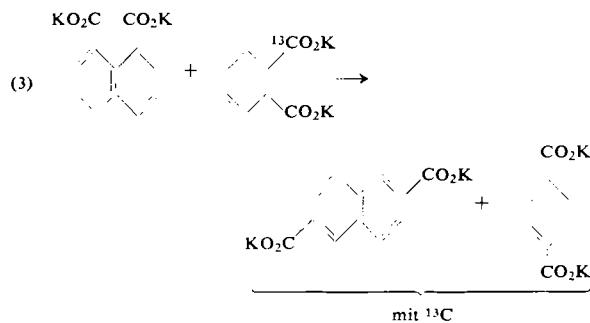
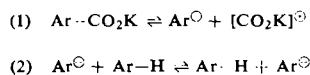
[6] Mid-Century Corp., Brit. Pat. 807091, 824293, 835733.

[7] I. C. I. Ltd., Brit. Pat. 804612, 833438.

[8] Henkel u. Cie GmbH, Brit. Pat. 744721, 747204; Franz. Pat. 1 106832.

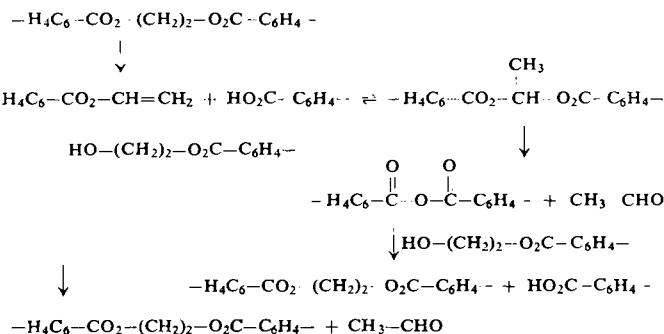
[9] B. Raecke, Angew. Chem. 70, 1 (1958).

Nach *Ratuský* und *Šorm* [10] liegt dieser Umlagerung der in den Gleichungen (1) und (2) skizzierte Mechanismus zugrunde. Wir [11] beobachteten nach Markierung der Carboxylgruppen mit  $^{13}\text{C}$  einen intermolekularen Austausch (Gl. 3).



## Chemische Zusammensetzung der Poly-(äthylenglykol-terephthalate)

Poly-(äthylenglykol-terephthalat) wird aus Äthylenglykol und Dimethylterephthalat gewonnen (260–290 °C). In einer Nebenreaktion bildet sich  $\omega,\omega'$ -Dihydroxy-diäthyläther, der in das Polymerisat eingebaut wird. Das Ausmaß dieser Nebenreaktion ist nicht genau bekannt, sicher sind weniger als 2 % aller Estergruppen des Polymerisates an der Bindung des Äthers beteiligt [12, 13]. Eine andere Nebenreaktion führt zur Bildung von Acetaldehyd, Kohlenoxyden, Wasser und 2-Methyl-dioxolan in geringer Menge. Gleichzeitig wächst die Zahl der Carboxyl-Endgruppen [14, 15]. Die Bildung von Acetaldehyd zeigt Schema 4. Oberhalb 300 °C ist die Zersetzung ausgeprägter, es entstehen vor allem Anhydrid-Bindungen.



**Schema 4. Thermischer Zerfall von Poly-(äthylenglykol-terephthalat)**

[10] J. Ratuský u. F. Šorm, Coll. czech. chem. Commun. 24, 2553 (1959).

[11] I. Goodman u. R. A. Edington, unveröffentlicht.

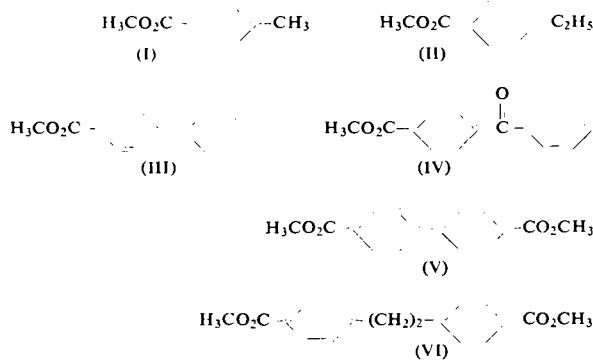
[12] W. W. Daniels u. R. E. Kitson, J. Polymer Sci. 33, 161 (1958).

[13] R. C. Golike u. W. H. Cobbs, J. Polymer Sci. 54, 277 (1961).

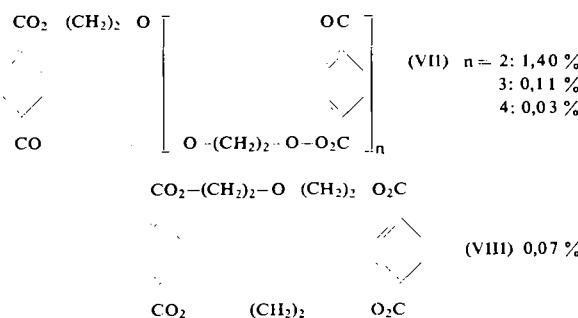
[14] *R. J. P. Allan, R. L. Forman u. P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 2717 (1955).*

[15] E. P. Goodings, Soc. Chem. Ind. Monograph Nr. 13, S. 211 (1961).

Längere Zeit erhitzte Polymerisate ergaben bei der Methanolysen die Verbindungen I bis VI.



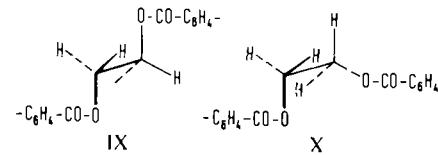
Poly-(äthylenglykol-terephthalat) enthält normalerweise etwa 1,5 % cyclische Oligomere (VII) [16, 17], hauptsächlich Tri-(äthylenglykol-terephthalat), aber auch die 40- bis 50-gliedrigen Ringe des cyclischen Tetrameren und Pentameren. Außerdem kommt in geringer Menge die Verbindung (VIII) im Polymeren vor.



Diese cyclischen Oligomere entstehen durch Umesterung. Sie finden sich immer in Polymerisaten, die geschmolzen wurden. Dagegen treten lineare Oligomere ähnlichen Molekulargewichtes in normalen Polymerisaten praktisch nicht auf.

## Kristallstruktur

In den kristallinen Bereichen des Poly-(äthylenglykoltetraphthalates) liegen die Ketten parallel nebeneinander, Ring neben Ring und Gruppe neben Gruppe [18]. Die Ketten sind dort nahezu vollkommen gestreckt (Abb. 1). Die Äthylendioxy-Gruppe hat im kristallinen Bereich trans-Konfiguration (IX). Im amorphen Bereich treten daneben auch Äthylendioxy-Gruppen mit windschiefer Konformation auf (X) [18a]. Auf dieser Grundlage



[16] S. D. Ross, E. R. Coburn, W. A. Leach u. W. B. Robinson, J. Polymer Sci. 13, 406 (1954).

[17] *I. Goodman u. B. F. Nesbitt, Polymer 1, 384 (1960); J. Polymer Sci. 48, 423 (1960).*

[18] *R. de P. Daubeny, C. W. Bunn u. C. J. Brown, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 226, 531 (1954).*

[18a] D. Grime u. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc. 54, 959 (1958).

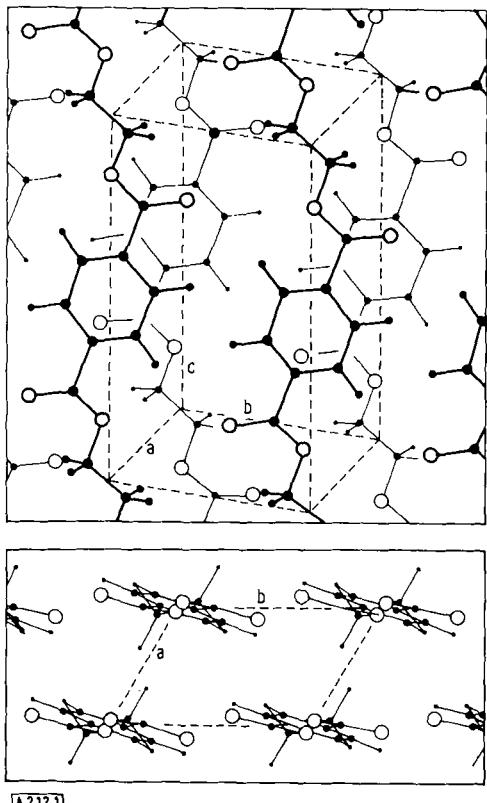


Abb. 1. Struktur des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) im kristallinen Bereich.

Oben: Projektion auf die Ebene (010)

Unten: Projektion längs der c-Achse

Offene Kreise: Sauerstoff

Große schwarze Kreise: Kohlenstoff

Kleine schwarze Kreise: Wasserstoff

wurde in unseren Laboratorien der Zusammenhang zwischen Kristallstruktur, amorpher Struktur, Molekularbewegung und Eigenschaften des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) untersucht [18b]. Die Ergebnisse waren:

- Das Verhalten der Fasern hängt sehr stark von der Orientierung und Zusammensetzung des nicht kristallinen Teiles ab.
- Die mechanische Verstärkung, die beim Ziehen von amorphen Fasern auftritt, beruht eher auf dem Ausrichten von molekularen Verflechtungen als auf der Bildung von Kristalliten, die von diesem Standpunkt gesehen nur von sekundärer Bedeutung sind.
- Oberhalb der Umwandlungstemperatur 2. Ordnung (80 °C für das amorphe Polymerisat) rotieren die Ketten zunächst um die  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Bindungen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommen Rotationen der aromatischen Ringe um die  $-\text{H}_4\text{C}_6-\text{CO}-$ -Bindungen hinzu.

### Modifizierte Poly-(äthylenglykol-terephthalate)

Die naheliegendste und am meisten untersuchte Änderung besteht in der regellosen Copolymerisation. Bekanntlich haben regellose Copolymerisate im allgemeinen einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine niedrigere Übergangstemperatur 2. Ordnung. Außerdem ist die

[18b] I. M. Ward, Textile Res. J. 31, 650 (1961).

Kristallbildung verhindert mit dem Ergebnis, daß das Molekülgefüge etwas aufgelockert und daher für niedermolekulare Stoffe leichter zugänglich wird. Damit lassen sich die Fasern schneller färben, so daß komplizierte Hilfsverfahren überflüssig werden. Allerdings geht die bessere Färbbarkeit normalerweise mit einer schlechteren thermischen oder mechanischen Eigenschaft oder mit einer geringeren Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien oder Licht einher, so daß die zusätzlichen Kosten für die Copolymerisation nicht gerechtfertigt erscheinen. Copolymerisate mit anionischen Gruppen [19] sind durch eine Affinität für basische Farbstoffe ausgezeichnet. Versuche, basische Gruppen einzuführen, um Haftpunkte für saure Farbstoffe zu erhalten, scheiterten bisher an technischen Schwierigkeiten.

Unter den Blockpolymerisaten sind besonders solche interessant, die Polyoxyäthylen enthalten. Man gewinnt sie durch Cokondensation mit makromolekularen Diolen von der Art des „Carbowax“ [\*]. Coleman [20] zeigte, daß Polyätherblöcke von hohem Molekulargewicht eingebaut werden können und daß dadurch der Schmelzpunkt nur unbedeutend herabgesetzt, aber eine wesentliche Verbesserung der Färbbarkeit erzielt wird. Charch und Shivers [20a] fanden, daß stärker modifizierte Copolymeren dieses Typs interessante Elastomer-Eigenschaften haben.

Die Herstellung von Ppropolymerisaten wurde in den letzten Jahren durch die Anwendung starker Gammastrahler und Elektronenbeschleuniger wesentlich vereinfacht [21-23]. Je nach Art des Monomeren und je nach Art der Nachbehandlung wurden Produkte mit verbesserten Eigenschaften in bezug auf Adhäsion, Ableitung für statische Ladungen oder Temperaturbeständigkeit erreicht. Es ist noch nicht klar, ob diese Vorteile auch in der Massenfertigung erzielt werden können.

Besonders interessant sind zwei Arten der Nachbehandlung, die beide die Färbbarkeit verbessern, ohne die chemische Struktur des Polymerisates zu ändern. In beiden Fällen ist daher die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften geringer als bei der Copolymerisation. In einem Verfahren werden die Fasern oder Gewebe z. B. mit Phosphoroxychlorid oder Methanidisulfonylchlorid behandelt [24]. Beim anderen Verfahren werden unorientierte Fäden aus Poly-(äthylenglykol-terephthalat) gezogen und mit Polyoxyäthylen-Derivaten (z. B. langketigen Glykolen und ihren Äthern) in Kontakt gebracht. Die Fasern erhalten dadurch eine Haut mit herabgesetzter Übergangstemperatur 2. Ordnung. In diese Haut können Farbstoffe wesentlich leichter eindringen, während der Kern die normalen Eigenschaften des Materials behält [25].

[\*] Warenzeichen der Union Carbide and Carbon Corp. für Poly(äthylenglykol).

[19] DuPont, Belg. Pat. 549 179, 562 460, 568 816.

[20] D. Coleman, J. Polymer Sci. 14, 15 (1954).

[20a] W. H. Charch u. J. C. Shivers, Textile Res. J. 29, 536 (1959).

[21] Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Brit. Pat. 850 446.

[22] E. T. Cline u. D. Tanner (DuPont), Canad. Pat. 621 543.

[23] DuPont, Brit. Pat. 838 412.

[24] I. C. I. Ltd., Belg. Pat. 586 792.

[25] I. C. I. Ltd., Belg. Pat. 604 582.

## Struktur und Schmelzpunkt

Die bemerkenswertesten Eigenschaften des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) sind seine Härte und kompakte kristalline Beschaffenheit, seine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und der hohe Schmelzpunkt (265 °C). Nachdem das Poly-(äthylenglykol-terephthalat) 1941 entdeckt worden war, galt das aromatische Strukturelement einige Jahre als Ursache dieses hohen Schmelzpunktes. Tabelle 1 zeigt jedoch an einigen neueren Beispielen, daß auch Polyester, die nur aus aliphatischen Bestandteilen zusammengesetzt sind, hohe Schmelzpunkte haben können.

Tabelle 1. Acyclische Polyester mit hohem Schmelzpunkt

| Kettenglied  | Fp [°C] | Lit. |
|--|---------|------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad \backslash \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{C}- \\ \backslash \quad / \end{array}$ | 173     | [26] |
| $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$  | 171-176 | [27] |
| $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-$   | 190     | [28] |
| $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{CO}-$  | 230,5   | [29] |
| $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-$   | 232-233 | [30] |
| $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}$  | 236     | [31] |
| $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2-\text{CO}$   | 245     | [29] |
| $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{CO}-$  | 295-302 | [32] |

Allgemein steigt der Schmelzpunkt eines Polyesters an, wenn man eine Tetra- oder Hexamethylengruppierung durch einen p-Phenylenring ersetzt. Beispielsweise

schmilzt Poly-(äthylenglykol-adipat) bei 52 °C, Poly-(äthylenglykol-suberat) bei 63 °C, Poly-(äthylenglykol-terephthalat) bei 265 °C. Aus dieser Beobachtung ergab sich die Idee der „Kettenversteifung“ oder, in anderen Worten, die Erhöhung des Schmelzpunktes durch Herabsetzung der Schmelzentropie [33].

Abb. 1 zeigt, daß die Äthylendioxygruppe im kristallinen Teil des Poly-(äthylenglykol-terephthalates) trans-Konfiguration hat. Diese Konfiguration ist thermodynamisch gegenüber allen anderen bevorzugt.

Für die Terephthalatgruppe wurde im allgemeinen angenommen, daß die Resonanz zwischen Carbonylgruppen und Benzolring ein ebenes, steifes Kettenglied ergibt, dem die Eigenschaften des Polymerisates hauptsächlich zuzuschreiben sind [34]. Gegen diese Ansicht sprechen folgende Beobachtungen:

- Batzer* und *Fritz* [35] stellten aus linearen Diolen und trans-Hexahydroterephthalsäure Polyester her, bei denen keine Resonanz auftreten kann. Sie zeigten, daß diese Polyester kristallin und faserbildend sind und einen hohen Schmelzpunkt haben.
- Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz haben gezeigt, daß oberhalb der Übergangstemperatur 2. Ordnung im amorphen Bereich eine Rotation um die Achse Benzolring-Carbonylgruppe möglich ist.
- Wir haben die in Tabelle 2 gezeigten isomeren Polyester hergestellt [36]. Man erkennt, daß (XI) und (XII)

Tabelle 2. Schmelzpunkte isomerer Polyester

| Kettenglied  | Fp [°C] |
|--|---------|
| (XI) $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$                 | 310 320 |
| (XII) $\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$                | 328     |
| (XIII) $\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$   | 212 220 |
| (XIV) $\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}$                | 197     |
| (XV) $\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}$ | 215 219 |

Tabelle 3. Einfluß des Ersatzes von Carbonyl- durch Methylengruppen auf den Schmelzpunkt von Polyestern

| Kettenglied  | Fp [°C] | Lit. |
|--|---------|------|
| $\text{OC}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}_2\text{C}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$            | 265     | [37] |
| $\text{OC}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$ | 130 135 | [37] |
| $\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$               | 235 242 | [37] |
| $\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-$                                       | 160 165 | [37] |
| $\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$   | 160 175 | [38] |
| $\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\text{CO}-$  | 135 150 | [38] |

[26] H. Batzer u. H. Lang, Makromolekulare Chem. 15, 211 (1955).

[27] J. Kleine u. H. H. Kleine, Makromolekulare Chem. 30, 23 (1959).

[28] T. Alderson (DuPont), US-Pat. 2658055.

[29] Kodak-Pathé, Franz. Pat. 1231163.

[30] N. A. Higgins (DuPont), US-Pat. 2676945.

[31] I. C. I. Ltd., Brit. Pat. 766347.

[32] I. C. I. Ltd., Brit. Pat. 775495.

[33] O. B. Edgar u. R. Hill, J. Polymer Sci. 8, 1 (1952).

[34] E. F. Izard, J. Polymer Sci. 9, 35 (1952).

[35] H. Batzer u. G. Fritz, Makromolekulare Chem. 14, 179 (1954).

[36] I. Goodman u. J. W. Stimpson, Vortrag, Macromolecular Chemistry Symposium, Montreal 1961.

[37] I. Goodman, J. Mather u. J. W. Stimpson, unveröffentlicht.

[38] H. Schnell, Plastics Inst. Trans. 28, 143 (1960).

sehr ähnliche Schmelzpunkte haben, obwohl die Resonanz zwischen Benzolring und Carbonylgruppen in (XII) wesentlich größer sein sollte als in (XI). Entsprechendes gilt für (XIII) und (XIV). Daß (XV) etwa den gleichen Schmelzpunkt aufweist wie (XIII) und (XIV), bestätigt unsere Ansicht, daß die Wirkung der aromatischen Anteile hauptsächlich auf die Steifheit des Benzolringes und nicht auf elektronische Wechselwirkungen mit der Kette zurückzuführen ist. Eine Anziehung von Ring zu Ring ist dabei nicht ausgeschlossen.

Tabelle 3 zeigt, daß der Schmelzpunkt von Polyester sinkt, wenn die Carbonylgruppen zum Teil durch Methylengruppen ersetzt werden. Daraus geht hervor, daß auch intermolekulare Dipol-Kräfte zwischen den Carbonylgruppen für die Eigenschaften und besonders die Höhe des Schmelzpunktes von Poly-(äthylenglykol-terephthalat) verantwortlich sind.

### Gruppenumkehr und Polarität

Poly-(äthylenglykol-terephthalat) ist mit Poly-(p-phenylsuccinat) isomer. Beide unterscheiden sich nur durch die „Richtung“ der Estergruppen. Interessanterweise hat diese Differenz hier und bei anderen Polyestern eine Änderung der Schmelzpunkte zur Folge, der gestalt, daß die Schmelzpunkte der Phenoester oder der Ester cyclischer Diole stets höher liegen als die Schmelzpunkte von Polyestern aromatischer oder cycloaliphatischer Carbonsäuren (Tabelle 4).

Tabelle 4. Schmelzpunkte von Polyestern bei Estergruppenumkehr

| Kettenglied  | Fp [°C] | Lit. |
|--|---------|------|
| -OC- < > CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> O -  | 85      | [39] |
| -O- < > O <sub>2</sub> C -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO -                                       | 133-135 |      |
| OC- < > -CH <sub>2</sub> - O   | 240     | [39] |
| O- < > CH <sub>2</sub> CO -  | 280     |      |
| -OC- < > -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> < > -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O - | 150-160 | [39] |
| -O- < > -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> < > -O <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-  | 160-165 |      |
| OC- < > -CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -O- (trans)                                | 120     | [35] |
| -O- < > O <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -O- (trans)                                 | 181     |      |
| -OC- < > CO <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O -                                       | 240     | [40] |
| -O- < > -O <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO -                                      | 260     | [41] |

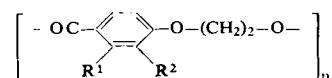
[39] J. Goodman, J. Mather u. J. W. Stimpson, Vortrag, Macromolecular Chemistry Symposium, Montreal 1961.

[40] A. Conix u. R. van Kerpel, J. Polymer Sci. 40, 521 (1959).

[41] Courtaulds Ltd., Brit. Pat. 636429.

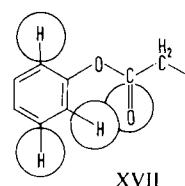
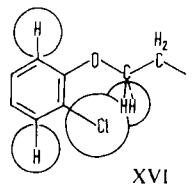
Ähnlich unerwartet waren Änderungen im Schmelzpunkt bei isomerer Substitution am aromatischen Kern der Poly-[p-(2-hydroxyäthoxy)-benzoësäure] (Tabelle 5). Die Einführung einer zur Ätherbindung o-ständigen Gruppe (R<sup>2</sup>) erhöht den Schmelzpunkt, während ein zur Carboxylgruppe o-ständiger Substituent (R<sup>1</sup>) den Schmelzpunkt herabsetzt.

Tabelle 5. Einfluß isomerer Substitution am aromatischen Ring auf den Schmelzpunkt von Polyestern des Typs



| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | Fp [°C] | Lit. |
|-----------------|-----------------|---------|------|
| H               | H               | 210-215 | [42] |
| Cl              | H               | 150-153 | [42] |
| CH <sub>3</sub> | H               | 155-157 | [42] |
| H               | Cl              | 280-285 | [43] |
| H               | CH <sub>3</sub> | 290-292 | [44] |

Zur Erklärung dieses Effektes nehmen wir an [39], daß die sterische Wechselwirkung zwischen dem zur Ätherbindung o-ständigen Substituenten und der am Äthersauerstoff stehenden CH<sub>2</sub>-Gruppe (XVI) die freie Drehbarkeit um die C-O-Bindungen herabsetzt und so den zum Schmelzen erforderlichen Energiebetrag erhöht. Ähnlich ist die Situation bei Polyestern mit Phenoestergruppen (XVII).



Der Schmelzpunkt kann auch durch den Einbau stark polarer Gruppen erhöht werden, die den Zusammenhalt der Ketten verstärken (Tabelle 6). Um Vergleiche möglich zu machen, wurden nur Hexamethylenpolyester in die Tabelle aufgenommen. Die Schmelzpunktserhöhungen, die diese polaren Gruppen hervorrufen, ähneln dem Unterschied in den Schmelzpunkten von Poly-(hexamethylen - biphenyl - 4,4' - dicarbonsäureester) (235 bis 240 °C) und Poly-(hexamethylenäthylenglykol-terephthalat) (154 °C).

### Struktur und Kristallinität

Unter der Voraussetzung, daß die Übergangstemperatur 2. Ordnung eines orientierten, linearen Polymerisates so hoch liegt, daß bei normaler Temperatur kein plastisches Fließen eintritt, ist für die Entwicklung faseriger Eigenschaften keine Kristallinität erforderlich. Bei erhöhten Temperaturen hingegen sind Kristallite mit hohem Schmelzpunkt zur Erhaltung der mechanischen Eigenschaften wertvoll, wie der Vergleich des kristallinen Poly-(äthylenglykol-terephthalates) mit dem faser-

[42] J. Goodman u. J. W. Stimpson, unveröffentlicht.

[43] British Celanese Ltd., Brit. Pat. 730890.

[44] British Celanese Ltd., US-Pat. 2692248.

bildenden, aber amorphen Poly-(äthylenglykol-methylterephthalat) zeigt, das oberhalb 100 °C keine nützlichen Eigenschaften hat.

Ob unsymmetrische Polyester kristallisieren oder nicht, hängt stark von der Struktur ab. Tabelle 7 zeigt diese Abhängigkeit und läßt erkennen, daß der kristallisa-

Tabelle 6. Einige hochschmelzende Sulfone und carboxamidhaltige Polyester

| Kettenglied   | Fp [ °C ] | Lit. |
|---|-----------|------|
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{SO}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$   | 270–280   | [45] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$                                 | 248 252   | [46] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{SO}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$                             | 186       | [47] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO} \cdots$         | 196,5     | [48] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{HNOC}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$                             | 265       | [49] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{CONH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$                             | 250       | [50] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{OC}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$ | 255       | [51] |
| $\cdots \text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{HNOC}-\text{C}(=\text{O})-\text{CO} \cdots$ | 285       | [52] |

Wir haben Polyester synthetisiert, die unsymmetrische Bausteine enthalten [53]. Oft sind diese Produkte kristallisierbar und faserbildend. Offenbar erfordert der Kristallaufbau in Polymeren also nicht eine volle dreidimensionale Regelmäßigkeit. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen Röntgenbeugungsfiguren einiger Polyester mit unsymmetrischen Bausteinen.

tionshindernde Einfluß eines Substituenten am Benzolring durch Verlängerung der aliphatischen Kette aufgewogen werden kann. Die praktische Bedeutung dieser

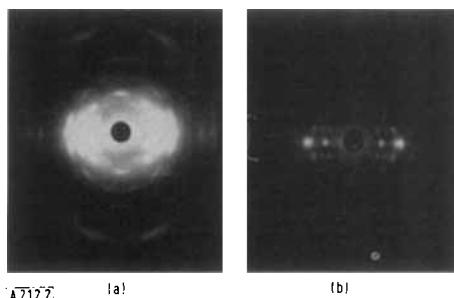
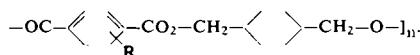


Abb. 2. Röntgendiagramme monosubstituierter Polyesterfasern vom Typ



Etwa 80 % der p-Dimethylencyclohexan-Gruppen haben trans-Konfiguration.

(a)  $R = \text{CH}_3$   
 (b)  $R = \text{OCH}_3$

- [45] *J. R. Caldwell* (Eastman Kodak Comp.), US-Pat. 2 744 089.
  - [46] *D. M. Young u. C. F. Horn* (Union Carbide Corp.), Canad. Pat. 612 429.
  - [47] *D. M. Young u. C. F. Horn* (Union Carbide Corp.), Canad. Pat. 612 427.
  - [48] *D. M. Young u. C. F. Horn* (Union Carbide Corp.), Canad. Pat. 612 428.
  - [49] *T. M. Laakso u. T. L. R. Williams* (Eastman Kodak Comp.), US-Pat. 2 925 405.
  - [50] *D. D. Reynolds u. T. M. Laakso* (Eastman Kodak Comp.), US-Pat. 2 848 439.
  - [51] *J. L. R. Williams u. T. M. Laakso* (Eastman Kodak Comp.), US-Pat. 2 852 492.
  - [52] *D. D. Reynolds u. J. L. R. Williams* (Eastman Kodak Comp.), US-Pat. 2 956 984.
  - [53] *I. Goodman, J. E. McIntyre, R. C. Russell u. J. W. Stimpson*, unveröffentlicht.

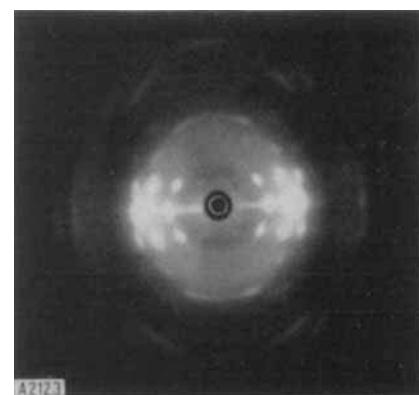
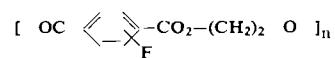


Abb. 3. Röntgendiagramm von Poly-(äthylenglykol-fluorterephthalat)



Beobachtung liegt in der Tatsache, daß die Schmelzpunkte der kristallinen asymmetrischen Polyester niedriger als die symmetrischer Polyester liegen, daß aber die Übergangstemperaturen 2. Ordnung nicht niedriger sind.

Tabelle 7. Kristallinität in einfach substituierten Poly-(alkylen glykol-terephthalaten)  $\{ -OC - \text{C}_6\text{H}_4 - CO_2 - (\text{CH}_2)_x - O - \}_n$

Abb. 4 zeigt, daß die Schmelzpunkte von Poly-(alkylen-glykol-terephthalaten) mit geraden Kohlenstoffzahlen stets höher liegen als die Schmelzpunkte benachbarter homologer Poly-(alkylen-glykol-terephthalate) mit unge-

raden Kohlenstoffzahlen. Als Ursache dieser Erscheinung ist angenommen worden, daß bei den Polymeren mit gerader Kohlenstoffzahl eine Kristallperiode einer chemischen Periode entspricht, wogegen Polymere mit ungerader Kohlenstoffzahl eine Verdoppelung der chemischen Glieder benötigen, um eine kristallographische Periode zu ergeben. Es wurde angenommen – allerdings

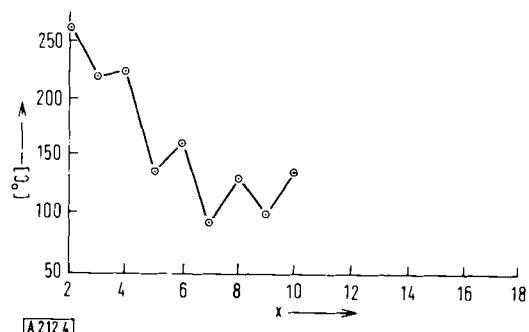
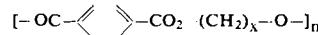


Abb. 4. Schmelzpunkte von Poly-(alkyleneglykol-terephthalaten)



Ordinate: Schmelztemperatur [°C]

Abszisse: Zahl der CH<sub>2</sub>-Gruppen im Monomeren

ohne klare Grundlage –, daß dies mit einer loseren Kristallpackung und dadurch mit einem herabgesetzten Schmelzpunkt verbunden sei. Wir haben die Faserperi-

dizität homologer Poly-(alkyleneglykol-terephthalate) gemessen und die Resultate in Tabelle 8 wiedergegeben. Man erkennt, daß alle Glieder mit ungeraden Kohlenstoffzahlen gegenüber der errechneten Länge der chemischen Periode merklich verkürzt sind, während in den Polymeren mit gerader Kohlenstoffzahl die Glieder mit C<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>8</sub>- und C<sub>10</sub>-Diolen fast voll gestreckte Ketten aufweisen. Die verkürzten Formen sollten infolge der teilweisen Abschirmung der Carbonylgruppen eine geringere molekulare Anziehung (und eine niedrigere Schmelzwärme) haben.

Tabelle 8. Länge der chemischen Periode in Poly-(alkyleneglykol-terephthalaten)  $[-OC-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{O-}]_n$

| x  | Länge der chemischen Periode [Å] |   |
|----|----------------------------------|---|
|    | gemessen                         | für vollkommen gestreckte Kette errechnet |
| 2  | 10,7                             | 10,9                                      |
| 3  | 9,1                              | 12,1                                      |
| 4  | 11,9                             | 13,5                                      |
| 5  | 11,8                             | 14,5                                      |
| 6  | 15,4                             | 16,1                                      |
| 7  | 15,0 (24 [*])                    | 17,1                                      |
| 8  | 18,1                             | 18,7                                      |
| 9  | 17,6                             | 19,7                                      |
| 10 | 20,1                             | 21,3                                      |

[\*] Möglicherweise einer zweiten Kristallform zuzuschreiben.

Eingegangen am 2. April 1962 [A 212]

## Elastomere Fasern auf Polyurethanbasis [\*]

VON DR. H. RINKE

FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

Hochelastische Polyurethane, die sich für die Fadenherstellung eignen, sind auf der Grundlage des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens nach verschiedenen Synthesewegen zugänglich. Die aus langkettigen Diolen und Diisocyanaten erhältlichen Makrodiisocyanate läßt man unter Fadenbildung mit Polyaminen reagieren (chemischer Spinnprozeß) oder setzt die Makrodiisocyanate in Lösungsmitteln (Dimethylformamid) mit Polyaminen zu hochviskosen, verspinnbaren Polymerlösungen um. Es entstehen hochelastische Polymere mit weitmaschigem Netzwerk. Die Herstellung von Polyurethanfäden sowie deren Struktur und physikalische Eigenschaften werden beschrieben.

### Einleitung

Bisher werden Gummifäden entweder aus vulkanisierten Kautschukplatten geschnitten oder aus Latex- oder Gummilösungen, die mit Schwefel, Füllmitteln und Vulkanisationsbeschleunigern versehen sind, durch Düsen in Bäder versponnen und anschließend vulkanisiert. Ausgangsmaterial blieb aber immer der Kautschuk. Im Zeitalter der vollsynthetischen Fasern muß man es wohl als zwangsläufig betrachten, daß Chemiker sich die Auf-

[\*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 10. April 1962 in Bad Nauheim.

gabe stellen, hochelastische Fasern zu entwickeln mit nach Möglichkeit gegenüber dem Naturkautschuk verbesserten Eigenschaften.

Hier bot das „Vulkollan-Prinzip“, das auf der von O. Bayer und Mitarbeitern entwickelten Diisocyanat-Polyaddition beruht, eine wertvolle Grundlage. Nach dem Vulkollan-Prinzip lassen sich Elastomere herstellen, die sich gegenüber den Dien-Polymeren u. a. durch ihre hohe Zerreißfestigkeiten und ihre höhere Kerbzähigkeit auszeichnen. Ausgangsmaterialien sind langkettige Dialkohole, Diisocyanate und sogenannte Verlängerer. Die Produkte sind Hochpolymere mit Netzstruktur, die je