

# Die Chemie neuer hitzebeständiger Filme und Fasern

VON DR. F. T. WALLENBERGER[\*]

PIONEERING RESEARCH DIVISION, TEXTILE FIBERS DEPARTMENT,  
E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY, WILMINGTON, DEL. (USA)

Diese Übersicht befaßt sich vorwiegend mit den seit 1959 veröffentlichten Arbeiten über Filme polymerer Kohlenwasserstoffe, aliphatische Polyterephthalamid-Fasern, Poly-(hydroxybenzoesäure)-Filme, Polyoxadiazol-Fasern, Polybenzimidazol-Filme, Poly-(phenyl-triazol)-Filme, Polypyromellitimid-Filme und schwarze Fasern aus cyclisiertem Polyacrylnitril. Alle diese Stoffe haben extrem hohe Schmelzpunkte und befriedigende Gebrauchseigenschaften bei hohen Temperaturen.

## I. Thermische Stabilität und Polymerstruktur

### 1. Einleitung

Extreme Bedingungen im Weltraum, d. h. oxydierende oder reduzierende „Atmosphären“, hohe Temperaturen, magnetische Gürtel oder Strahlungsströme, verlangen neue und hitzebeständige Materialien. Die meisten heute bekannten Polymere, Fasern, Filme und Elastomere [1] haben unterhalb 300 °C wertvolle Eigenschaften. Raumflüge [2] dürften thermische Stabilitäten bis 350 °C über 400 Stunden oder bis 550 °C über 80 Stunden verlangen.

Seit etwa 1959 sind in der Herstellung hochschmelzender Polymere große Fortschritte erzielt worden. Wittbecker und Morgan [3] berichteten über die Grenzflächen-Polymerisation [3, 4], und die Cyclopolymerisation [5, 6] sowie die intramolekulare Cyclisation [7–10] hochmolekularer Verbindungen wurden entwickelt. Über diese

[\*] Gegenwärtige Anschrift: Carothers Research Laboratory, Nylon Technical Division, Textile Fibers Department, Du Pont de Nemours & Co. Inc., Wilmington, Del. (USA).

Die vorliegende Arbeit ist eine erweiterte Fassung eines Vortrags, der am 9. Oktober 1963 an der Fordham University in New York und am 29. Januar 1964 bei der Gordon Research Conference in St. Barbara, Cal., gehalten wurde.

[1] Diese Übersicht enthält keine Informationen über gewerbliche Kunststoffe, die als Vorläufer der hier besprochenen Polymere, Filme und Fasern gelten können.

[2] R. Bartholmew, G. R. Eykamp u. W. E. Gibbs, Rubber Chem. Technol. 32, 1587 (1959).

[3] E. L. Wittbecker u. P. W. Morgan, J. Polymer Sci. 40, 289 (1959); P. W. Morgan u. S. L. Kwolek, ibid. 40, 298 (1959).

[4] Siehe auch W. Sorenson u. T. W. Campbell: Preparative Methods of Polymer Chemistry. Interscience, New York 1961. Deutsche Übersetzung: Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

[5] G. B. Butler u. R. Angelo, J. Amer. chem. Soc. 79, 3128 (1957).

[6] C. S. Marvel u. R. D. West, J. Amer. chem. Soc. 79, 5771 (1957).

[7] C. S. Marvel u. D. J. Casey, J. org. Chemistry 24, 957 (1959).

[8] S. E. Bresler, M. M. Koton, A. T. Osminkaya, A. G. Popov u. M. N. Savitskaya, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 1070 (1959).

[9a] E. J. Vandenberg u. C. G. Overberger, Science (Washington) 141, 176 (1963).

[9b] P. Kovacic u. F. W. Koch, J. org. Chemistry 28, 1864 (1963).

[10] K. C. Brinker u. I. M. Robinson, US-Pat. 2895948 (1959), Du Pont.

neue Phase der Polymerchemie [1, 11] wird hier berichtet unter besonderer Berücksichtigung der film- und faserbildenden Polymere und der Beziehungen zwischen Struktur und Hitzebeständigkeit [11a].

### 2. Poly-(p-phenylen), Polyacen und Graphit

Der Schmelzpunkt von p-Phenylenen steigt vom p-Terphenyl zum p-Sexiphenyl (Abb. 1) [12]. Man vermutete daher, daß Poly-(p-phenylen) unschmelzbar und bis 800 oder 900 °C beständig sei, Poly-(m-phenylen) dagegen niedrig schmelzen würde [12a].

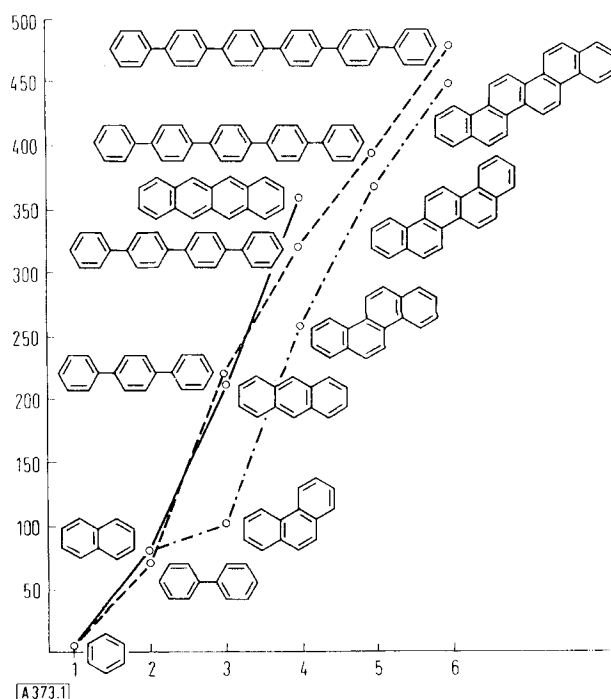


Abb. 1. Schmelzpunkte polycyclischer Aromaten [12].

(—) linear anelliert, (---) gewinkelt anelliert,  
(···) nicht anelliert

Ordinate: Schmelzpunkt [°C]. Abszisse: Zahl der Ringe.

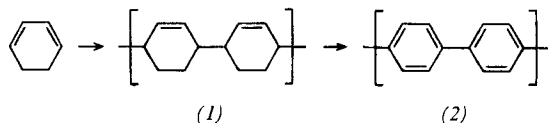
[11] M. M. Koton, J. Polymer Sci. 52, 97 (1961).

[11a] F. T. Wallenberger, Polymer Preprints 5, Nr. 1, 178 (1964).

[12] E. Clar: Aromatische Kohlenwasserstoffe. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1952.

[12a] M. Bennett, N. B. Sunshine u. G. F. Woods, J. org. Chemistry 28, 2514 (1963); N. B. Sunshine u. G. F. Woods, ibid. 28, 2517 (1963).

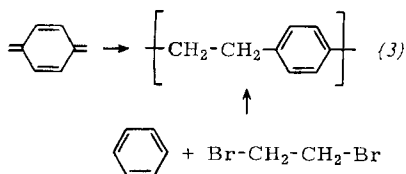
Marvel und Mitarbeiter [13,14] stellten aus 1,3-Cyclohexadien mit Koordinationskatalysatoren lineares Polycyclohexen (1),  $F_p = 170^\circ\text{C}$ , mit einem Molegewicht von 5000 bis 10000 dar. Dehydrierung mit Chloranil gab schwarzes, unvollständig aromatisiertes Poly-(p-phenylen) (2). Kovacic [9b] erhielt das gleiche Polymer durch



Tieftemperatur-Polymerisation von Benzol mit Metallhalogenid-Katalysatoren. Es ist unschmelzbar, zersetzt sich bei  $530^\circ\text{C}$  und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Daher eignet es sich nicht zur Herstellung geformter Objekte, denn Fasern und Filme müßten entweder aus der Schmelze oder aus Lösungen gesponnen oder gegossen werden.

Molekülmodelle zeigen, daß Poly-(p-phenylen) ein starres Linearpolymer ist, und daß Fasern und Filme ungewöhnlich spröde und kaum zu dehnen wären, weil das Molekül nicht gebogen oder gewunden werden kann.

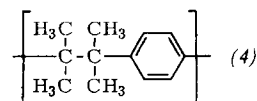
Die Einschaltung von zwei Methylengruppen nach jedem Phenyl-Rest ergibt das weit biegsamere Poly-(p-xylylen) (3). Auspos et al. [15], Schaeffgen [16] und Errede [17] erhielten es durch Pyrolyse von p-Xylol als unlösliches, kristallines Material, das bis  $520^\circ\text{C}$  nicht schmilzt und aus dem sich optisch anisotrope Filme gewinnen ließen.



Farthing [18] und Vansheidt et al. [19] synthetisierten mit Hilfe der Wurtz-Reaktion ein bei 395 bis  $405^\circ\text{C}$  schmelzendes Poly-(p-xylylen), das in heißem Biphenyl,  $\alpha$ -Bromnaphthalin und Benzylbenzoat löslich ist.

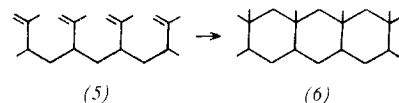
Die Einschaltung von  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Gruppen in die Kette des Poly-(p-phenylens) bringt also Löslichkeit und damit die Möglichkeit, Filme und eventuell Fasern herzustellen, erniedrigt aber Schmelzpunkt und thermische Stabilität. Die Einschaltung zweier Isopropyliden-Gruppen nach jedem Phenylenrest (4) gibt ein kristallines Polymer mit besserer Kettenbiegsamkeit aber noch tieferer Schmelztemperatur ( $300^\circ\text{C}$ ). Die Synthese solcher Verbindungen gelang Korshak et al. [20] durch Behandlung von Diisopropylbenzol mit t-Butylperoxyd.

- [13] C. S. Marvel u. G. Hartzel, J. Amer. chem. Soc. 81, 448 (1959).  
 [14] D. A. Frey, M. Hasegawa u. C. S. Marvel, J. Polymer Sci. A 1, 2057 (1963).  
 [15] L. A. Auspos, L. A. R. Hall, J. K. Hubbard, W. Kirk, J. R. Schaeffgen u. S. B. Speck, J. Polymer Sci. 15, 9 (1955).  
 [16] J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci. 15, 203 (1955).  
 [17] L. A. Errede u. B. F. Landrum, J. Amer. chem. Soc. 79, 4952 (1957).  
 [18] A. C. Farthing, J. chem. Soc. (London) 1953, 3261.  
 [19] A. A. Vansheidt, E. P. Melnikova, L. V. Kukhareva u. M. G. Krakovyak, J. angew. Chem. (russ.) 31, 1898 (1958).  
 [20] V. V. Korshak, S. L. Sosin u. M. V. Chistyakova, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 937 (1959).

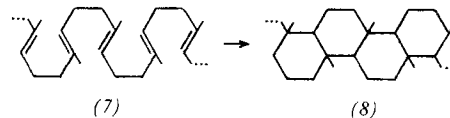


Filme aus Poly-(m-xylylen) [21] ( $F_p = 60^\circ\text{C}$ ) und Poly-(o-xylylen) [22] ( $F_p = 110^\circ\text{C}$ ) [22a] schmelzen ebenfalls niedrig. Sehr hoch ist die thermische Stabilität des Graphits. Gulbrandson [22b] hat gezeigt, daß Kohlenstoff unter Bedingungen wie sie im Weltraum herrschen sogar feuerfester ist als einige Metalle; theoretisch sollte er dreimal rascher brennen als Wolfram, tatsächlich brennt er zwölfmal langsamer. Dies und der Anstieg der Schmelzpunkte linear und gewinkelt annellierter polycyclischer Aromaten (Abb. 1) deuten an, daß das noch unbekannte lineare Polyacen und das gewinkelte Polyphen ähnlich unschmelzbar und hitzebeständig sein sollten wie Graphit. Leiterartig gebaute Polymere, deren Struktur der des Graphits ähnelt, sollten ebenfalls stabil sein und hohe Schmelzpunkte haben.

Bei der Cyclisierung von 1,2-Polyisopren (5) entsteht lineares Poly-(cycloisopren) (6) mit Molekulargewichten von 15000 bis 30000, das löslich ist und sich somit zu Filmen gießen läßt ( $F_p = 180^\circ\text{C}$ ) [23,24].



Die Cyclisierung von 1,4-Polyisopren (7) liefert segmentweise gewinkeltes Poly-(cycloisopren) (8),  $F_p = 80^\circ\text{C}$  [25,26].



Durch Aromatisierung des linearen oder gewinkelten Poly-(cycloisoprens) kommt man aber nicht zum Polyacen oder Polyphen, sondern nur zu Bruchstücken von der Größe des Pentacens oder Phenanthrens.

## II. Polyphenylen-ähnliche Polymere

### 1. Polyamid-Fasern

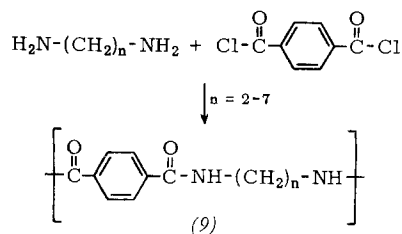
#### a) Aliphatische Polyterephthalamide

Hochschmelzende Polyterephthalamide (9) mit Molekulargewichten von 15800 bis 31000 erhielten Shashoua und Eareckson [27] aus kurzkettigen primären und sekundären aliphatischen Diaminen und Tere-

- [21] F. R. Dammont, Polymer Letters 1, 339 (1963).  
 [22] L. A. Errede, J. Polymer Sci. 69, 253 (1961).  
 [22a] L. A. Errede, J. Polymer Sci. 49, 253 (1961).  
 [22b] Gulbrandson, Chemical Week, 11. Mai 1963, S. 60.  
 [23] R. Angelo, Polymer Preprints 4, Nr. 1, 32 (1963).  
 [24] N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka u. J. Vodehnal, J. Amer. chem. Soc. 85, 641 (1963).  
 [25] F. T. Wallenberger, Mh. Chem. 93, 74 (1962).  
 [26] W. F. Watson, D. F. Lee u. J. Scanlan, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 273, 345 (1963).  
 [27] V. E. Shashoua u. W. M. Eareckson, J. Polymer Sci. 40, 343 (1959).

phthalsäuredichlorid. Strukturell kann man diese Polymere als Poly-(p-phenylene) mit eingeschalteten  $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{CO}-$  Gruppen betrachten.

Man erhält sie durch Grenzflächen-Polymerisation [3, 4], bei der das Säurechlorid in einem organischen Lösemittel mit dem Diamin in Wasser bei Raumtemperatur



umgesetzt wird. Da die Reaktion an der Phasengrenzfläche stattfindet, muß kräftig gerührt werden [28]. Die Schmelzpunkte der aus primären und sekundären Aminen synthetisierten Polyterephthalamide alternieren (Abb. 2), wie das von aliphatischen Polyamiden bekannt ist [29].

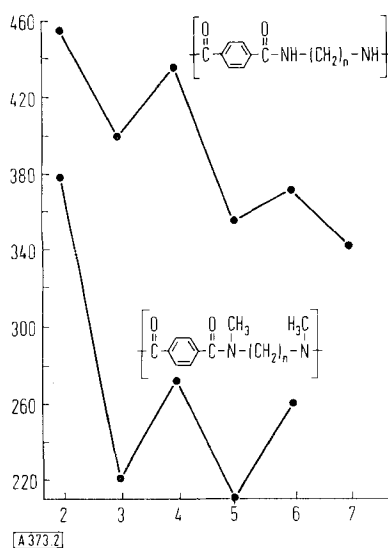


Abb. 2. Schmelzpunkte sekundärer und tertiärer aliphatischer Polyterephthalamide [27].  
Ordinate: Schmelzpunkt [°C].  
Abszisse: Zahl der Methylengruppen im aliphatischen Diamin.

Polyterephthalamide aus primären Aminen sind nur in Schwefelsäure und Trifluoressigsäure löslich. Ihre Eigenschaften werden durch die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken und die Starrheit der p-Phenyleneinheit bestimmt. Vollständige N-Methylierung ändert die Löslichkeit und erniedrigt die Schmelztemperatur (Abb. 2), weil in sekundären Terephthalamiden keine Wasserstoffbrücken mehr möglich sind.

Primäre Terephthalamid-Polymere werden aus Trifluoressigsäure gesponnen. Die Fasern sind fest (2 bis 5 g/den) und lassen sich um 10 bis 40 % dehnen [27]. Auch der Elastizitätsmodul alterniert und deutet eine zwischen

[28] P. W. Morgan u. S. L. Kwolek, J. chem. Educat. 36, 182, 530 (1959).

[29] D. D. Coffman, G. F. Berchet, W. R. Peterson u. E. W. Spanagle, J. Polymer Sci. 2, 306 (1947).

40 und 90 g/den wechselnde Kettenstarrheit an [27] (Abb. 3). Diese Alternation der Fasereigenschaften läßt vermuten, daß Glieder mit ungerader C-Zahl bei niederm Modul eine weniger gestreckte Struktur haben als

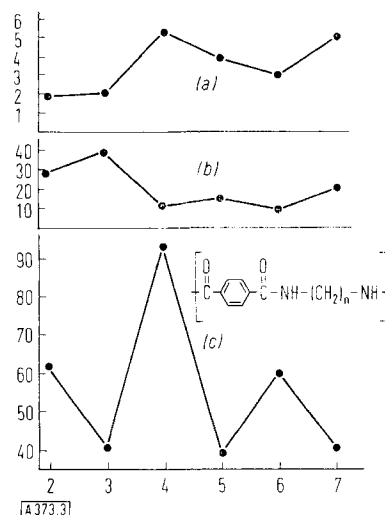


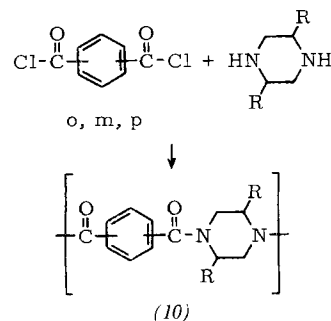
Abb. 3. Reißfestigkeit (a), Bruchdehnung (b) und Elastizitätsmodul bei 1 % Dehnung (c) aliphatischer Polyterephthalamide [27].

Ordinate: (a) Reißfestigkeit [g/den]  
(b) Bruchdehnung [%]  
(c) Elastizitätsmodul [g/den]

Abszisse: Zahl der Methylengruppen im aliphatischen Diamin.

Glieder mit gerader C-Zahl. Röntgendiagramme [29a] lassen bei den Gliedern mit ungerader Zahl eine Gitterordnung nur in der Längsrichtung erkennen. Frisch ausgezogene Polyterephthalamid-Fasern nehmen bei 90 % relativer Feuchtigkeit 8 bis 20 % Wasser auf und liegen damit zwischen Nylon-6.6 (2 %) und Baumwolle (25 %).

Fasern aus Poly-(äthylenterephthalamid) und Poly-(tetramethylenterephthalamid) gehören mit  $T_m = 455$  bzw.  $436^\circ\text{C}$  [27] zu den höchstschmelzenden Fasern. Starre, unbiegsame cyclische Diamine wie Piperazin geben ebenfalls thermisch stabile Polyphthalamide, Polyisophthalamide und Polyterephthalamide [30]. Polyamide (10) aus 2.5-Dimethylpiperazin und Phthalsäure,



Isophthalsäure oder Terephthalsäure zersetzen sich bei 467, 474 bzw.  $483^\circ\text{C}$ . Fasern aus diesen Polymeren sind nicht bekannt geworden.

Aromatische Polyamide aus Terephthalsäure und m- oder p-Phenylendiamin, die man durch Grenzflächen-

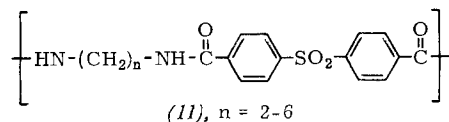
[29a] W. O. Statton, Ann. N. Y. Acad. Sci. 83, 27 (1959).

[30] M. Katz, J. Polymer Sci. 40, 337 (1959).

polymerisation hergestellt hat [30a], schmelzen ebenfalls sehr hoch ( $F_p > 360^\circ\text{C}$ ). Das thermisch stabilste aromatische Polyamid [30b], das aus Terephthalsäure und 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure hergestellt wurde, hat einen Gewichtsverlust von nur 5,1 % nach 74 Std. in Luft bei  $300^\circ\text{C}$ .

#### b) Aliphatische Poly-(4,4'-sulfonyldibenzamide)

Stephens [31] stellte aus dem Dichlorid der 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure und einigen aliphatischen Diaminen oder Piperazinen durch Grenzflächen-Polymerisation [3,4] hochschmelzende Polyamide von Typ (11) her.



Die Schmelztemperaturen der Polymere aus aliphatischen Aminen sind mäßig hoch und zeigen die übliche Alternation: mit Äthylendiamin  $F_p = 380^\circ\text{C}$ , mit Trimethyldiamin  $F_p = 298^\circ\text{C}$ , mit Tetramethyldiamin  $F_p = 358^\circ\text{C}$ . Diese Polyamide schmelzen infolge der größeren Biegsamkeit der Dicarbonsäure-Komponente niedriger als die entsprechenden Terephthalamide. Diesem Nachteil steht jedoch eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln gegenüber, die der polaren  $\text{SO}_2$ -Gruppe zuzuschreiben ist [32].

Piperazin als Diamin-Komponente steigert die Schmelztemperatur, weil es weit weniger flexibel ist als aliphatische Diamine. Gleichzeitig behält das Polymer die von der  $\text{SO}_2$ -Gruppe herrührenden günstigen Lösungseigenschaften. Fasern aus zwei dieser sehr hochschmelzenden Polyamide hat Stephens [31] untersucht: Das

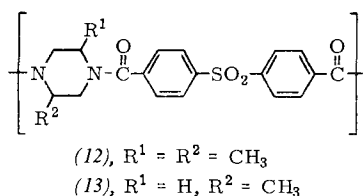


Tabelle 1. Eigenschaften von Fasern aus den Poly-(4,4'-sulfonyldibenzamiden) (12) und (13) [31].

	(12)	(13)
Verstreckungsverhältnis	1:3,25	1:3
Verstreckungstemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	325	290
Reißfestigkeit [g/den]	2,5	3,0
Bruchdehnung [%]	20	25
Elastizitätsmodul [a] [g/den]	45	40
Reißfestigkeit, trocken [b] [g/den]	2,7	2,6
Bruchdehnung, trocken [b] [%]	13	18
Elastizitätsmodul, trocken [a, b] [g/den]	42	30
Bruchtemperatur [ $^\circ\text{C}$ ] bei einer Belastung von 0,1 g/den	340	355

[a] Bei 1 % Dehnung. — [b] Bei  $150^\circ\text{C}$ .

[30a] H. F. Mark, S. M. Atlas u. N. Ogata, J. Polymer Sci. 61, 49 (1962).

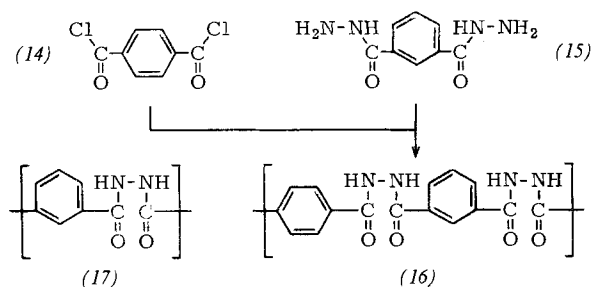
[30b] R. A. Dine-Hart, B. J. C. Moore u. W. W. Wright, Polymer Letters 2, 369 (1964).

[31] W. C. Stephens, J. Polymer Sci. 40, 359 (1959).

Polyamid (12) aus 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure und 2,5-Dimethylpiperazin mit einer Wasseraufnahme von 11,6 % und das verwandte Polyamid (13) aus 2-Methylpiperazin. Beide Fasern lassen sich aus N,N-Dimethylformamid und aus Ameisensäure spinnen. Ihre Eigenschaften zeigt Tabelle 1.

#### c) Aromatische Polyhydrazide

Frazer und Wallenberger [33,34] berichteten kürzlich über die Herstellung von 24 hochmolekularen aromatischen und heteroaromatischen Polyhydraziden mit Schmelztemperaturen zwischen  $320^\circ\text{C}$  und  $> 400^\circ\text{C}$ . Die Synthese gelang mit äquimolaren Mengen aromatischer Dicarbonsäurechloride (14) und aromatischer Dihydrazide (15) in Hexamethylphosphorsäureamid.



Diese aromatischen Polyhydrazide können als Polyamide mit Hydrazin als Diamin-Komponente betrachtet werden. Sie unterscheiden sich von aliphatischen Polyhydraziden [33a, 34] in Schmelztemperatur und Löslichkeit: Aliphatische Polyhydrazide schmelzen zwischen  $200$  und  $300^\circ\text{C}$  und lösen sich nicht in Dimethylsulfoxyd. Aromatische Polyhydrazide sind in Dimethylsulfoxyd gewöhnlich löslich, was die Herstellung von Fasern ermöglicht.

Ein interessantes Beispiel für die engen Beziehungen zwischen Polymerstruktur und Löslichkeit [33] bietet das Poly-(terephthalsäure/isophthalsäure-dihydrazid): Die regelmäßig gebaute Verbindung (16) löst sich in Dimethylsulfoxyd, wogegen ein unregelmäßiges Copolymerisat mit mehr als 65 % p-Phylen-Einheiten ebenso wie Poly-(terephthalsäure-dihydrazid) unlöslich ist.

Die höchstschmelzenden aromatischen Polyhydrazide sind Poly-(terephthalsäure-dihydrazid) ( $> 400^\circ\text{C}$ ) und das alternierende Poly-(terephthalsäure/isophthalsäure-dihydrazid) ( $375^\circ\text{C}$ ) [33,34]. Diese Temperaturen sind jedoch weder richtige Schmelz- noch Zersetzungstemperaturen, da Polyhydrazide ab  $280^\circ\text{C}$  pro Hydrazidrest ein Mol Wasser abgeben und quantitativ hochmolekulare Poly-[2.5-(1.3.4-oxadiazole)] (18) liefern, die noch hitzebeständiger sind (siehe unten).

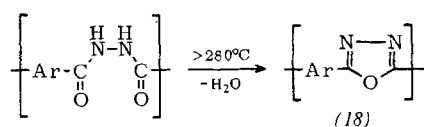
[32] C. F. Horn, Makromolekulare Chem. 30, 123 (1959).

[33] A. H. Frazer u. F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci. A 2, 1147 (1964).

[33a] A. H. Frazer u. F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci. A 2, 1137 (1964).

[33b] A. H. Frazer u. F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci., im Druck.

[34] A. H. Frazer u. F. T. Wallenberger, 14th Delaware Science Symposium, Wilmington, Delaware (Feb. 1963); vgl. Chem. Engng. News 41, 11. März 1963, S. 40.



Polyhydrazid-Fasern wurden aus Polymeren mit den Strukturen (16) und (17) gesponnen [33]. Brauchbare Lösungsmittel waren N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd. Eigenschaften der Fasern zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Eigenschaften von Fasern aus den Polyhydraziden (16) und (17) [33a].

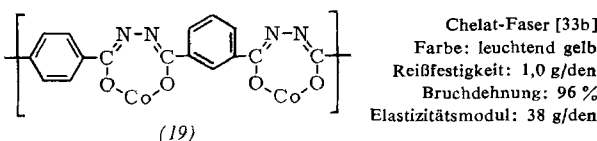
	(16)	(17)
Reißfestigkeit [g/den]	5,2	6,0
Bruchdehnung [%]	14	8
Elastizitätsmodul [a] [g/den]	115	151
Knotenreißfestigkeit [g/den]	2,1	1,0
Knotenbruchdehnung [%]	7	4,2
Knotenelastizitätsmodul [a] [g/den]	50	90
Erweichungstemperatur [°C]	320	335
Feuchtigkeitsaufnahme [%]	4,5	4,3
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,443	1,452

[a] Bei 1 % Dehnung.

Die hohe Kettenstarrheit (Elastizitätsmodul) ist – wie bei den Terephthalamiden – der p-Phenylen-Gruppe zuzuschreiben. Eine zum Vergleich hergestellte Poly-(isophthalsäure-dihydrazid)-Faser besaß einen kleineren Modul, d. h. eine geringere Starrheit, als das alternierende Poly-(isophthalsäure/terephthalsäure-dihydrazid) (16).

Die Hydrazidgruppe kann bekanntlich enolisieren. Nach Frazer und Wallenberger [33] wechselt die Farbe der Polyhydrazide von weiß nach gelb, wenn man sie mit Basen versetzt. Am deutlichsten ist dieser Farbwechsel bei den aromatischen Polyhydraziden und besonders beim Poly-(terephthalsäure-dihydrazid) infolge der ausgedehnten Konjugation und der Resonanz mit den benachbarten Benzolringen. Poly-(N,N'-dimethylterephthalsäure-dihydrazid) [33] ändert seine Farbe nicht.

Aromatische Polyhydrazide geben mit ein- und zweiwertigen Metallsalzen (Ni<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) im basischen Medium polymere Chelate, die ein Metall-Ion pro Hydrazidbindung enthalten [33b, 34]. Sehr feste Fasern aus Polyhydrazid-Chelaten (19) mit Metall-Ionen



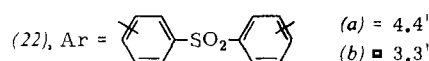
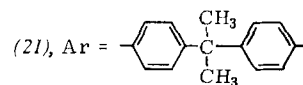
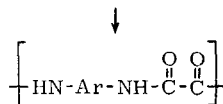
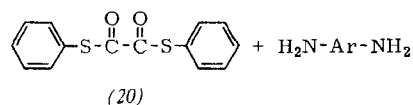
(Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Ag<sup>+</sup>) wurden durch Passage der Polyhydrazid-Fasern durch Lösungen der Salze in Dimethylformamid hergestellt. Die Schmelztemperaturen der Chelat-Fasern liegen – möglicherweise infolge unvollständiger Chelatbildung – nicht höher als die der normalen Polyhydrazid-Fasern [33a, 34].

#### d) Aromatische Polyoxalsäureamide

Da keines der erwähnten Polyamide und Polyhydrazide durch Schmelzpolymerisation mit einem zur Faserbildung ausreichenden Molekulargewicht erhalten werden kann, versuchten Hall und Berge [35] die Gewinnung

[35] H. K. Hall u. J. W. Berge, Polymer Letters 1, 277 (1963).

von Polyoxalsäureamiden durch Reaktion aromatischer Diamine mit Diphenyldithioloalat (20) [36] in Tetramethylensulfon bei 130 bis 200 °C.



Das Polyoxalsäureamid aus 2,2-Di-(4'-aminophenyl)-propan (21) schmilzt über 400 °C, hat eine Eigenviskosität von 0,60 und gibt aus einer Lösung in Dichloressigsäure oder Methylpyrrolidon vollkommen klare, zähe und biegsame Filme. Das Polyamid aus Oxalsäure und 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (22a) schmilzt gleichfalls über 400 °C, während das Polyoxalsäureamid aus 3,3'-Diaminodiphenylsulfon (22b) bei 375 °C schmilzt und weniger fest ist.

## 2. Polyester-Filme

### a) Struktur und Eigenschaften

Wilfong [37] hat gezeigt, daß nur wenige Polyester über 380 °C schmelzen. Hohe Schmelztemperaturen werden im allgemeinen einer Dipolwechselwirkung, starken zwischenmolekularen Kräften, der Molekularsymmetrie oder der dichten Packung linearer Ketten zugeschrieben [37]. Hohe Starrheit verursacht in erster Linie die p-Phenylen-Einheit der Terephthalsäure, des Hydrochi-

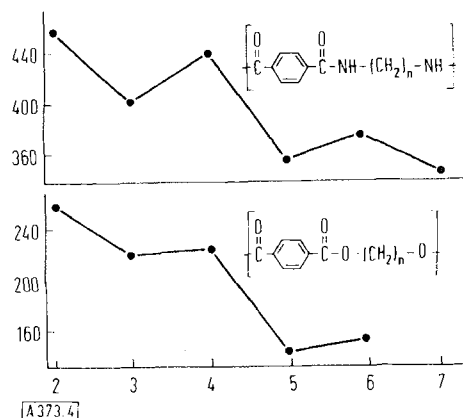


Abb. 4. Schmelzpunkte von Polyamiden [27] und vergleichbaren Polyestern [38].

Ordinate: Schmelzpunkt [°C].

Abszisse: Zahl der Methylengruppen im Diamin und Glykol.

[36] H. O. Jones u. H. S. Tasker, J. chem. Soc. (London) 95, 1904 (1909).

[37] R. E. Wilfong, J. Polymer Sci. 54, 385 (1961).

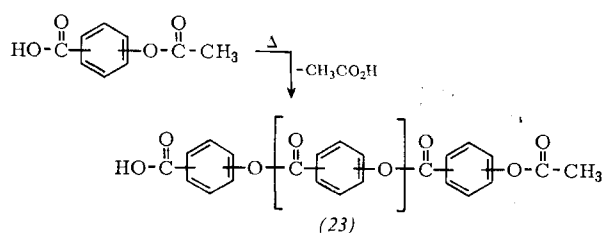
nons oder der 4,4'-Biphenylendicarbonsäure (vgl. [38]). Der Mangel an Wasserstoffbindungen [39] läßt Polyester wesentlich niedriger schmelzen als entsprechende Polyamide (Abb. 4).

Die Alternation der Schmelzpunkte [37,40] wird Strukturunterschieden zugeschrieben, die darin zum Ausdruck kommen, daß die röntgenographisch ermittelte Grundeinheit hochschmelzender Polyester mit gerader C-Zahl einer chemischen Grundeinheit gleich ist, während sie bei den niedrigschmelzenden Polyestern mit ungerader C-Zahl zwei chemischen Grundeinheiten entspricht.

Auch Polyester mit starrer Struktur [41], wie Poly-(äthylen-1.5-naphthalindicarboxylat), Fp = 226 °C, Poly-(äthylen-2.6-naphthalindicarboxylat), Fp = 255 °C, und Poly-(äthylen-2.7-naphthalindicarboxylat), Fp = 260 °C, haben keine besonders hohen Schmelzpunkte. Nur einige vollkommen aromatische [42] Polyester schmelzen über 380 °C. Poly-(hydrochinon-isophthalat), Fp = 385 °C [42], Poly-(hydrochinon-terephthalat), Fp > 400 °C [42], 500 °C [39], und ähnliche Verbindungen [42–44] haben sehr hohe Schmelztemperaturen, überraschend hohe Schmelzviskositäten und sind löslich [39], so daß sie sich eventuell zu Fasern spinnen lassen.

#### b) Poly-(hydroxybenzoesäuren)

Poly-(p-hydroxybenzoesäure) ist als Film so zäh wie die bekannten Polycarbonate und schmilzt bei 380 bis 450 °C [45]. Sie entsteht durch Kondensation von p-Acetoxybenzoesäure. Hochmolekulare Poly-(m-hydroxybenzoesäure) und Copolymere aus m- und p-Hydroxybenzoesäure wurden durch eine zweistufige, Mg-katalysierte Schmelzpolymerisation bei 200 °C, und anschließende Polymerisation in fester Phase bei etwa 300 °C gewonnen [46].



Einige dieser Polyester (23) sollen Molekulargewichte bis zu 20000 [46] haben. Sie sind kristallin und unempfindlich gegen Oxydation aber empfindlich gegen Hydrolyse. Preßtemperaturen [46] (meist 10 bis 15 °C über dem Schmelzpunkt) und die Fließpunkte [46] (bei denen Filme sich spontan zu dehnen beginnen) der Copolymere steigen mit zunehmendem Gehalt an p-Isomer (Tabelle 3). Wenigstens 60 % p-Isomer sind erforderlich, um hochschmelzende Filme mit einem Fließpunkt

[38] O. B. Edgar u. R. Hill, J. Polymer Sci. 8, 1 (1951).

[39] V. V. Korshak u. Z. V. Vinogradova, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 834 (1959).

[40] C. S. Fuller u. W. O. Baker, J. chem. Educat. 20, 3 (1943).

[41] Brit. Patent 604073 (1948), I.C.I.

[42] Franz. Pat. 1163702 (1958), I.C.I.

[43] A. Conix, Ind. Engng. Chem. 51, 147 (1959).

[44] V. V. Korshak u. Z. V. Vinogradova, Hochmolekulare Verbind. (russ.) 1, 1482 (1959).

[45] J. R. Caldwell, US-Pat. 2600376 (1952), Eastman Kodak Co.

[46] R. Gilkey u. J. R. Caldwell, J. appl. Polymer Sci. 2, 198 (1959).

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Filmen aus Poly-(hydroxybenzoesäure).

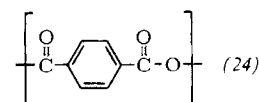
	Isomerenverhältnis m:p			
	100:0	55:45	40:60	0:100
Preßtemperatur [°C]	215	285	385	—
Fließpunkt [°C]	154	221	300	400
Reißfestigkeit [kg/cm <sup>2</sup> ]	776 [a]	664 [a]	752	—
Bruchdehnung [%]	34 [a]	16 [a]	6	—
Elastizitätsmodul [10 <sup>4</sup> kg/cm <sup>2</sup> ]	1,96 [a]	1,9 [a]	2,25	—

[a] Durchschnittswerte.

um 300 °C zu erzielen. Die Schmelztemperaturen der beiden Homopolymeren werden mit 200 °C (meta) und über 450 °C (para) angegeben [46]. Filme aus Hydroxybenzoesäure-Copolymeren sind zäh, mäßig dehnbar und steif (Tabelle 3) und ähneln damit Filmen aus Poly-[2.2-di-(p-hydroxyphenyl)-propancarbonat] [47], dessen Eigenschaften wie folgt angegeben werden: Reißfestigkeit 630–700 kg/cm<sup>2</sup>, Bruchdehnung 60–100 % und Elastizitätsmodul 0,2×10<sup>5</sup> kg/cm<sup>2</sup>. Da bei zunehmendem Gehalt an p-Isomer nicht nur die Schmelztemperatur, sondern auch der Elastizitätsmodul (als Maß der Steifheit) zunimmt und die Dehnbarkeit fällt (Tabelle 3), besteht auch eine Ähnlichkeit mit den Verhältnissen bei den Poly-(terephthalsäure/isophthalsäure-dihydraziden).

#### c) Polyterephthalsäureanhydrid

Über film- oder faserbildende aromatische Polyanhydride mit sehr hoher Schmelztemperatur ist nur wenig bekannt. Von 24 Polyanhydriden, über die Yoda [48] kürzlich berichtete, schmelzen nur zwei über 300 °C: Polyterephthalsäureanhydrid (24) (Fp = 400 °C) und Poly-[(bis-p-carboxyphenylmethan)-anhydrid] (Fp =



325 °C). Besonders das Polyterephthalsäureanhydrid [49] dürfte auf dem Film- und Fasergebiet großes Interesse finden, da es gegenüber Salzsäure, Salpetersäure und sogar Königswasser beständig ist [50].

### III. Strukturanalogue von Polyphenylen und Polyacen

#### 1. Synthese heteroaromatischer Polymerer

Eine neue Entwicklung in der Polymerchemie ergab sich durch die intramolekulare Cyclisierung von Polymeren. Sie führt zu film- und faserbildenden heteroaromatischen Polymeren.

Die Cyclisierung eines Diacylhydrazins zum 1.3.4-Oxadiazol (25) [51], die Cyclodehydratisierung eines β-

[47] R. J. Thompson u. K. B. Goldbaum, Modern Plastics 35, 131 (1958).

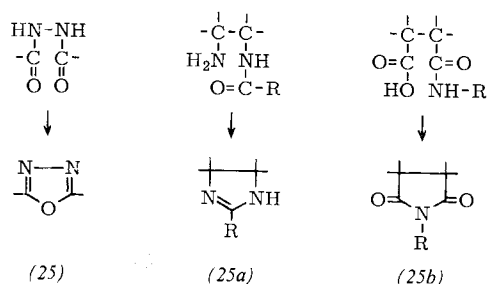
[48] N. Yoda, J. Polymer Sci. A 1, 1323 (1963).

[49] A. Conix, J. Polymer Sci. 29, 343 (1958).

[50] F. Henglein u. H. Tarrasch, Kunststoffe 6, 5 (1959).

[51] R. Stolle, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 796 (1899).

(oder o-)Aminocarbonsäureamids [52a] zum Imidazol (25a) und die Reaktion einer Carboxamidgruppe mit einer  $\beta$ - oder o-ständigen Carboxylgruppe [52b] zur Imidgruppe (25b) sind wohlbekannt.

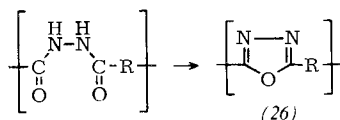


Die gleichen Reaktionen wurden zur Cyclisierung von Polyhydraziden [53, 54] und Polyaminobenzamiden [10] sowie zur Cyclodehydratisierung von Polyamidsäuren [56, 56a, 56b] benutzt. Man erhielt hochmolekulare Poly-(1.3.4-oxadiazole) [53] und daraus Fasern [54], Polybenzimidazole [10] und daraus Filme [55b] sowie Filme von Polypyromellitimid [56c]. Die Struktur des „Vorpolymeren“ läßt sich so wählen, daß das resultierende Film- oder Fasermaterial des „Nachpolymeren“ die Hitzestabilität des Poly-(p-phenylens) und dazu die diesem fehlende Biegsamkeit aufweist.

Durch Cyclisierung von Polyacrylnitril [57] wurden Polymere und Fasern daraus erhalten, die als heteroaromatische Analoge des Polyacens betrachtet werden können.

## 2. Polyoxadiazol-Fasern

Dreizehn aliphatische und aromatische Polyhydrazide [33, 33a] wurden durch thermische Cyclodehydratisierung bei 170 bis 280 °C in hochmolekulares Poly-(1.3.4-oxadiazol) (26) übergeführt [53].



[52a] R. Walther u. T. V. Tulawski, J. prakt. Chem. 59, 249 (1899).

[52b] W. R. Roderick u. P. L. Bhatia, J. org. Chemistry 28, 2018 (1963).

[53] A. H. Frazer, W. Sweeny u. F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci. A 2, 1157 (1964); siehe [31].

[54] A. H. Frazer u. F. T. Wallenberger, J. Polymer Sci. A 2, 1171 (1964); siehe [31].

[55] R. Phillips u. W. W. Wright, J. Polymer Sci. B 2, 47 (1964).

[55a] H. Vogel u. C. S. Marvel, J. Polymer Sci. 50, 511 (1961).

[55b] H. Vogel u. C. S. Marvel, J. Polymer Sci. A 1, 1531 (1963).

[55c] M. R. Lilyquist u. J. R. Holsten, Polymer Preprints 4, Nr. 1, 6 (1963).

[55d] H. H. Levine, C. B. Delano, K. J. Kjoller, Polymer Preprints 5, Nr. 1, 160 (1964).

[56] US-Pat. 2710853 (1955) und 2867609 (1959), Du Pont de Nemours, Erf.: W. H. Edwards u. I. M. Robinson.

[56a] US-Pat. 2731447 (1956), Du Pont de Nemours, Erf.: W. F. Gresham u. M. A. Naylor.

[56b] Austral. Pat. Appl. 58424 (1960), Du Pont de Nemours.

[56c] L. E. Amborski, Polymer Preprints 4, Nr. 1, 175 (1963).

[56d] E. Heine, Du Pont Magazine, März 1963, S. 26–29.

[57] R. C. Houtz, Textile Res. J. 20, 786 (1950).

Abbildung 5, Kurve (16), gibt eine thermogravimetrische Analyse der Cyclisierung des Polyhydrazids (16) aus Isophthalsäure-dihydrazid und Terephthalsäure-dichlorid wieder. Der anfängliche Gewichtsverlust (10–12 %) ist der Abgabe von Oberflächenwasser zuzuschreiben (25 bis 240 °C). Der Gewichtsverlust bei höheren Temperaturen (280 bis 350 °C) entspricht der Umwandlung des Polyhydrazids in das Poly-(1.3.4-oxadiazol) (27) (berechneter Wasserverlust: 11,11 %).

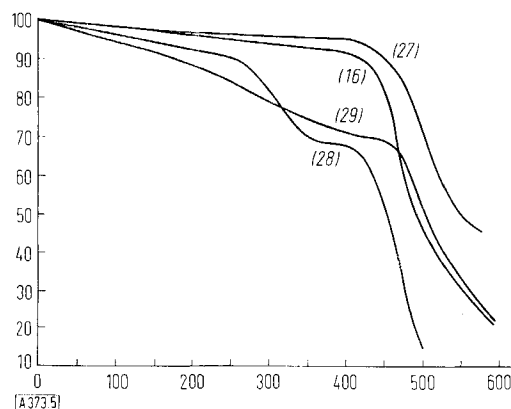


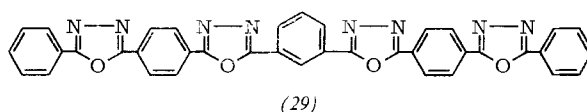
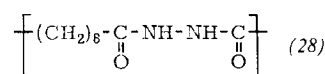
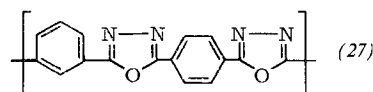
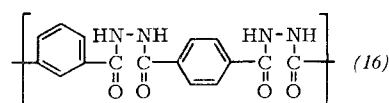
Abb. 5. Thermogravimetrische Analyse der Verbindungen (16), (27), (28) und (29) [53].

Ordinate: Noch vorhandenes Gewicht [%].

Abszisse: Temperatur [°C].

Bei der Cyclisierung des Poly-(octandicarbonsäure-dihydrazids) (28) (Abb. 5, Kurve (28)) wird das Oberflächenwasser zwischen 25 und 225 °C abgegeben, während das Reaktionswasser zwischen 250 und 350 °C entweicht. Gewichtskonstanz deutet die abgeschlossene Bildung von Poly-(octamethylen-1.3.4-oxadiazol) an.

Die Poly-(1.3.4-oxadiazole) geben die erwarteten Analysenwerte, haben eine hohe Eigenviskosität in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [ $\eta_i = 0,6$  für (27a)] und hohe Röntgenkristallinität. IR- und UV-Spektren sprechen ebenfalls für eine vollständige Cyclisierung. Aus aliphatischen Polyoxadiazolen, die unter 350 °C schmelzen, konnten Filme gepreßt werden, während sich sehr hoch oder gar nicht schmelzende aromatische Polyoxadiazole nicht zu Filmen oder Fasern verarbeiten ließen. Polyoxadiazole sind ebenso wie eine neungliedrige Modellverbindung (29) gegen Oxydation beständig und zersetzen sich zwischen 450 und 500 °C.



Die thermische Cyclodehydratisierung von Poly-(iso-phthalsäure/terephthalsäure-hydrazid)-Faser (27) ergibt eine Poly-[m/p-phenylen-2.5-(1.3.4-oxadiazol)]-Faser (27a) mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit [54]. Die Reaktion geht bei 280 °C in einem Muffelofen unter Stickstoffüberdruck vonstatten und ist nach 48 bis 72 Stunden abgeschlossen, wie die Elementaranalyse zeigt. Die Faser ist auch bei längerem Erhitzen auf 400 °C stabil. Weitere Eigenschaften gehen aus Tabelle 4 hervor.

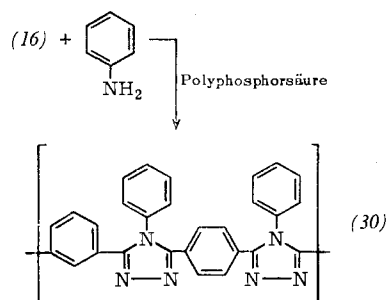
Tabelle 4. Physikalische Eigenschaften von Fasern aus dem Poly-(1.3.4-oxadiazol) (27) [54].

<i>gestreckt</i>	
Titer [den]	3,0
Reißfestigkeit [g/den]	2,6
Bruchdehnung [%]	3,1
Elastizitätsmodul [g/den]	124
<i>gekräuselt</i>	
Titer [den]	3,9
Reißfestigkeit [g/den]	1,8
Bruchdehnung [%]	2,8
<i>geknötet</i>	
Titer [den]	3,0
Reißfestigkeit [g/den]	2,3
Bruchdehnung [%]	2,8
Elastizitätsmodul [g/den]	79
Röntgenkristallinität (Ausmaß/Perfektion)	gering/gering
Röntgenorientierung [Grad]	31–38
Sauerstoffgehalt [%]	
berechnet	11,10
gefunden	12,10

Kürzlich zeigten Huisgen und Mitarbeiter [57a], daß der Oxadiazolring spektral und elektronisch einer p-Phenylen-Struktur gleichwertig ist. Das Poly-(1.3.4-oxadiazol) kann also als Pseudo-polyphenylen betrachtet werden.

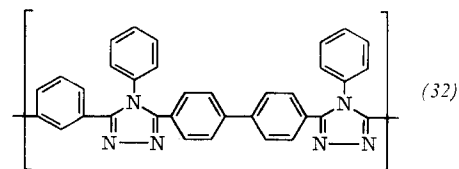
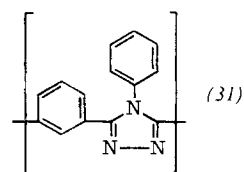
### 3. Poly-(phenylentriazol)-Filme

Die Behandlung von Polyhydraziden mit Anilin und Polyphosphorsäure führt zu hochmolekularen Poly-(phenylentriazolen) [(30) bis (32)] [55c]. Hochmolekulare Polyhydrazide (16) verwandeln sich in Lösung mit Anilin bei 250 bis 265 °C in (30) [55c]. Nach Lilyquist und Holsten [55c] verläuft die Reaktion vollständig homogen. Die Endviscosität wird vom Molekulargewicht des Vorpolymeren bestimmt.



Poly-(m-phenylen-4-phenyltriazol) (31) und alternierendes Poly-(m/p-phenylen-4-phenyltriazol) (30) lösen sich in stark polaren Lösungsmitteln wie Ameisensäure [55c]. Dagegen ist Poly-(m-phenylen/p,p'-biphenylen-4-phenyltriazol) (32) unlöslich, was wohl auf die größere Steifheit der p-Biphenylengruppen zurückzuführen ist.

[57a] J. Sauer, R. Huisgen u. H. J. Sturm, *Tetrahedron* 11, 214 (1960).



Ameisensäure diente auch als Lösungsmittel zum Gießen und Spinnen von Filmen bzw. Fasern aus Poly-(m/p-phenylen-4-phenyltriazol). Fasern ließen sich über 250 °C heiße Oberflächen strecken, und blieben dabei amorph und unorientiert. Die Filme waren zäh, von ausgezeichneter Festigkeit und Maßhaltigkeit bei höheren Temperaturen (vgl. Tabelle 5). Die Hitzebeständigkeit ist besonders nach dem Tempern bei 290 °C beachtlich: man erreicht eine Bruchtemperatur von 425 °C bei 0,1 g/den Belastung.

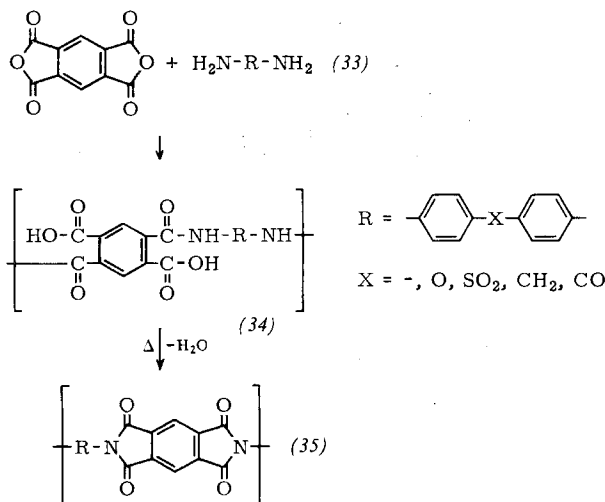
Tabelle 5. Physikalische Eigenschaften von Filmen aus Poly-(m/p-phenylen-4-phenyltriazol) (30) [55c].

Zugfestigkeit [kg/cm <sup>2</sup> ]	647
Bruchdehnung [%]	13
Elastizitätsmodul [kg/cm <sup>2</sup> ]	9492
Erweichungstemperatur [°C]	310–320
Bruchtemperatur [a] [°C]	423
Verglasungstemperatur [°C]	280

[a] Bei 1,4 kg/cm<sup>2</sup> Belastung.

### 4. Polypyromellitimid-Filme

Polypyromellitimid-Filme sind bis 800 °C stabil, haben eine gute Oxydationsbeständigkeit, extreme Zähigkeit [56–56c] und sind ausgezeichnet flammen- und strahlungsbeständig. Man erhält sie [58, 58a, 58f] aus Pyromellitsäureanhydrid (33), das unter milden Bedingungen in Dimethylformamid oder Diäthylacetamid mit



[58] J. I. Jones, F. W. Ochynski u. F. A. Rackley, *Chem. and Ind.* 1962, 1686.

[58a] G. M. Bower u. C. W. Frost, *J. Polymer Sci. A* 1, 3135 (1963).



aromatischen Diaminen im Molverhältnis 1:1 zu Polypyromellitaminsäure(34) reagiert. Daraus wurden Filme gegossen und diese erhitzt, wobei durch intramolekulare Cyclodehydratisierung unlösliches und unschmelzbares Polyimid (35) entstand. Polyimide aus aliphatischen Diaminen sind weniger hitzebeständig als aromatische Polypyromellitimide [56, 58d, 58e]. Das Polypyromellitimid, das sich von 4,4'-Diamino-diphenyläther ableitet, liefert Filme mit der besten Kombination mechanischer, elektrischer und thermischer Eigenschaften [58, 58e].

Der aus solchen Polypyromellitimiden mit hoher Hitzebeständigkeit und sehr guten elektrischen Eigenschaften hergestellte H-Film (35) [56a, 58b, 58c] gleicht bei Raumtemperatur einem Film aus <sup>®</sup>Mylar-Polyester

Tabelle 6. Physikalische Eigenschaften von H-Film und <sup>®</sup>Mylar-Polyester (Polyäthylenterephthalat) [56c].

	H-Film	<sup>®</sup> Mylar
Zugfestigkeit [10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> ]		
bei 23 °C	1,8	1,6
200 °C	1,1	0,5
500 °C	0,35	—
Elastizitätsmodul [10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>2</sup> ]		
bei 23 °C	28	35
200 °C	18	3,5
Bruchdehnung [%]		
bei 23 °C	90	100
200 °C	90	125
Schmelztemperatur [°C]	—	200
Bruchtemperatur [a] [°C]	815	250

[a] Bei 1,4 kg/cm<sup>2</sup> Belastung.

(Tabelle 6), behält seine Festigkeit und Starrheit aber auch bei erhöhten Temperaturen. Nach 1000 Stunden in Luft bei 300 °C hat er noch mehr als die Hälfte seiner ursprünglichen Zugfestigkeit [56d]. Die Bruchtemperatur von 815 °C ist ungewöhnlich hoch. Bei tiefen Temperaturen versprödet H-Film kaum und behält in flüssigem Helium (4 °K) sogar 50 % seiner Dehnbarkeit bei Raumtemperatur [58c].

## 5. Polybenzimidazol-Filme

Aliphatische und aromatische Polybenzimidazole (37) wurden von *Brincker* und *Robinson* [10] sowie von *Vogel* und *Marvel* [55a, b] synthetisiert. Vollaromatische Polymere mit hoher Hitzebeständigkeit konnten durch Reaktion von aromatischen Tetraminen mit Diphenylestern aromatischer Dicarbonsäuren in einer Schmelzkondensation gewonnen werden. Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: zunächst bei 220 bis 260 °C, dann unterhalb 400 °C. Das intermediär zweifellos gebildete Polyaminoamid (36) wurde nicht isoliert. Gemischt aliphatisch-aromatische Polybenzimidazole (aliphatische

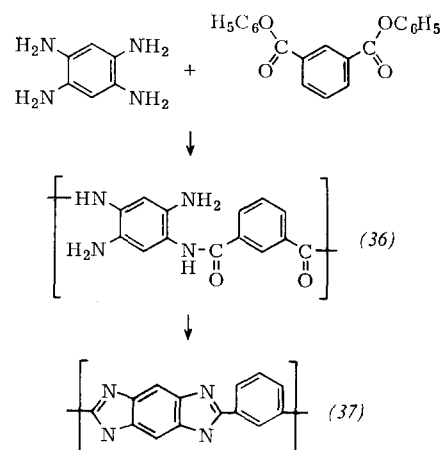
[58b] *L. E. Amborski*, Ind. Engng. Chem., Prod. Res. Dev. 2, 189 (1963).

[58c] *W. E. Tatum, L. E. Amborski, C. W. Gerow, J. Heathcock* u. *R. S. Malluck* in: Electrical Insulation Conference, 17. September 1963, Chicago, Ill. (USA), AIEE, T-153-3.

[58d] *S. I. Nishizaki* u. *A. Fukami*, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 66, 382 (1963).

[58e] *C. E. Sroog, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, A. L. Endrey* u. *K. L. Oliver*, Polymer Preprints 5, Nr. 1, 132 (1964).

[58f] *W. Wrasidlo, P. M. Hergenrother* u. *H. H. Leoine*, Polymer Preprints 5, Nr. 1, 141 (1964).



Dicarbonsäuren) sind bis 470 °C beständig. Polybenzimidazole aus Isophthalsäure und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol oder 3,3'-Diaminobenzidin beginnen bei 600 °C, sich zu verflüchtigen. Bei 900 °C beträgt der Gewichtsverlust etwa 30 %. *Vogel* und *Marvel* [55a] konnten aus

Tabelle 7. Physikalische Eigenschaften von Filmen aus dem Polybenzimidazol (38) [55a].

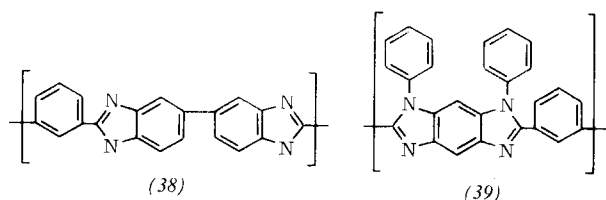
	bei 25 °C	bei 200 °C
Zugfestigkeit [g/den]	0,7	0,5
Bruchdehnung [%]	7	9
Elastizitätsmodul [g/den]	35	15

einigen Polybenzimidazolen Filme herstellen. Eigenschaften eines Films aus Poly-[2,2'-(m-phenylen)-5,5'-dibenzimidazol] (38) zeigt Tabelle 7. Die thermische Stabilität von (38) in Gegenwart von Sauerstoff war

Tabelle 8. Physikalische Eigenschaften der cyclisierten Polyacrylnitril-Faser (AF) im Vergleich zu unveränderter Polyacrylnitril-Faser [59].

	Polyacrylnitril-Faser	AF-Faser [e]	
		2 Std. 285 °C	4 Std. 285 °C
<b>Gewebe</b>			
Gewicht [g/m <sup>2</sup> ]	203	352	440
Schußzahl	70×46	80×61	80×64
Reißfestigkeit [kg]	—	4,75	5
Knitterwinkel [°]	67	75	66
feuerfest	nein	ja	nicht ganz
<b>Garn (Kettenfaden)</b>			
Titer [den]	400	524	551
Reißfestigkeit [g/den]	4,1	1,0	1,5
Bruchdehnung [%]	15,2	6,4	7,5
Maschenreißfestigkeit [g/den]	3,7	0,9	1,1
Maschenbruchdehnung [%]	13,2	2,5	4,3
Knotenreißfestigkeit [g/den]	2,5	0,9	1,3
Knotenbruchdehnung [%]	8,7	3,5	4,7
Elastizitätsmodul [a] [g/den]	60	25	26
Elastische Erholung nach 3 % Dehnung			
Arbeitserholungsvermögen [%]	25	48	36
Dehnungserholungsvermögen [%]	50	75	75
Scheuerfestigkeit [b]			
[Beanspruchungen bis zum Bruch]	450	11	16
Schlagzähigkeit [g·cm/den·cm]	2,85	0,19	0,26
Bruch bei Verzwirnung [c] [Zahl der Umdrehungen bis zum Bruch]	25	10,5	11,5
Dauerbiegefestigkeit [c]			
[Zahl der Biegungen bis zum Bruch]	>2000	9—11	200
Bruchtemperatur [d] [°C]	155	>300	—

[a] Bei 1 % Dehnung. [b] Garn gegen Garn. [c] Bei 0,1 g/den Belastung. [d] Bei 0,2 g/den Belastung. [e] Polyacrylnitril-Faser wurde erhitzt (Zeit und Temperatur wie angegeben) und das Produkt gewaschen.



gleichwertig der eines Copolymers aus Tetrafluoräthylen und Hexafluorpropylen [55]. Reaktionskinetik, Löslichkeit und Kristallinität der Polybenzimidazole hängen von der Polymerstruktur ab [55d].

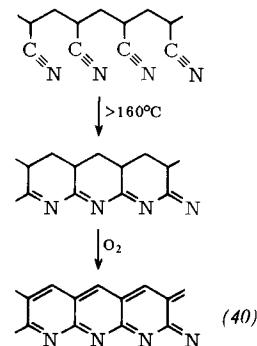
Ein aus 1.3-Dianilino-4.6-diaminobenzol und Diphenylisophthalat hergestelltes Polymer (39) [55b] war weniger stabil (Zersetzungstemperatur: 400 °C) als die unsubstituierte Verbindung (37) (Zersetzungstemperatur 600 °C). Polybenzimidazole sind in Dimethylsulfoxyd und Ameisensäure löslich, so daß sich Filme gießen lassen [55a, 55b].

## 6. Feuerfeste Faser aus cyclisiertem Polyacrylnitril

Ein Verfahren zur Herstellung schwarzer, feuerfester Textilfasern (FaserAF) aus cyclisierten Polyacrylnitril-Fasern beschreibt Vosburgh [59]: man erhitzt ®Orlon-Fasern oder -Gewebe in Luft über 160 °C. Das Produkt

ist wahrscheinlich ein Doppelketten-Polymer (40) (Leiter-Struktur) [57, 59–61].

Der Logarithmus der Reaktionszeit ist der Reaktionstemperatur umgekehrt proportional. Vosburgh fand als



wichtige Prozeß-Variable Erhitzungszeit und -temperatur, Gewebestruktur und Reaktionsatmosphäre. Die Reaktion ist exotherm und geht mit einer starken

[59] W. G. Vosburgh, Textile Res. J. 30, 882 (1960).

[60] N. Grassie u. T. C. McNeill, J. Polymer Sci. 27, 257 (1958).

[61] A. V. Topchiev et al., Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 128, 312 (1959).

Tabelle 9. Hitzebeständige Fasern und Filme.

Struktur	Schmelztemperatur [a]	Bruchtemperatur [b]	Form	Reißfestigkeit	Bruchdehnung	Elastizitätsmodul [c]	Literatur
	405 °C	300 °C	Film	—	≤ 600 % [d]	—	[17, 19]
	455 °C	380 °C	Faser	1,8 g/den	26 %	62 g/den	[3, 27]
	> 380 °C	355 °C	Faser	3,0 g/den	25 %	40 g/den	[3, 31]
	385 °C	> 300 °C	Film	770 kg/cm <sup>2</sup>	6 %	22 500 kg/cm <sup>2</sup>	[45, 48]
	> 450 °C	> 400 °C	Faser	2,6 g/den	3 %	124 g/den	[53, 54]
	> 500 °C	423 °C	Film	630 kg/cm <sup>2</sup>	13 %	9100 kg/cm <sup>2</sup>	[55c]
	> 900 °C	815 °C	Film	1760 kg/cm <sup>2</sup>	90 %	28 100 kg/cm <sup>2</sup>	[56c]
	> 500 °C	—	Film	0,7 g/den	7 %	35 g/den	[10, 55a, b]
	> 900 °C	> 400 °C	Faser	1,0 g/den	6 %	25 g/den	[57, 59]

[a] Temperatur, bei der das Polymer auf dem Heitzisch eine geschmolzene Spur hinterläßt.

[b] Temperatur, bei der Fasern unter einer Belastung von 0,1 g/den, Filme unter einer Belastung von 1,4 kg/cm<sup>2</sup> reißen.

[c] Anfangselastizitätsmodul, d. h. bei einer Dehnung von 1 %.

[d] Mit Weichmacher.

Schrumpfung einher. Die optimale Sauerstoff-Konzentration beträgt 15 bis 20 %. Die Faser AF ist feuerfest und widersteht einer 100-mal stärkeren Wärmestrahlung als gewöhnliche Textilgewebe. Bei längerer Einwirkung hoher Temperaturen verliert sie allmählich ihre Zugfestigkeit. Bei 900 °C wird sie innerhalb 3 Stunden restlos abgebaut. Weitere Eigenschaften zeigt Tabelle 8. Die Faser eignet sich zur Herstellung feuerfester Kleidung und Gewebe, von denen kein hoher Abriebwiderstand verlangt wird.

## IV. Schluß

Die vorliegende Arbeit sollte auf den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Eigenschaften von Filmen und Fasern aufmerksam machen und den Weg zur weiteren technischen Entwicklung hitzebeständiger Polymerer weisen. Tabelle 9 faßt die Eigenschaften der höchstschmelzenden Fasern und Filme zusammen.

Eingegangen am 8. Oktober 1963 [A 373]  
Übersetzt von Dr. G. Paret, Dülmen

## ZUSCHRIFTEN

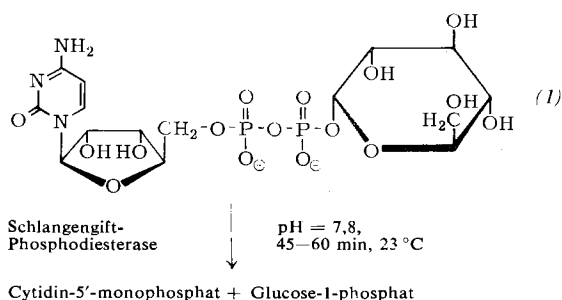
### Enzymatische Reaktionen auf Ionenaustausch-Dünnschichtplatten

Von Dr. K. Randerath und Dr. Erika Randerath

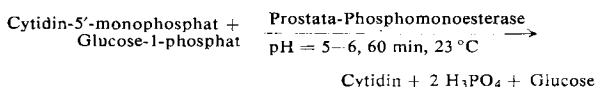
John Collins Warren Laboratories, Huntington Memorial Hospital of Harvard University  
und

Biochemical Research Department, Massachusetts General Hospital und Harvard Medical School [\*]

Mono- und Oligonucleotide lassen sich durch Anionenaustausch-Dünnschicht-Chromatographie an Polyäthylenimin-Cellulose trennen [1]. Wir fanden, daß man enzymatische Reaktionen unmittelbar auf der Ionenaustausch-Schicht ausführen kann. Als Beispiel nennen wir den Abbau von Cytidindiphosphatglucose (1) zu Cytidin-5'-monophosphat und Glucose-1-phosphat:



Man trägt eine gepufferte Lösung des Enzyms auf den Substanzfleck auf und deckt diesen mit paraffinierter Folie, z. B. Parafilm®, ab. Die Abbauprodukte werden dünnschichtchromatographisch getrennt, mit bekannten Verbindungen verglichen und nach Elution quantitativ bestimmt. Man kann die Monophosphate weiter zu Cytidin, Orthophosphat und Glucose abbauen, wenn man nach Vorbehandlung mit Phosphodiesterase eine Lösung von Prostata-Phosphomonoesterase auf den Substanzfleck aufbringt:



Geeignete Substrate für die Phosphodiesterase-Reaktion sind außer Nucleotidzuckern auch andere Diester der Pyrophosphorsäure, z. B. Diphosphopyridinnucleotid, sowie Oligonucleotide mit endständiger freier 3'-Hydroxylgruppe. Mit Milz-Phosphodiesterase lassen sich Oligonucleotide mit endständiger freier 5'-Hydroxylgruppe und mit Ribonuclease 2',3'-Cyclo-nucleosidmonophosphate auf der Ionenaustausch-Schicht abbauen. Die Schicht hat keinen Einfluß auf die Spezifität der untersuchten Enzyme.

Die Methode eignet sich nicht nur zur Spurenanalyse von Nucleotiden (Mengen < 10<sup>-9</sup> Mol), sondern auch als empfindliches Nachweisverfahren bei Enzymfraktionierungen.

Eingegangen am 20. März 1964 [Z 700]

[\*] Anschrift: Massachusetts General Hospital, Boston 02114 (USA).

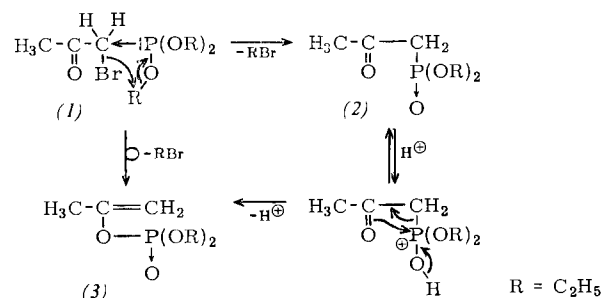
[1] K. Randerath, Angew. Chem. 74, 780 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 553 (1962); G. Weimann u. K. Randerath, Experientia 19, 49 (1963); K. Randerath, Biochim. biophys. Acta 61, 852 (1962).

### Phosphonester-Enolphosphatester-Umlagerung

Von Priv.-Doz. Dr. H. Machleidt und Dr. G. U. Strehle

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Bei der Umsetzung von Bromaceton (1) mit Triäthylphosphit bei 140 bis 170 °C entstehen die Verbindungen (2) und (3) [1] etwa im Verhältnis 1:1. Das Verhältnis wechselt und verschiebt sich bei längerer Reaktionszeit zu Gunsten von (3). Wahrscheinlich bildet sich (3) zum Teil über (2) [2]. Dafür spricht, daß sich (2) bei 170 °C in Gegenwart von 2 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in 13 Std. zu 50 % in (3) umlagert. In Gegenwart von 0,5 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> beträgt die Umlagerung 12 %, in Abwesenheit von Säuren weniger als 1 %. Auch in einer 2-proz. Lösung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Nitrobenzol oder Mesitylen bei 170 °C lagert sich (2) in (3) um.



Daß es sich um eine intramolekulare Umlagerung und nicht um eine intermolekulare Transphosphorylierung handelt, wird dadurch bewiesen, daß zugesetztes 2-Butanon [3 Mol/ Mol (2)] die Reaktion nicht beeinflusst.

