

Von Dietmar Nissen, Volker Rossbach und Helmut Zahn^[*]

Herrn Professor Paul Schlack zum 75. Geburtstag gewidmet

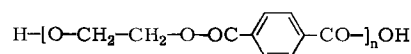
Die analytische Charakterisierung von Synthefasern hat mit deren Entwicklung und Produktion nicht Schritt gehalten. Nachdem bereits Fasern der „zweiten Generation“ den Markt erobert haben, sind die bislang angewendeten chemischen Untersuchungsmethoden für die drei klassischen Faserpolymere vom Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitril-Typ noch häufig unbefriedigend. Sie genügen zwar den Erfordernissen der Produktionsüberwachung und Qualitätskontrolle, doch reicht ihre Aussagekraft nicht für das Verständnis und die Aufklärung von Abbau und Schädigung der Polymeren bei hydrolytischer, thermischer oder thermooxidativer Belastung. Dieser Bericht stellt chemische Analysenverfahren vor, die für derartige Untersuchungen an Synthefasern neue Möglichkeiten eröffnen. Die für Handelsprodukte mitgeteilten Ergebnisse sind nicht als Qualitätsbeurteilung aufzufassen. Sie sollen vielmehr zeigen, welche Vielfalt in den chemischen Eigenschaften zu erwarten ist, und die Praxisbezogenheit der chemischen Analytik von Synthefasern unterstreichen.

1. Einleitung

„Besonders entmutigend war zu Beginn der Synthefaserproduktion die Unfähigkeit, die Qualität eines Polymeren anders als in den Grenzen von Verstreckbarkeit und Spinnbarkeit zu definieren.“ An diesem Satz von Schlack^[1] läßt sich ablesen, welch langer Weg zurückgelegt werden mußte, um den heutigen Stand der analytischen Charakterisierung von synthetischen Faserpolymeren^[2, 3] zu erreichen. Doch obwohl nunmehr eine Reihe physikalischer Methoden besonders für Routineuntersuchungen zur Verfügung steht, ist es unerläßlich für die Synthefaserforschung, über die chemischen Eigenschaften der Fasern möglichst vollständige und absolute Zahlenwerte zu besitzen, also nicht allein Vergleichswerte, wie sie viele Prüfverfahren liefern.

Der Literatur ist zu entnehmen^[4], daß in nächster Zukunft grundsätzliche Neuentwicklungen von Faserpolymeren wahrscheinlich nur in begrenztem Umfang und für spezielle Einsatzgebiete zu erwarten sind. Auf jeden Fall wird die chemische Modifizierung der drei klassischen Faserpolymeren (Abb. 1) Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril immer mehr an Bedeutung gewinnen, womit sich der analytischen Chemie erhebliche Probleme stellen. Zu ihrer Lösung können Methoden aus der Analytik von natürlichen Makromolekülen beitragen, wie u. a. im folgenden gezeigt werden soll. So lassen sich Endgruppenbestimmungsmethoden für Polyester und Polyamide aufbauen auf den bekannten Verfahren zur Sequenzermittlung von Proteinen, wie der Hydrazinolyse nach Akabori^[6] und der Dinitrophenylierungstechnik von Sanger^[7]. Und ein Verfahren zur Bestimmung saurer Gruppen in Cellulose durch Anfärbung mit Methyleneblau^[8] läßt sich anwenden auf

die Untersuchung von Polyacrylnitril, Polyamid^[9] und Polyester^[9, 9a, 14].



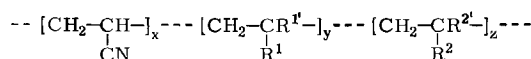
Polyester, PES (Polyäthylenterephthalat, PÄT [Terylene-Typ])

$\text{H} - [\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO}]_n - \text{OH}$

Polyamid 6, PA 6 (Polycaprolactam [Perlon])

$\text{H} - [\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}]_n - \text{OH}$

Polyamid 6.6, PA 6.6 (Polyhexamethylenadipinamid [Nylon-Typ])



Polyacrylnitril (modifiziert), PAC

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ unterschiedliche neutrale, saure oder basische Gruppen; $\text{R}^1, \text{R}^2 =$ Alkyl oder Wasserstoff

Abb. 1. Strukturformeln der synthetischen Faserpolymere vom Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitril-Typ [5].

Die zu Fäden versponnenen Polymeren sind keine molekulareinheitlichen Substanzen, sondern enthalten einen gewissen Prozentsatz Oligomere (Polymeranalogue niedrigen Molekulargewichts), die sich zwar als Modellschubstanzen für die Polymeren als wertvoll erwiesen haben, bei der technischen Verarbeitung der Fasern jedoch stören. Daher besitzt die Analytik der Oligomeren große praktische Bedeutung.

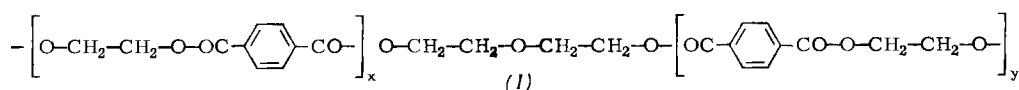
Zur chemischen Charakterisierung von synthetischen Handelsfasern gehört auch die Untersuchung der in ihnen enthaltenen Fremdstubstanzen, da sie Verarbeitbarkeit und Gebrauchseigenschaften der Fasern mitbestimmen. Die Heterogenität dieser Stoffklassen, wie Präparationsmittel, Mattierungsmittel, optische Aufheller, Photo- und Thermostabilisatoren, Antistatika, Katalysatorrückstände u. a., erschwert jedoch qualitative wie quantitative Bestimmungen, so daß bisher allgemein gültige, standardisierte Analysemethoden kaum entwickelt wurden.

[*] Dr. D. Nissen, Dr. V. Rossbach und Prof. Dr.-Ing. H. Zahn
Deutsches Wollforschungsinstitut
an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8

[**] Erweiterte Fassung eines Vortrags auf dem 4. Textil-Technischen Forum, Schloß Elmau 1972; 7. Mitteilung der Reihe: Synthefasern in der Wollindustrie. 6. Mitteilung: W. L. Lindner, Polymer 14, 9 (1973).

2. Ermittlung der Grundeinheiten von synthetischen Faserpolymeren

Seit ihrer Entdeckung sind die Papierchromatographie und später die Dünnschichtchromatographie aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit zu unentbehrlichen Hilfsmitteln der Synthesefaseranalytik geworden. Nach der Zerlegung des Polymeren in seine Monomereinheiten oder deren Derivate gestatten diese Methoden rasche qualitative Aussagen über die Zusammensetzung der Makromoleküle. Für derartige routinemäßige Bestimmungen eignet sich ebenfalls die Gaschromatographie^[10], die auch zur Analyse des in Polyäthylenterephthalat unerwünschten Diäthylenglykols [mittlerer Teil in (1)] herangezogen wird^[11].



Außer der Papier- und Dünnschichtchromatographie, die seit langem zur Ermittlung der Grundeinheiten von handelsüblichem Polyamid^[12], Polyurethan^[12] und Polyester^[13] verwendet wurden, bewährt sich die Papierelektrophorese, die für die Analyse von Polyamidhydrolysaten empfohlen worden war^[13], auch bei der qualitativen Bestimmung der Monomereinheiten von Copolyestern^[14] (Abb. 2).

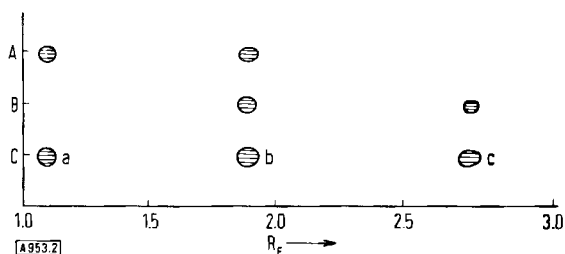
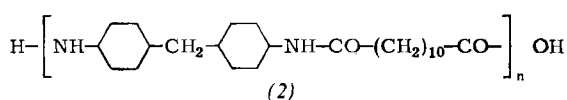


Abb. 2. Elektropherogramm von HCl-Hydrolysaten modifizierter Polyesterfasern (Bezugssubstanz für die R_f -Werte: Neucoccin [C. I. 16 255][*]). A) Unitika-Copolyätherester, B) Du Pont-Dacron 65, C) Vergleichssubstanzen (a: *p*-(β -Hydroxyäthoxy)benzoesäure, b: Terephthalsäure, c: 5-Sulfoisophthalsäure).

Durch Dünnschichtchromatographie von Hydrolysaten der seideähnlichen Qiana-Faser kann anhand von Vergleichssubstanzen nachgewiesen werden, daß dieses Produkt das Polyamid aus Bis(4-aminocyclohexyl)methan und *n*-Dodecandisäure (2) ist^[15].



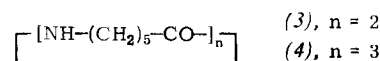
Eine Bestimmung der Grundeinheiten von Copolymerisaten des Acrylnitrils ist in dieser einfachen Weise dagegen unmöglich, da die paraffinische Polymerkette (Abb. 1) sich nicht hydrolysieren läßt.

[*] C. I. bedeutet Colour Index.

3. Bedeutung der Oligomeren für die Synthesefaseranalytik

Bereits 1925 berichten *Staudinger* und *Lüthy*^[16] über die Isolierung von Methyl-oligooxymethylen-methyläthern ($\text{CH}_3\text{--}[\text{OCH}_2\text{--}]_n\text{OCH}_3$; $n=1$ bis 14) und Acetyl-oligooxymethylen-acetaten ($\text{CH}_3\text{CO--}[\text{OCH}_2\text{--}]_n\text{OCOCH}_3$; $n=1$ bis 20), deren molekulare Homogenität mit damaligen Mitteln allerdings schwer zu prüfen war. Damit war ein Forschungsgebiet eröffnet, dessen Bedeutung *Carothers*^[17] 1930 mit seinem Vorschlag unterstrich, aus synthetischen Polymeren niedermolekulare Homologe für chemische und physikalische Strukturuntersuchungen zum Verständnis der Hochpolymeren zu isolieren. Neun Jahre später haben

Schlack und *Kunz*^[18] aus Caprolactampolymerisaten neben monomerem Lactam das cyclische Dimere (3) und Trimere (4) extrahiert.



Über die seitherigen Versuche bis 1967, von den Grundmolekülen ausgehend Polymere mit definierter Kettenlänge oder Ringgröße aufzubauen, um an ihnen die Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit steigendem Polymerisationsgrad zu verfolgen, gibt *Heide-mann* eine umfassende Darstellung^[19].

Um die Schwierigkeiten der direkten Synthese von Oligomeren zu umgehen, wurde immer wieder versucht, diese durch Fraktionierung des Extraktes der Polymeren rein zu gewinnen^[20], denn da die Bildung von Oligomeren eine Begleiterscheinung insbesondere der Schmelzkondensation ist, sind Oligomere als „natürliche“, meist jedoch unerwünschte Bestandteile aus solchen Polymeren^[19] leicht zu isolieren. Unter den faserbildenden, durch Schmelzkondensation hergestellten Polymeren sind die Polyamide und Polyester die bedeutendsten.

Die gezielte Synthese von Oligomeren mit einem Polymerisationsgrad > 8 nach konventionellen Methoden ist nicht nur wegen der Löslichkeitsverhältnisse schwierig oder sogar unmöglich. Die unvollständige Umsetzung macht in jedem Fall eine aufwendige Reinigung der entstehenden Substanzgemische nötig^[21, 22]. Dies gilt ebenso bei der Anwendung der Merrifield-Technik^[23] für die Darstellung höherer linearer Polyamid- und Äthylenterephthalatoligomere, deren Reinheit meist unbefriedigend ist^[24–26], was sich mit den Erfahrungen aus der Peptidchemie deckt. Bei der Darstellung von Acrylsäureoligomeren soll die Verwendung von molekulareinheitlichen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten als Matrize helfen, definierte Produkte zu erhalten^[27].

Nach den bemerkenswerten Erfolgen von *Rothe et al.*^[24] sowie *Kusch*^[25], *Repin*^[28] und *Pénisson*^[29], höhere, lineare

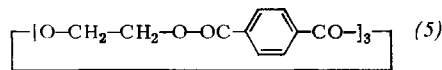
und cyclische Oligomere der Polyamid-6-, Polyamid-6.6- und Äthylenterephthalat-Reihe zu synthetisieren, kann heute festgestellt werden, daß für die meisten Zwecke bereits Oligomere mit einem Polymerisationsgrad < 10 ihre Funktion als Modellsubstanzen der Polymeren erfüllen können. So unterscheiden sich vom Heptameren an die Dimethylester des Äthylenterephthalats in Löslichkeit, Schmelzpunkt, Debyeogramm und IR-Spektrum nicht mehr vom Polymeren^[29]. Und in der Polyamid-6.6-Reihe zeigen schon das Tetramere und Pentamere röntgenographisch die gleiche Überstruktur wie das Polymere^[30].

Damit ist ein wesentliches Ziel der Oligomerenforschung erreicht, nämlich Substanzen für Modellreaktionen zu erhalten, bei denen durch die Molekulareinheitlichkeit der Verbindungen eine größere Übersichtlichkeit als bei der Umsetzung eines unfractionierten Polymeren gewährleistet ist. Für diesen Zweck sind Oligomere mit Polymerisationsgraden < 10 ausreichend und bereits vielfach verwendet worden (Tabelle 1).

Tabelle 1. Skalare Eigenschaften von Polymeren, untersucht an Oligomeren als Modellsubstanzen [19, 31].

Schmelzpunkt
Viskosität
UV- und IR-Absorption
Kristallinität und Konformation (Röntgenographie, IR- und NMR-Spektroskopie, Dichtemessung)
Einfluß von Kettenlänge und Struktur auf einen kovalent gebundenen Chromophor (2,4-Dinitrophenyl-, 4-Nitro-1-naphthyl-Rest) [32, 33]
Färbemechanismus (Kristallponceau 6R [C.I. 44], 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol, Dispersionsfarbstoffe)
Feuchtigkeitsaufnahme
Hydrolysegeschwindigkeit
Photostabilität [34]
Thermostabilität [34, 35]

Heute gilt das Interesse vornehmlich den Bildungsweisen der Oligomeren und ihrem Verhalten bei der Herstellung und Verarbeitung der faserbildenden Polymeren. So regten die bei Polyäthylenterephthalat während der Verarbeitungsprozesse (Spinnen, Texturieren, Färben) auftretenden Schwierigkeiten, die durch den Austritt vorwiegend des cyclischen Trimeren (5) aus der Faser verursacht werden,



auch in letzter Zeit praxisorientierte Untersuchungen an^[36, 37]. Diese werden wesentlich durch die Modellsubstanzen erleichtert. Neuerdings versucht man, den Oligomergehalt durch Extraktion des Polymergranulats vor dem Verspinnen zu senken, um Polyesterfäden mit verbesserten Eigenschaften für HT-(Hochtemperatur-)Färbungen zu gewinnen^[38].

Im Zuge der ständigen Entwicklung neuer homo- und copolymerer Synthesefasern bedarf es für deren analytische Untersuchung auch in Zukunft der Darstellung entsprechender Oligomere. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Versuchen, Oligomere aus Qiana Poly[4,4'-methylen-dicyclohexyl)dodecandiamid] (2) zu isolieren^[15].

Tabelle 2. Analytische Charakterisierung von Qiana-Oligomeren [15].

	lineares Pentameres			cyclisches Monomeres	
Mol.-Gew.	Ber. 2038 Gef. 2050			Substanz unlöslich	
Elementar-analyse	Ber.	C	H	C	H
		73.60	10.90	74.25	10.89
	Gef.	73.40	11.18	74.18	11.11
		N	O	N	O
	Ber.	6.87	8.63	6.92	7.92
	Gef.	7.23	8.30	6.92	7.77
R _F -Wert	0.96 [a]			0.83 [a]	
	0.0 [b]			0.94 [b]	
Fp	220 °C			> 350 °C (sublimierbar)	

[a] Laufmittel: 2-Butanol/Ameisensäure/Essigsäure/Wasser [22].
[b] Laufmittel: Tetrahydrofuran/Cyclohexan/Wasser [39].

4. Bestimmung der funktionellen Gruppen von Polyestern, Polyamiden und Polyacrylnitril

Die funktionellen Gruppen (—OH, —COOH, —SO₃H, —OSO₃H, —NH₂, —CN) der drei Faserpolymeren Polyester, Polyamid und Polyacrylnitril und der von ihnen abgeleiteten modifizierten Typen besitzen für ihre Verarbeitbarkeit und ihren Gebrauchswert große Bedeutung und spielen bei Schädigungen eine wesentliche Rolle. Die spezifische Bestimmung dieser Gruppen ist daher wichtig für die Beurteilung eines Polymeren und die Erfassung von Veränderungen durch äußere Einflüsse, wie Hydrolyse, Thermolyse, Thermooxidation und Bestrahlung.

4.1. Bestimmung von sauren Gruppen

4.1.1. Carboxyendgruppen von Polyestern

Die Ursache dafür, daß in jedem Polyäthylenterephthalat (PÄT, Polyester vom Terylene-Typ) neben den vom Syntheseweg her vorgegebenen Hydroxygruppen auch Carboxygruppen als Endgruppen auftreten, ist die thermische Spaltung der Polymerketten bei den zum Erreichen hoher Molekulargewichte erforderlichen Verweilzeiten und relativ hohen Polykondensationstemperaturen^[40–42]. Das resultierende Verhältnis von Hydroxy- zu Carboxygruppen gibt einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der chemischen Qualität des Polyesters^[43]. So besitzen Hydroxygruppen für die thermische Stabilität von Polyestern besondere Bedeutung^[44, 45], denn so lange freie Hydroxyendgruppen im geschmolzenen Polymeren vorhanden sind, können die bei Kettenspaltung neben Carboxygruppen entstehenden Vinylestergruppen unter Ausbildung einer neuen Polyesterbindung umgeestert werden^[44]. Auf Kosten einer Hydroxygruppe ist damit eine Carboxygruppe entstanden, der Durchschnittspolymerisationsgrad ist jedoch nicht gesunken. Bei der Hitzebehandlung von Fasern unterhalb des Schmelzpunktes zwischen 180 und 220 °C findet dagegen unter Verbrauch beider Arten von Endgruppen eine Molekulargewichtserhöhung statt^[33, 46, 47].

Der Carboxygruppengehalt ist ein wesentlicher Faktor für die Empfindlichkeit gegen Hydrolyse^[48], da diese Endgruppen hierbei katalytisch wirken^[46]. Ihre Zahl kann

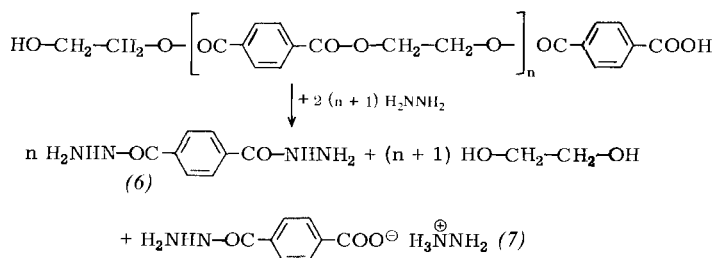
durch hydrolytische^[49] oder photolytische^[50, 51] Schädigung sowie Thermooxidation^[52, 53] erhöht werden.

Die Carboxyendgruppenbestimmung von PÄT besitzt also nicht nur Bedeutung für die Ermittlung des Zahlenmittels des Molekulargewichts, sondern dient auch der Aufklärung von Schädigungen des Polymeren durch Hydrolyse, Hitze und Licht. Angesichts dieser Tatsache erscheint es eigenartig, daß nach wie vor am häufigsten die acidimetrische Titration für die Carboxygruppenbestimmung von PÄT angewendet wird, wobei der Endpunkt unter Zusatz eines Indikators visuell^[54] oder photometrisch^[55], potentiometrisch^[56] oder konduktometrisch^[57] bestimmt wird – denn Titrationsmethoden sind nicht endgruppenspezifisch und können nur bis zu mittleren Molekulargewichten von 20000 einigermaßen zuverlässige Ergebnisse liefern. Oberhalb dieser Grenze wird das Verhältnis der in sehr geringer Konzentration vorliegenden Endgruppen zu oft nicht näher definierbaren, die Titration störenden Verunreinigungen immer ungünstiger. Dies ist ein Nachteil, der nicht durch höhere Polymereinwaagen und Verdünnung des Titrermittels ausgeglichen werden kann^[58].

Für aliphatische Polyester werden auch chemische Carboxyendgruppenbestimmungsmethoden beschrieben, die aber bei PÄT nicht angewendet wurden: Die Umsetzung der Carboxygruppen mit Diazomethan zu Methylestergruppen soll anhand einer Methoxygruppenanalyse eine Carboxygruppenbestimmung ermöglichen^[59]. Ferner lassen sich diese Gruppen mit Phenylisocyanat unter Pyridinkatalyse umsetzen. Die entstehenden Anilindendgruppen werden nach der Hydrolyse durch photometrische Anilinbestimmung ermittelt^[60].

4.1.1.1. Grundlagen der Carboxyendgruppenbestimmung durch Hydrazinolyse

Eine neue Möglichkeit der chemischen Carboxygruppenbestimmung bietet die Anwendung des von Akabori et al.^[61] entwickelten Prinzips der Bestimmung C-terminaler Aminosäuren in Proteinen durch Hydrazinolyse auf PÄT^[33]. Der leicht verlaufende, hydrazinolytische Abbau von PÄT wurde bisher für die verschiedensten Ziele ausgenutzt: Zur Abtrennung von PÄT aus Mischungen mit Wolle^[61], zur Untersuchung der schädigenden Wirkung von organischen Basen auf PÄT-Fasern^[62], zur Ermittlung des Vernetzungsgrads von gehärteten Polyesterharzen^[63] sowie zur Bestimmung des Methylestergruppen- und Diäthylenglykolgehalts in PÄT^[11, 43, 64]. Analytisch ungenutzt blieb jedoch bisher die Tatsache, daß die Reaktion von Hydrazin mit PÄT zu einer quantitativen Esterspaltung des Polymeren führt und dabei neben viel Terephthalsäuredihydrazid (6) aus C-terminalen Terephthalsäure-Einheiten Terephthalsäuremonohydrazid (7) als Hydrazinium-



salz freigesetzt wird. Diese Verbindung läßt sich durch Ionenaustausch aus dem Reaktionsgemisch abtrennen (Abb. 3) und photometrisch bestimmen.

Das Polyestermaterial wird mit der 250-fachen Menge eines Hydrazin/Dioxan/n-Butanol-Gemisches (15:70:15) fünf Stunden bei 70°C umgesetzt. Das Hydrazinolyat wird evaporiert und dann mit Wasser extrahiert. Die erhaltene Extraktionslösung wird diskontinuierlich an QAE-Sephadex-A-25-Ionenaustauscher adsorbiert, der anschließend mit Wasser ausgewaschen wird. Dann wird das adsorbierte Terephthalsäuremonohydrazid mit einem abgemessenen Elutionsvolumen 0.1 N Salzsäure desorbiert und im Absorptionsmaximum bei 240 nm photometriert. Der Carboxyendgruppengehalt wird anhand einer mit synthetisiertem Terephthalsäuremonohydrazid aufgestellten Eichkurve berechnet.

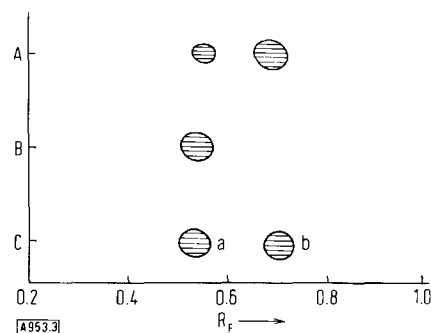


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramm eines Polyäthylenterephthalat-Hydrazinolyats. A = vor dem Ionenaustausch; B = nach dem Ionenaustausch; C = Vergleichssubstanzen (a: Terephthalsäuremonohydrazid (7), b: Terephthalsäuredihydrazid (6)). Kieselgel HF 254; Dioxan/Ammoniak (25-proz.)/Wasser (65:8:27).

Unter diesen Analysenbedingungen verläuft die Umsetzung von PÄT mit Hydrazin einheitlich und führt nicht zur Bildung sekundärer Hydrazide, die sich bei höherer Temperatur und zu geringem Reagensüberschuß bilden könnten^[65].

4.1.1.2. Anwendung der Hydrazinolyse

Für Polyäthylenterephthalat-Fasern wurden je nach Hersteller und Fasertyp Carboxyendgruppengehalte zwischen 20 und 59 mÄq/kg Faser bestimmt (Tabelle 3); diese Werte entsprechen neueren Literaturangaben^[45, 66].

Den Ergebnissen sind Werte gegenübergestellt, die mit einer colorimetrischen Indikator-Methode erhalten wurden. Das Prinzip dieser Methode nutzte Hensley^[67] für die Bestimmung von Säurespuren in Dimethylterephthalat. In Analogie dazu dient bei der Untersuchung von PÄT die Farbreaktion bei Zusatz des Indikators Bromphenolblau in seiner anionischen Form mit den Carboxygruppen zu deren quantitativer photometrischer Erfassung. Die Abnahme der Blaufärbung ist den in der Lösung vorhandenen Säureäquivalenten proportional.

Die Unzulänglichkeit dieser unspezifischen Methode zeigt sich beim Vergleich der Untersuchungsergebnisse (Tabelle 3) mit denen der Hydrazinolyse. Die teilweise starken Divergenzen sind darin begründet, daß die endgruppenspezifische Bildung des Terephthalsäuremonohydrazids (7) und sein Nachweis von ionischen Faseradditiven nicht gestört

Tabelle 3. Carboxyendgruppengehalt von Polyäthylenterephthalat-Handelsfasern.

Hersteller-Markennamen, Mattierungsgrad [a]	COOH [mÄq/kg]	
	Hydrazinolyse- Methode [b]	colorimetr. Indikator- Methode [c]
ICI-Terylene-W 11, gl	32	—
ICI-Terylene-W 16, hm	37	37
Enka-Diolen, gl	40	64
Enka-Diolen-FL, gl	59	56
Hoechst-Trevira-220, gl	20	20
Hoechst-Trevira-220, mt	22	34
Hoechst-Trevira-550, mt [d]	17	13
Hoechst-Trevira-560, mt [d]	21	16
Rhodiaceta-Tergal, hm	25	—
Rhodiaceta-Tergal, mt	26	35

[a] gl = glänzend, hm = halbmatt, mt = matt.

[b] Variationskoeffizient = 9,5%; Vertrauensbereich = $\pm 2,0$ mÄq/kg (bei 95% statistischer Sicherheit).

[c] Variationskoeffizient = 7,5%; Vertrauensbereich = $\pm 2,0$ mÄq/kg (bei 95% statistischer Sicherheit).

[d] Chemisch modifizierte Polyester-Hochschrumpffasern.

werden, während diese den Indikatorumschlag beeinflussen können. Ähnliche Abweichungen treten auch bei den Aminoendgruppenbestimmungen an Polyamidfasern durch Titration oder Dinitrophenylierung auf (Tabelle 7).

4.1.2. Carboxyendgruppen von Polyamiden

Die Carboxygruppen von Polyamiden sind mitbestimmend für die Nettoladung dieser Polymeren und beeinflussen daher nach *Zollinger*^[68] deren Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen. Sie werden vorwiegend durch Titration in Benzylalkohol nach *Waltz* und *Taylor*^[69] in vielen Varianten^[70] bestimmt. Der Endpunkt wird konduktometrisch, potentiometrisch oder visuell mit Farbindikatoren ermittelt. Bedingt durch die hohe Lösetemperatur von Polyamiden in Benzylalkohol (ca. 160°C) entstehen während des Analysenganges erhebliche Mengen an Benzoesäure. Diesen methodischen Fehler hat man durch sehr genau standardisierte Analysenbedingungen zu eliminieren versucht. Andere für die Carboxygruppenbestimmung beschriebene Lösungsmittel wie 2,2,2-Trifluoräthanol^[71, 72] und β -Phenyläthanol^[73] wurden nur selten angewendet.

Nach der Methode von *Pätzold*^[72] werden die in Trifluoräthanol gelösten Polyamide mit wäßriger Natronlauge konduktometrisch titriert. Ebenso wie die acidimetrische Titration in Phenol^[69] führt dabei die graphische Ermittlung des Äquivalenzpunktes nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Eindeutige, gut reproduzierbare Werte ergibt dagegen die rechnerische Auswertung, bei der die Regressionsgeraden für beide Kurvenäste der Titrationskurve ohne Berücksichtigung des Übergangsstücks ermittelt werden und der Schnittpunkt rechnerisch bestimmt wird.

In dieser Weise ergeben sich für einige Polyamid-Handelsfasern je nach Hersteller und Verwendungszweck Carboxygruppengehalte von 50 bis 68 mÄq/kg (Tabelle 7).

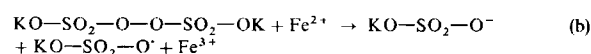
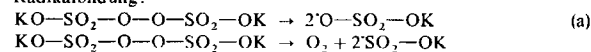
Die titrimetrische Bestimmung der Carboxyendgruppen ist aus Mangel an geeigneten Polyamidlösungsmitteln problematischer als die der Aminoendgruppen. Trotzdem wird in der Literatur nur über ein Verfahren zur spezifischen chemischen Carboxyendgruppenbestimmung berichtet. *Staudinger* und *Schnell*^[74] verestern die Carboxygruppen

mit ätherischer Diazomethanlösung in heterogener Phase und ermitteln den Methoxygehalt nach *Zeisel*. Diese Methode wurde auch in neuerer Zeit wieder angewendet^[75]. Wie jedoch *Smith*^[76] zeigte, bleiben selbst nach siebentägiger Umsetzung 25% der Carboxygruppen unverestert. Auch durch die Reaktion im System Calciumchlorid/Methanol/Acetanhydrid in homogener Phase, in Anlehnung an eine Vorschrift von *Blackburn* und *Phillips*^[77] für die Methylveresterung von Wolle, wird nur eine 58-proz. Umsetzung der Carboxygruppen erreicht^[32].

4.1.3. Säuregruppen von Polyacrylnitril

Bei den in Polyacrylnitrilfasern vorliegenden sauren Gruppen kann es sich um stark saure Sulfo- oder Sulfatgruppen und um schwach saure Carboxygruppen handeln; dabei machen die Sulfogruppen etwa 80% des Gesamtgehalts stark saurer Gruppen aus^[78]. Sie gelangen entweder durch den Katalysator als Endgruppen in das Polymere^[79] (Reaktionen (a)–(d)) oder mit Comonomeren (Abb. 4), die in das Polyacrylnitril einpolymerisiert^[80] oder auf das fertige Polymere aufgepfropft werden^[81]. Carboxygruppen können auch durch Verseifen von Nitril- und anderen Gruppen bei der Polymerisation^[83, 84] oder der Verarbeitung^[85] entstehen.

Radikalbildung:



Initiierung:

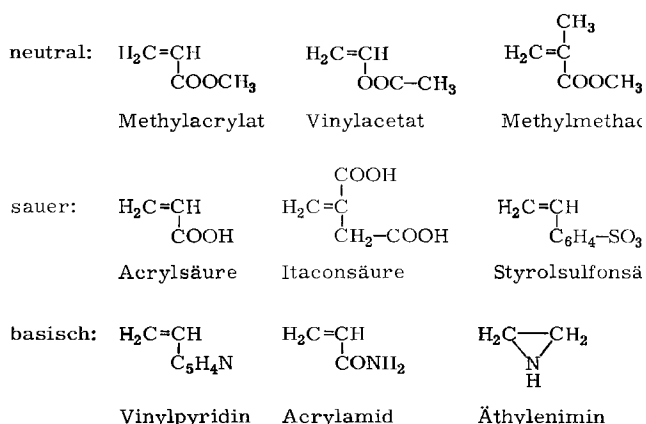
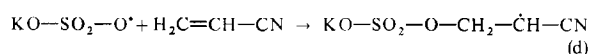
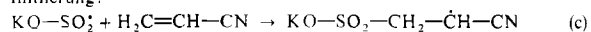


Abb. 4. Typische Comonomere für die Darstellung von Polyacrylnitrilfasern [80, 82].

Beckmann und *Glenz*^[86] führten als erste quantitative Bestimmungen von sauren Gruppen in Acrylnitrilpolymeren durch Titration aus. *Kirby* und *Baldwin*^[83] zeigten später, daß die gefundenen Werte zu niedrig liegen. Diese Autoren entwickelten ein Verfahren, mit dem durch potentiometrische Titration die stark sauren und schwach sauren Gruppen getrennt bestimmt werden können. Da jedoch viele

der sauren Gruppen im Polymeren als Salze vorliegen, muß vor der Titration ein Ionenaustausch durchgeführt werden.

Ferner lassen sich die Sulfonat- und Sulfatgruppen IR-spektroskopisch bestimmen^[87]; die Methode erfordert jedoch eine diffizile Eichung mit radioaktivem Natrium.

Hilden^[88–90] beschreibt eine einfache Bestimmung der sauren Gruppen von Polyacrylnitril durch Anfärbung des Polymeren mit Methylenblau [C.I. 52015], einem basischen Farbstoff, der bereits früher zur Untersuchung von Faserschädigungen an Polyacrylnitril benutzt worden ist^[91]. Die Fasern werden in heterogener Phase bei verschiedenen pH-Werten gefärbt, um im Säuren eine selektive Farbstoffbindung an die stark sauren Gruppen und im Neutralbereich an die stark sauren und schwach sauren Gruppen zu erreichen; die Menge der letzteren läßt sich dann durch Differenzbildung errechnen. Tabelle 4 zeigt die so erhaltenen Ergebnisse für eine Reihe von Polyacrylnitril-Handelsfasern.

Tabelle 4. Bestimmung von Säuregruppen in Polyacrylnitril-Handelsfasern durch Anfärbung mit Methylenblau [88].

Hersteller-Markenname	Säuregruppen [mÄq/kg]	
	stark sauer [a]	stark sauer + schwach sauer [b]
Bayer-Dralon	57	63
Bayer-Dralon-bifilar	53	59
DuPont-Orlon 42	67	74
DuPont-Orlon 74	1	2
DuPont-Orlon 75	69	76
DuPont-Orlon 75 B	67	75
Phrix-Redon F	58	62

[a] Färbung bei pH = 1.6.

[b] Färbung bei pH = 6.5.

Abgesehen davon, daß die heterogene Umsetzung für eine quantitative Farbstoffsättigung der funktionellen Gruppen problematisch ist^[92], da deren Zugänglichkeit von der Temperatur, der Faserfeinstruktur^[86, 93] und der Ionenverteilung^[92] abhängt, ist eine Bestimmung der schwach sauren Gruppen noch aus anderen Gründen schwierig: Während die Farbstoffbindung zu den stark sauren Gruppen partiell kovalenten Charakter hat^[94], dissoziieren die von den schwach sauren Gruppen gebundenen Farbstoffmoleküle während des Extraktionsvorganges zur Entfernung nicht gebundenen Farbstoffs teilweise wieder ab. So entsprechen denn auch die Werte für die stark sauren Gruppen anderen Literaturangaben^[83], während die für die schwach sauren Gruppen erheblich niedriger liegen.

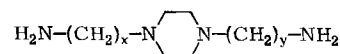
4.2. Bestimmung der basischen Endgruppen von Polyamiden

Für die Polyamidanalytik hat die Bestimmung der basischen Gruppen, die im allgemeinen vereinfachend als Aminogruppen angegeben werden, größere Bedeutung als die der Carboxygruppen, denn der Gehalt an basischen Gruppen bestimmt die Anfärbbarkeit mit Reaktiv-, Säure- und 2:1-Metallkomplexfarbstoffen^[93, 95, 96] und ist zudem wichtig für das Erkennen von Faserschädigungen durch Säure^[97], Hitze^[98] oder Licht^[99]. In der Praxis werden

die basischen Endgruppen überwiegend durch potentiometrische oder konduktometrische Titration oder Titration unter Zusatz von Farbindikatoren ermittelt^[100]. Für diese Analysenmethoden gilt analog das für die titrimetrische Carboxygruppenbestimmung von Polyestern Gesagte: Sie sind unspezifisch und erlauben daher keine Differenzierung zwischen basischen Endgruppen und anderen basischen Gruppen (Gesamtbasizität).

Trotz der zunehmenden Bedeutung der Analytik basischer Endgruppen insbesondere für neuentwickelte endgruppenmodifizierte oder copolymerisierte Polyamid-Spezialtypen (Abb. 5)^[101–103] finden sich bisher nur wenige chemische Bestimmungsmethoden in der Literatur.

anionisch tief färbbar (deep dyeable)
z. B. *N,N'*-Bis(ω-aminoalkyl)piperazin

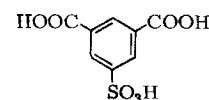


Oligoamine
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_k-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_l]_z-\text{NH}_2$

anionisch schwach färbbar (light dyeable)
z. B. γ-Butyrolacton



basisch färbbar (basic, non oder cross dyeable)
z. B. 5-Sulfoisophthalsäure



5,5'-Diamino-2,2'-äthylendibenzolsulfonsäure

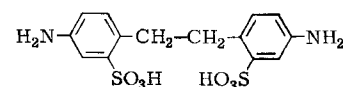


Abb. 5. Modifizierungskomponenten zur Herstellung von Polyamidfasern mit veränderter Anfärbbarkeit [101–103].

Ein qualitatives Verfahren beruht auf der Ninhydrinreaktion^[104]. Richter et al.^[105] entwickelten als quantitative Methode, die sich insbesondere für die Bestimmung geringer Gehalte an primären Aminoendgruppen eignen soll, die Umsetzung mit Succindialdehyd zu Pyrrolylendgruppen, die dann durch Ehrlich-Reaktion colorimetrisch bestimmt werden. Am häufigsten wird 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol (DNFB) für die chemische Aminoendgruppenbestimmung angewendet.

4.2.1. Grundlagen der Dinitrophenylierung von Polyamiden

Bereits 1953 dinitrophenylierten einer von uns und Rathgeber^[98] Polyamid 6 (Abb. 6) und Polyamid 6.6 entsprechend einer Vorschrift aus der Wollanalytik^[106].

Bei dieser Methode konnten jedoch strukturabhängige Fehler nachgewiesen werden^[107, 108]. Da nämlich in hete-

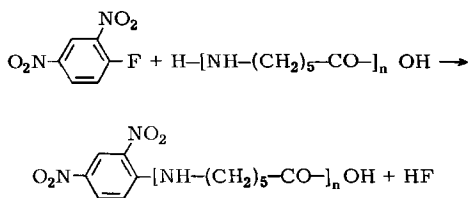


Abb. 6. Umsetzung von Polyamid 6 mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol (DNFB).

rogener Phase die Reagensdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, beeinflussen Feinstrukturparameter wie der Orientierungsgrad der Fasern die Zugänglichkeit und Umsetzung der Aminogruppen (Abb. 7).

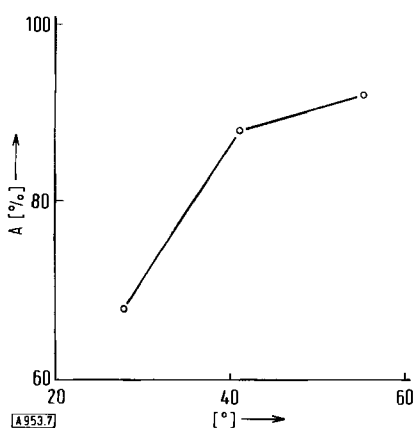


Abb. 7. Anteil A mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol dinitrophenylierbarer Aminogruppen in unterschiedlich orientierten Polyamid-6-Fasern. Abszisse: azimutale Halbwertsbreite des Reflexes 020 als Maß für den Orientierungsgrad der Fasern.

Nach Garmon und Gibson^[109] wird daher die Dinitrophenylierung in homogener Phase mit einem sehr großen Reagensüberschuß durchgeführt, wodurch die photometrische Bestimmung der dinitrophenylierten Endgruppen ungenau wird. Außerdem berücksichtigen diese Autoren nicht, daß bei Polyamid-Handelsfasern Gesamtbasisität und Aminogruppengehalt divergieren können. Basisch reagierende Faseradditive können sich mit DNFB umsetzen, was bei dem Verfahren vernachlässigt werden muß, das zudem keine Differenzierung zwischen verschiedenen dinitrophenylierbaren Gruppen wie primären und sekundären Amino- sowie Amidgruppen zuläßt.

Die Dinitrophenylierung in homogener Phase im System 2,2,2-Trifluoräthanol/Natriumhydrogencarbonat/Wasser^[32, 110] beseitigt diese Schwierigkeiten und ermöglicht zudem die Unterscheidung zwischen den genannten basischen Endgruppen.

Das Polyamid wird in einer 1,7-proz. trifluoräthanolischen DNFB-Lösung gelöst (Polyamid-Konz.: 1%) und 5-proz. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzugefügt (6%). Nach 14 Stunden wird das DNP-Polyamid (DNP = 2,4-Dinitrophenyl-) mit der 10-fachen Menge Wasser bei pH = 3 ausgefällt, von anhaftendem Reagens durch Essigesterextraktion befreit und getrocknet. Anschließend wird das DNP-Polyamid in Trifluoräthanol gelöst und im Absorptionsmaximum bei 350 nm photometriert. Der

Aminoendgruppengehalt wird anhand einer Eichkurve ermittelt, die mit DNP-Oligomeren aus der Polyamid-6- und Polyamid-6.6-Reihe aufgestellt wird, für die die Strukturabhängigkeit des Chromophors nachgewiesen ist.

Eine durch DNFB katalysierte Kondensationsreaktion der Amino- und Carboxygruppen, wie sie Heikens et al.^[111] an ε-Aminocapronsäure in hydrogencarbonatalkalischem Äthanol-Wasser-Gemisch beobachteten, findet unter den obigen Analysenbedingungen bei dieser Modellschubstanz nur in sehr geringem Ausmaß statt (Gehalt an DNP-ε-Aminocaproyl-ε-aminocapronsäure ≤ 5 Mol-%). Dies dürfte auf den hohen Reagensüberschuß zurückzuführen sein.

Tabelle 5. Aktivierungsparameter, bestimmt nach der Eyringschen Theorie des aktivierten Komplexes, für die Dinitrophenylierung von ε-Aminocapronsäure und Polyamid 6 bei 30 °C.

	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal grad ⁻¹ mol ⁻¹]
ε-Aminocapronsäure	15.0	22.6	-23.9
Polyamid 6	16.7	23.1	-20.2

Da außerdem für ε-Aminocapronsäure ebenso wie für das Polymere übereinstimmende Aktivierungsparameter der Dinitrophenylierung bestimmt wurden (Tabelle 5) und damit das „Prinzip der gleichen Reaktivität“^[112, 113] erfüllt ist, kann auch für das Polymere eine Kondensationsreaktion ausgeschlossen werden. Demgemäß werden der Dinitrophenylierung des Polyamids keine Aminogruppen durch Nebenreaktionen entzogen. Bei der Isolierung des DNP-Polyamids tritt keine Molekulargewichtsfractionierung auf, wie die Korrelation der erhaltenen Werte mit denen der Potentiometrie^[69] im Molekulargewichtsbereich 6000 bis 18000 zeigt (Tabelle 6). Unter Einhaltung der Analysenbedingungen verläuft die Dinitrophenylierung quantitativ, wie Differenzanalysen nach der Methode von Richter et al.^[105] beweisen.

Tabelle 6. Bestimmung der basischen Gruppen von Polyamid 6 (ohne Reglerzusätze)[a] durch Potentiometrie [69] und Dinitrophenylierung.

\bar{M}_n	Basische Gruppen [mÄq/kg]	
	Potentiometrie	DNP-Methode
17 500	58	54
14 000	72	67
12 200	82	77
9 000	110	101
6 300	160	147

[a] Das Material wurde freundlicherweise von der BASF, Ludwigshafen, für uns hergestellt und charakterisiert.

4.2.2. Anwendung der Dinitrophenylierung

4.2.2.1. Bestimmung primärer Aminogruppen

An Handelsfasern vom Polyamid-6- und Polyamid-6.6-Typ wurden je nach Hersteller und Verwendungszweck Aminogruppengehalte zwischen 25 und 65 mÄq/kg Faser ermittelt (Tabelle 7).

Für unverzweigtes Polycaprolactam ist eine Endgruppenäquivalenz der freien sowie acylierten Aminogruppen zu den Carboxygruppen nachgewiesen worden^[115]. Dieser

Tabelle 7. Endgruppengehalt und Molekulargewicht (\bar{M}_n) von Polyamid-Handelsfasern.

Hersteller-Markennamen	$[\eta]$ [114] [dl/g]	Basische Gruppen [mÄq/kg]		R—CO—NH [mÄq/kg] [a]	COOH [mÄq/kg] Konduktometrie [72]	\bar{M}_n
		DNP-Methode	Potentiometrie [69]			
Enka-Perlon	1.05	49	70	6	53	18 500
Bayer-Perlon	1.07	25	23	26	50	19 800
Phrix-Perlon	0.92	40	51	18	53	18 000
Emsor-Werke-Grilon	1.09	36	42	17	57	18 200
Rhodiaceta-Nylon	1.07	45	46	26	54	16 000
Monsanto-Nylon		65 (prim.) ≥ 3 (sek.)	nicht titrierbar	11	68	13 500

Reproduzierbarkeit der angewendeten Methoden		
Methode	Variationskoeffizient [%]	Vertrauensbereich (bei 95% statistischer Sicherheit) [mÄq/kg]
DNP-Methode	2.7	± 0.9
Acetylbestimmung	15.4	± 4.8
Konduktometrie	4.0	± 2.7

[a] R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅.

Befund wird durch die vollständige Endgruppenanalyse der Polyamid-6-Fasern (Tabelle 7) bestätigt, allerdings nur, wenn man den Gesamtamingruppengehalt mit den Werten der Dinitrophenylierung berechnet und ihn dem konduktometrisch ermittelten Carboxygruppengehalt gegenüberstellt. Die alkalimetrische Titration ergibt aufgrund ihrer Unspezifität meist zu hohe Amingruppengehalte. Daraus folgt zugleich die Erklärung dafür, daß die mit der Dinitrophenylierung berechneten Zahlenmittel der Molekulargewichte höher als die in der Literatur angeführten Werte^[116] oder an deren oberer Grenze^[117] liegen, da diese ausschließlich mit titrimetrischen Methoden bestimmt wurden.

Für die vollständige Endgruppenanalyse müssen auch die acylierten Amingruppen bestimmt werden. Die Acylreste rühren von monofunktionellen Carbonsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure) her, die als Molekulargewichtsstabilisatoren den Polymerisationsansätzen von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 zugesetzt werden. Aufgrund dieser Reglersubstanzen ist bei technischem Polyamid keine Äquivalenz der freien Endgruppen zu erwarten.

In der Literatur wird eine Methode zur Bestimmung der Acetylreste beschrieben^[118,119], bei der die durch Phosphorsäure freigesetzte Essigsäure mit Xylol azeotrop abdestilliert und dann titriert wird. Einfacher ist der folgende Analysengang^[120]: Das Polyamid wird mit 50-proz. Schwefelsäure aufgeschlossen, die organischen Säuren werden mit Wasserdampf übergetrieben und anschließend potentiometrisch titriert. Der pK-Wert gibt einen Hinweis auf die vorliegende Säure.

Zwar ist der Variationskoeffizient dieser Methode ziemlich hoch (Tabelle 7), doch erscheint die Behauptung von Dinse und Praeger^[118] nicht gerechtfertigt, daß Acetylbestimmungen von Polyamiden mikro- oder halbmikroanalytisch unmöglich seien.

4.2.2.2. Bestimmung sekundärer Amingruppen und Nachweis von Amidgruppen

McIntire et al.^[120] beschrieben 1953 die Möglichkeit, durch Dinitrophenylierung zwischen primären und sekundären

Aminen zu differenzieren, da das Absorptionsmaximum von 350 nm beim primären DNP-Amin nach 390 nm beim sekundären DNP-Amin verschoben ist (Abb. 8).

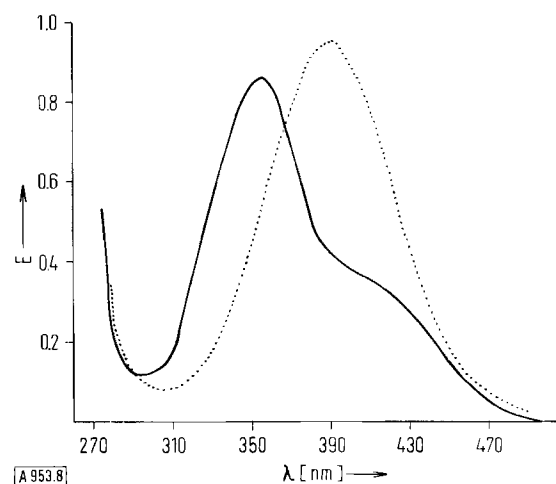


Abb. 8. Spektren von Dinitrophenyl-n-propylamin (—) und Dinitrophenyl-di-n-propylamin (····) in 2,2,2-Trifluoräthanol ($\epsilon = 5.1 \times 10^{-5}$ mol/l).

Die Spektren einer großen Anzahl von dinitrophenylierten primären und sekundären Aminen zeigen, daß der Chromophor bei einer Kettenlänge von $n > 1$ des Alkylrestes $H-[CH_2-]_n$ unabhängig von der Struktur des restlichen Moleküls absorbiert.

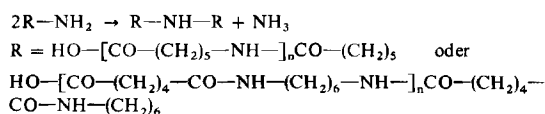
Aus dem Extinktionsverhältnis E^{350}/E^{390} eines dinitrophenylierten Polyamids kann deswegen auf das Vorhandensein sekundärer Amingruppen geschlossen werden. Das Spektralverhalten wird mit einer Zweikomponentenanalyse, die aufgrund von Messungen an DNP-Monoalkyl- und -Dialkylaminen entwickelt wurde, für die quantitative Bestimmung primärer und sekundärer Amingruppen im Polymeren ausgewertet.

$$c_1 = (7.49 \times E^{350} - 3.62 \times E^{390}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c_2 = (7.21 \times E^{390} - 3.41 \times E^{350}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

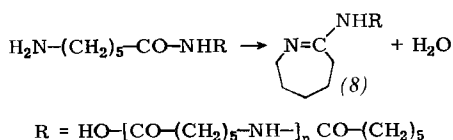
c_1, c_2 = Konzentration prim. bzw. sek. Amingruppen
 E^{350}, E^{390} = Extinktion bei 350 bzw. 390 nm

Neben vielen anderen Produkten, die sich durch Hitzeeinwirkung besonders in Gegenwart von Sauerstoff in aliphatischen Polyamiden bilden, wird auch eine Reihe von primären und sekundären Aminen, Aminosäuren und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen beschrieben, die aufgrund ihrer Struktur mit DNFB reagieren müßten^[121–123]. Da diese Substanzen jedoch bisher für ihren Nachweis erst durch Hydrolyse freigesetzt und isoliert werden mußten, verringert sich die Zahl der bekannten, während des Hitzeabbaus im Polymeren neu entstehenden und dort dinitrophenylierbaren Gruppierungen auf einige wenige. *Kamerbeek et al.*^[124] wiesen nach, daß im Fall von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 bei hohen Temperaturen zwei Amionoendgruppen unter Ammoniakabspaltung miteinander reagieren, wobei unter Kettenverdoppelung eine sekundäre Aminogruppe entsteht.



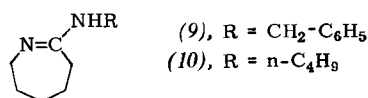
In NMR-spektroskopischen Untersuchungen über die Gelierung von Polyamid 6 und Polyamid 6.6 wurden kürzlich sekundäre und auch tertiäre Aminogruppen im Polymeren selbst nachgewiesen^[125].

Bei Polyamid 6 kommen weiterhin die von *Schlack*^[126] postulierten semicyclischen Amidine vom Typ (8) in Frage, die allerdings bislang nicht direkt nachgewiesen wurden.



Für Polyamid 6.6 ist eine Reaktion zwischen den von *Wiloth*^[127] angegebenen Schiffchen Basen des Cyclopentanons und DNFB in Betracht zu ziehen, ferner ist eine Dinitrophenylierung der von *Goodman*^[128] nachgewiesenen Pyridine möglich. Alle diese basischen Gruppen werden bei der titrimetrischen Bestimmung miterfaßt und im allgemeinen vereinfachend – trotz unterschiedlicher pK-Werte – als Aminogruppen angegeben.

Als Modellsubstanzen für die Untersuchung semicyclischer Amidinogruppen in hitzegeschädigtem Polyamid 6 können 2-Benzylamino-1-aza-1-cyclohepten (9) und 2-Butylamino-1-aza-1-cyclohepten (10) gelten^[129].



Die Dinitrophenylierungsversuche an diesen Verbindungen^[*] zeigen, daß sowohl der exo- als auch der endocycli-

sche Amidinstickstoff mit DNFB reagiert, daß die Reaktion aber nicht einheitlich abläuft^[129a].

Ein Vergleich des Spektrums von peramidiniertem und dinitrophenyliertem Polyamid 6 mit dem eines thermolysierten (30 h bei 185–195°C unter Sauerstoffausschluß), das anschließend desaminiert^[130] und danach dinitrophenyliert wurde, zeigt nahezu Übereinstimmung im spektralen Verhalten (Abb. 8, Kurven b bzw. c). Ähnlich wie bei Anwesenheit sekundärer dinitrophenylierter Aminogruppen ist eine Veränderung des Absorptionsverhältnisses E^{350}/E^{390} gegenüber unbehandeltem Polyamid 6, das nur primäre Aminogruppen enthält, erkennbar (Abb. 9, Kurve a).

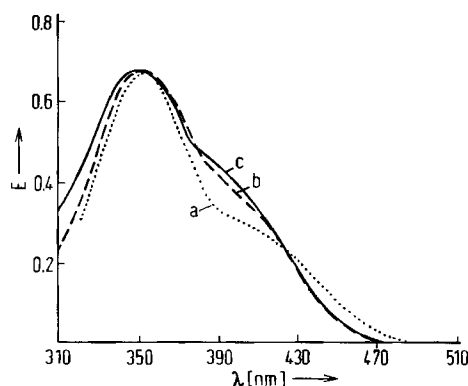


Abb. 9. Spektren von a) dinitrophenyliertem Polyamid 6 ($c=0.065\%$), b) peramidiniertem und dinitrophenyliertem Polyamid 6 ($c=0.60\%$) und c) thermolysiertem, desaminiertem und dinitrophenyliertem Polyamid 6 ($c=1.1\%$) in 2,2,2-Trifluoräthanol.

Diese Tatsache kann als erster direkter Hinweis dafür gelten, daß die nicht desaminierbaren, durch Hitzeeinwirkung in Polyamid 6 neu entstandenen basischen Gruppen Amidinogruppierungen sind. Die Spektren von ebenso behandelten Polyamid-6.6-Proben deuten darauf hin, daß sich auch hier durch Thermolyse Amidine bilden. Versuche von *Schlack* und *Rieker*^[131], die Existenz dieser Gruppen in peramidiniertem Polycaprolactam durch Abspaltung des Amidinheterocyclus und seine Isolierung zu beweisen, waren nur bei niedermolekularen Modellsubstanzen erfolgreich. Dagegen gelang ihr dünn-schichtchromatographischer Nachweis^[132] und ihre indirekte titrimetrische Bestimmung^[133] in kationisch polymerisiertem Polyamid 6.

4.3. Bestimmung der Hydroxyendgruppen von Polyestern

Eine chemisch-analytische Ermittlung der Hydroxyendgruppen bedingt primär deren Umsetzung mit einer reaktionsfähigen Verbindung. Wegen des geringen Gehalts dieser Gruppen in faserbildenden Polyestern^[45] erscheint die Berechnung durch Messung des überschüssigen Reagens nach Art einer Rücktitration, wie sie von einigen Autoren vorgeschlagen wird^[134–140], von vornherein problematisch^[141]. Direkte Methoden gründen sich auf die Bestimmung der in polymeranaloger Reaktion in das Polymere eingeführten Gruppen (Carboxy-^[142], Halogenacyl-^[143–148], N-Phenylcarbamoyl-^[136, 149, 150], Ben-

[*] Vergleichssubstanzen wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Herlinger, Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

zoyl.^[151], Sulfosalicyl-Gruppen^[152]). Derartige Analysen erfordern aber eine zusätzliche Ermittlung des ursprünglichen Carboxygruppengehalts – was auch für die mehrfach beschriebenen Bestimmungen durch Austausch der aktiven Wasserstoffatome gegen Isotope gilt^[153] – oder eine mehrfache quantitative Umsetzung des Polymeren.

Die Umsetzung mit Phenylisocyanat wurde zuerst von Griehl und Neue zur Hydroxygruppenbestimmung von PÄT ausgenutzt^[143]. Diese Autoren und auch Batzer und Mangold^[154] sowie Gaylord und Rosenbaum^[155], die PÄT mit Hexamethylen-diisocyanat umsetzen, bestimmen den Hydroxygruppengehalt anhand einer Stickstoffanalyse des erhaltenen Polyesterurethans, was wegen der sehr geringen Stickstoffgehalte nicht zu befriedigenden Ergebnissen führen kann. Die Arbeiten von Kern^[149] und Hendrix^[56] verbesserten die Genauigkeit der Phenylisocyanat-Methode, doch muß ein komplizierter Analysengang durchgeführt werden: Vom gebildeten Polyesterurethan wird hydrolytisch Anilin abgespalten, das diazotiert, mit 1-Naphthyl-äthylendiamin oder 2-Naphthol gekuppelt und colorimetriert wird.

Die Verwendung eines farbigen Isocyanats vereinfacht die Bestimmung der Hydroxyendgruppen dagegen entscheidend^[133].

4.3.1. Grundlagen der Hydroxyendgruppenbestimmung mit 4-Nitro-1-naphthylisocyanat

Durch die Reaktion von PÄT mit 4-Nitro-1-naphthylisocyanat (NNI) entsteht ein gelbes *N*-(4-Nitro-1-naphthyl)-urethan des Polymeren, dessen Chromophor unabhängig von der Struktur des restlichen Moleküls absorbiert, wie an *N*-(4-Nitro-1-naphthyl)urethanen von Äthylenterephthalat-Oligomeren nachgewiesen wurde (Abb. 10).

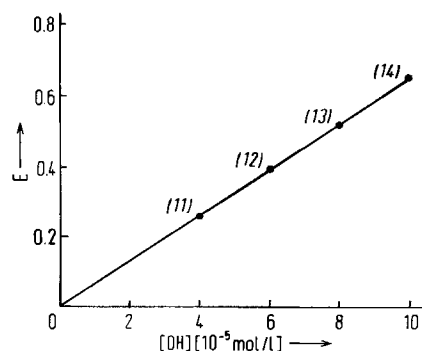
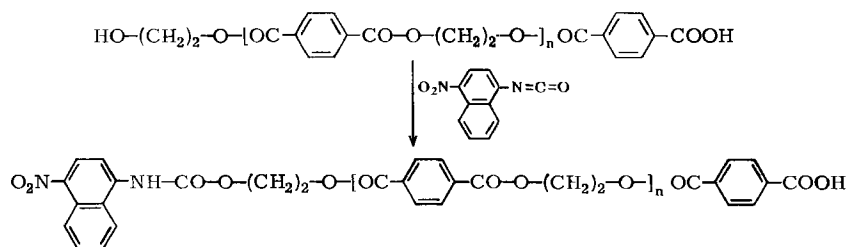
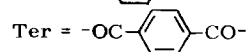
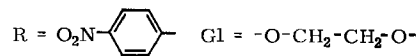
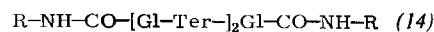
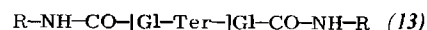
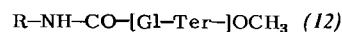
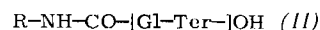


Abb. 10. Eichgerade zur Ermittlung der Hydroxyendgruppenkonzentration aus der molaren Extinktion (bei 375 nm) des mit 4-Nitro-1-naphthylisocyanat (NNI) umgesetzten PÄT. Die Eichgerade wurde mit den *N*-(4-Nitro-1-naphthyl)urethanen (11)–(14) von Äthylenterephthalat-Oligomeren aufgestellt.

Das Polyestermaterial wird in Nitrobenzol gelöst und dann soviel NNI in Nitrobenzol zugefügt, daß die Lösung 1-proz. an Polyester und 1.8-proz. an NNI ist. Nach fünf Stunden bei 130°C wird das entstandene *N*-(4-Nitro-1-naphthyl)-urethan des Polymeren in der zehnfachen Menge Äther ausgefällt, noch zweimal aus Nitrobenzol in Äther umgefällt und schließlich mit Äther extrahiert. Das Polyesterurethan



wird in Phenol/*o*-Dichlorbenzol (3:2) gelöst und bei 375 nm photometriert. Der Hydroxygruppengehalt wird anhand einer Eichkurve berechnet, die mit *N*-(4-Nitro-1-naphthyl)-urethanen der Äthylenterephthalat-Reihe aufgestellt wurde. Somit werden die Hydroxyendgruppen mit Hilfe einer einzigen chemischen Umsetzung des Polymeren bestimmt. Diese ergibt nur in geringem Umfang Nebenprodukte des Reagens, die zudem durch Umfällen ohne Schwierigkeiten entfernt werden können. Eine Umsetzung von Carboxygruppen des Polymeren mit dem Isocyanat findet, wie Untersuchungen an Oligomeren zeigen, unter den Reaktionsbedingungen, wenn überhaupt, in einem zu vernachlässigenden Ausmaß statt^[56].

Tabelle 8 zeigt einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der NNI-Methode und denen des Verfahrens von Conix^[142], das eine zweimalige Ermittlung des Carboxygruppengehalts vor und nach der Umsetzung der Hydroxygruppen mit Succinanhydrid erfordert und einen großen Vertrauensbereich besitzt^[139].

4.3.2. Anwendung der Hydroxyendgruppenbestimmung mit 4-Nitro-1-naphthylisocyanat

Die mit der NNI-Methode für PÄT-Homopolyester bestimmten Hydroxygruppengehalte liegen je nach Hersteller und Verwendungszweck zwischen 35 und 79 mÄq/kg (Tabelle 9).

Aus diesen Werten errechnen sich zusammen mit den Ergebnissen der Hydrazinolyse-Methode für die untersuchten

Tabelle 8. Bestimmung der Hydroxyendgruppen von PÄT-Handelsfasern durch Umsetzung mit Succin-anhydrid [142] und 4-Nitro-1-naphthylisocyanat (NNI).

Hersteller-Markennamen, Mattierungsgrad [a]	OH [mÄq/kg]	
	mit Succin- anhydrid [b]	mit NNI [c]
Hoechst-Trevira-220, mt	55	54
Enka-Diolen-FL, gl	66	60
ICI-Terylene-W 16, hm	73	79
Rhodiaceta-Tergal, mt	51	57

[a] gl = glänzend, hm = halbmatt, mt = matt.

[b] Anfangs-Carboxygruppengehalt: Siehe Tabelle 3.

[c] Variationskoeffizient = 2,4%; Vertrauensbereich = ± 2,2 mÄq/kg (bei 95% statistischer Sicherheit).

sollte in eine komplette Endgruppenanalyse auch die Prüfung auf Methylestergruppen einbezogen werden, da diese eine Störung der Polykondensation bewirken können und somit ihr Gehalt im PÄT Rückschlüsse auf den Verlauf des Herstellungsprozesses zuließe.

Die erhaltenen Molekulargewichte liegen für die PÄT-Homopolyesterfasern vom Normaltyp zwischen 23000 und 28000 und entsprechen Angaben in neueren Publikationen^[40, 45, 66, 158]. Für die beiden pillingresistenten PÄT-Fasertypen wurden niedrige Molekulargewichte (ca. 17000) gefunden, die auch für diese Fasereigenschaft verantwortlich sein dürften^[40, 66, 159].

Tabelle 9. Endgruppengehalt und Molekulargewicht (\bar{M}_n) von PÄT-Handelsfasern.

Hersteller-Markennamen, Mattierungsgrad [a]	$[\eta]$ [156] [dl/g]	COOH [mÄq/kg] Hydrazinolyse	OH [mÄq/kg] NNI-Methode	$\frac{[\text{OH}]}{[\text{COOH}]}$	\bar{M}_n
Hoechst-Trevira-220, mt	0.47	22	54	2.5	26 300
Hoechst-Trevira-220, gl	0.44	20	52	2.6	27 800
Enka-Diolen, gl	0.47	40	35	0.9	26 700
Enka-Diolen-FL, gl	0.38	59	60	1.0	16 800
ICI-Terylene-W 11, gl	0.44	32	44	1.4	26 300
ICI-Terylene-W 16, hm	0.37	37	79	2.1	17 200
Rhodiaceta-Tergal, mt	0.47	26	57	2.2	24 100
Rhodiaceta-Tergal, hm	0.45	25	63	2.5	22 700

[a] gl = glänzend, hm = halbmatt, mt = matt.

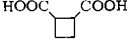
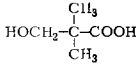
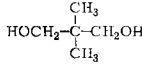

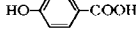
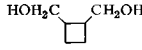
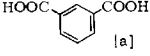
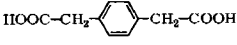
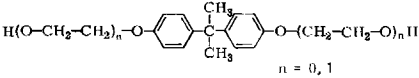
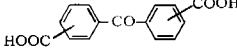
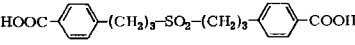
Fasern bemerkenswert differierende Verhältniszahlen von Hydroxy- zu Carboxygruppen, Werte, die eine bedeutende Rolle für das thermische Verhalten der Polyester spielen können^[44, 45]. Die Molekulargewichte \bar{M}_n (Zahlenmittel) wurden mit den Ergebnissen der für beide Endgruppen entwickelten Bestimmungsmethoden berechnet, ohne Berücksichtigung der möglicherweise in sehr geringer Konzentration in PÄT vorhandenen Methylesterendgruppen^[157]. Wie Zimmermann und Becker^[43] jedoch zeigen,

5. Bestimmung von Comonomeren in Polyestern und Polyacrylnitril

5.1. Untersuchung von chemisch modifizierten Polyestern

In der Praxis kann die schwierige Anfärbbarkeit und die Pillanfälligkeit von Polyesterfasern problematisch sein. Zur Umgehung dieser Schwierigkeiten wurde der Homopolyester aus Terephthalsäure und Äthylenglykol durch Copoly-

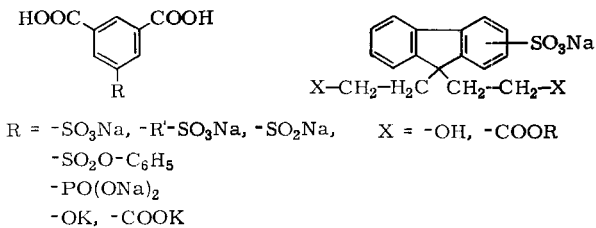
Tabelle 10. Modifizierungskomponenten für PÄT, die das Ziehvermögen für Dispersionsfarbstoffe verbessern [66].

Dicarbonsäuren	Hydroxy-carbonsäuren	Diole und monofunktielle Polyalkylenoxide
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ $n = 3, 4, 6, 7, 8, 10$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ $n = 3, 4, 5$
		
		
 [a]	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ $n = 2, 3$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$
		 $n = 0, 1$
		$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ $\bar{n} \approx 10 \dots 150$
		$\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ $\bar{n} \approx 10 \dots 150$

[a] Substitutionsprodukte eignen sich ebenfalls.

merisation einer dritten Komponente einer Vielzahl chemischer Modifizierungen unterworfen^[40, 66]. Dadurch kann die Färbbarkeit mit Dispersionsfarbstoffen verbessert (Tabelle 10) oder das Färben mit basischen Farbstoffen ermöglicht werden (Abb. 11). Das Problem der Modifizierung von PÄT für die Färbung mit anionischen Farbstoffen ist dagegen wegen der thermischen Empfindlichkeit der dazu benötigten, basischen Stickstoff enthaltenden Modifizierungskomponenten bisher noch nicht technisch und wirtschaftlich befriedigend gelöst.

1) Einbau der Cokomponente bei der Polymerherstellung



- 2) Inkorporieren von anionenaktiven Substanzen vor oder während des Spinnprozesses
 3) Nachbehandlung von Fäden und Fasern mit SO_3 , SO_2Cl_2 und $ClSO_3H$

Abb. 11. Modifizierung von PÄT, um die Färbbarkeit mit kationischen Farbstoffen zu ermöglichen [66].

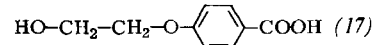
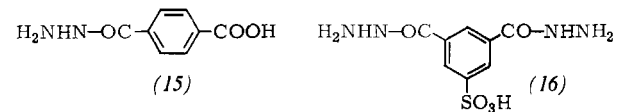
Über die quantitative Comonomerenbestimmung chemisch modifizierter Polyester gibt es nur wenige Arbeiten. Sie befassen sich mit der Untersuchung des Totalhydrolyses des Polymeren und der Anwendung spektroskopischer Nachweismethoden (IR, NMR)^[160].

5.1.1. Bestimmung von aromatischen Comonomeren mit sauren Substituenten

Das Hydrazinolyse-Verfahren ist auch für die Untersuchung chemisch modifizierter Polyester geeignet und gestattet neben der Ermittlung des Carboxyendgruppengehalts die quantitative Bestimmung von aromatischen Comonomeren mit sauren Substituenten^[33]. So werden aus

durch den Ionenaustausch neben Terephthalsäuremonohydrazid aufgrund ihrer unveränderten Sulfogruppe auch die Hydrazide des Comonomeren isoliert.

Das Ionenaustauscheluat kann man als Zweikomponentensystem betrachten, wenn man darauf verzichtet, zwischen den neben Terephthalsäuremonohydrazid isolierten Sulfoisophthalsäurederivaten (Di- und Monohydrazid) zu differenzieren. Damit wird eine quantitative Simultanbestimmung des gesamten Comonomergehalts und der Carboxyendgruppen möglich, die der C-terminalen Terephthalsäure^[*] äquivalent sind. Als Eichsubstanzen für die Entwicklung einer Zweikomponentenanalyse aus dem unterschiedlichen Spektralverhalten der Verbindungen (Abb. 12) werden Terephthalsäuremonohydrazid (15) und 5-Sulfoisophthalsäuredihydrazid (16) verwendet.



$$c_1 = (6.21 \times E^{240} - 1.04 \times E^{212}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c_2 = (2.62 \times E^{212} - 0.51 \times E^{240}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

c_1, c_2 = Konzentration Terephthalsäuremonohydrazid bzw. 5-Sulfoisophthalsäuredihydrazid

E^{240}, E^{212} = Extinktion bei 240 bzw. 212 nm

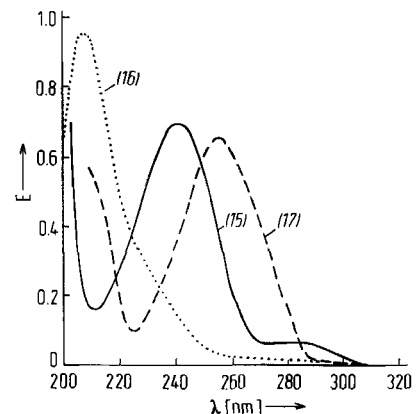


Abb. 12. UV-Spektren (in 0.1 N HCl) von Terephthalsäuremonohydrazid (15), *p*-(β -Hydroxyäthoxy)benzoesäure (17) ($c = 4 \times 10^{-5}$ mol/l) und 5-Sulfoisophthalsäuredihydrazid (16) ($c = 2 \times 10^{-5}$ mol/l).

Tabelle 11. Carboxyendgruppen- und Comonomergehalt von Copolyester- und Homopolyätheresterfasern.

Hersteller-Markennamen	C-terminale Terephthalsäure [mmol/kg]	C-terminale <i>p</i> -(β -Hydroxyäthoxy)benzoesäure [mmol/kg]	5-Sulfoisophthalsäure [mmol/kg]
DuPont-Dacron-64c	21	—	86
DuPont-Dacron-65	35	—	94
DuPont-Dacron-89	38	—	82
Unitika-Copolyätherester	29	8	—
Unitika-A-Tell (Homopolyätherester)	—	32	—

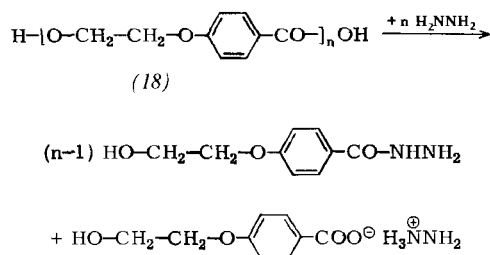
dem Hydrazinolyse von basisch färbaren Polyesterfasern, die mit Natrium-5-sulfoisophthalat copolymerisiert sind,

[*] Unter „C-terminal“ versteht man in diesem Zusammenhang das Kettenende, das mit einem Terephthaloylrest abschließt.

Für drei basisch färbare PÄT-Copolyesterfasern wurden Comonomergehalte von 1.6 bis 1.8 Mol-% Natrium-5-sulfoisophthalat, bezogen auf die Monomereinheit $[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]$, gefunden (Tabelle 11). Diese Ergebnisse liegen niedriger als Angaben in der Literatur^[160, 161].

5.1.2. Bestimmung von aromatischen Hydroxycarbonsäuren

Die Esterbindungen in Homo- und Copolyätheresterfasern mit *p*-(β-Hydroxyäthoxy)benzoesäure (17) als Monomer- bzw. Comonomereinheit werden ebenfalls, wenn auch nach längerer Reaktionszeit, mit Hydrazin vollständig gespalten.

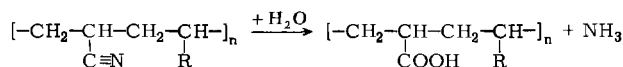


Bei Poly- $[p\text{-(2-äthylendioxy)}]\text{benzoat}$ (A-Tell) (18) wird durch das Hydrazinolyse-Verfahren *p*-(β-Hydroxyäthoxy)benzoesäure (17), die den C-terminalen Carboxygruppen des Polymeren äquivalent ist, isoliert und mit der entsprechenden reinen Verbindung als Eichsubstanz quantitativ bestimmt (Tabelle 11).

Aus dem Hydrazinolyse des Copolyätheresters werden dagegen Terephthalsäuremonohydrazid (15) und *p*-(β-Hydroxyäthoxy)benzoesäure (17), die unterschiedlichen C-terminalen Monomereinheiten entsprechen, isoliert. An-

5.2. Untersuchung von copolymerisiertem Polyacrylnitril

Die in Polyacrylnitril-Handelsfasern vorhandenen Comonomeren (Abb. 4) können nach *Hilden* direkt durch Verseifung der Nitrilgruppen bestimmt werden^[88], wobei quantitativ Carboxygruppen und Ammoniak entstehen, dessen Menge sich leicht titrimetrisch bestimmen und in Nitrilgruppengehalt umrechnen läßt.



Dabei kann allerdings nicht zwischen verseifbaren Nitril- und Säureamidgruppen differenziert werden. Aus der Differenz des für reines Polyacrylnitril zu erwartenden und des für das jeweilige Polymere gefundenen Nitrilgehaltes wird auf den Anteil der einpolymerisierten Comonomeren geschlossen. Die so gefundenen Comonomergehalte variieren zwischen den einzelnen Fasern recht stark (6 bis 14%, Tabelle 12).

Als Vergleich wurde der Comonomeranteil auch über den Nitrilgruppengehalt ermittelt, der sich aus dem nach *Kjeldahl* bestimmten Stickstoff berechnen läßt. Bei Orlon 74 wird durch Verseifung ein erheblich höherer Comonomergehalt bestimmt als durch Elementaranalyse; das bedeutet, daß ein Teil des in dieser Faser enthaltenen Stickstoffs in nicht verseifbarer Form vorliegt. Diese Tatsache, das charakteristische IR-Spektrum sowie die Anfärbbarkeit mit Säurefarbstoffen^[88] stützen die Vermutung, daß diese Faser ein heterocyclisches Amin (z. B. Vinylpyridin) enthält – eine Schlußfolgerung, die die Stickstoffanalyse allein nicht zuließe.

Tabelle 12. Acrylnitril- und Comonomergehalt von Polyacrylnitril-Handelsfasern [88].

Hersteller-Markennamen	gef. Acrylnitril-Einh. [%]	ber. Comonomer-Einh. [%]	
		aus Nitrilgruppengehalt	aus Stickstoffgehalt
Bayer-Dralon	90.5	9.5	9.6
Bayer-Dralon-bifilar	89.9	10.1	9.9
DuPont-Orlon 42	90.4	9.6	9.5
DuPont-Orlon 74	86.0	14.0	9.6
DuPont-Orlon 75	91.2	8.8	8.9
DuPont-Orlon 75 B	94.1	5.9	9.8
Phrix-Redon F	91.0	9.0	8.9
Hoechst-Dolan 50	91.5	8.5	7.2

hand einer photometrischen Zweikomponentenanalyse, die mit den reinen Verbindungen entwickelt wurde, läßt sich das Zahlenverhältnis der carboxygruppentragenden Grundeinheiten ermitteln. Dies kann man als ersten Schritt zu einer chemischen Sequenzanalyse dieses Polymeren ansehen, die bisher mit der hochauflösenden NMR-Spektroskopie versucht worden ist^[160].

$$c_1 = (7.65 \times E^{240} - 3.27 \times E^{258}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$c_2 = (7.91 \times E^{258} - 3.49 \times E^{240}) \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

c_1, c_2 = Konzentration Terephthalsäuremonohydrazid bzw. *p*-(β-Hydroxyäthoxy)benzoesäure

E^{240}, E^{258} = Extinktion bei 240 bzw. 258 nm

6. Bestimmung von Fremdstoffen

Anfärbbarkeit und Festigkeit als wichtigste textile Eigenschaften werden von chemischem Aufbau und Feinstruktur der Polymeren bestimmt. Die Analytik von Synthefasern muß aber auch die Fremdstoffe berücksichtigen, zu denen Präparationsmittel, Mattierungsmittel, optische Aufheller, Photo- und Thermostabilisatoren, Antistatika u. a. zählen, die den Faserpolymeren zur Beeinflussung ihrer anwendungstechnischen Eigenschaften zugesetzt werden.

Da die genannten Stoffe ganz unterschiedlichen Substanzklassen angehören, die z. B. bereits in einem einzigen Präpa-

rationsmittel enthalten sein können, erscheint es unmöglich, allgemein anwendbare Methoden zu finden. Da die Ausrüstung der Synthefasern mit diesen Additiven einer ständigen Entwicklung und Veränderung unterliegt, ist es äußerst schwierig, sie qualitativ und quantitativ zu analysieren^[162-165].

Wie wichtig jedoch diese Untersuchungen sind, zeigt z. B. der Einfluß, den Präparationsmittel auf das Viskositätsverhalten^[166], auf titrimetrische Endgruppenbestimmungen^[32, 33] und die Farbechtheit der Fasern^[167] ausüben. Wollanalytische Methoden^[168] erscheinen für die Bestimmung extrahierbarer ionischer Substanzen nur bedingt praktikabel^[32, 33].

Eine spektrophotometrische Phosphorbestimmung, die im Zusammenhang mit phosphorhaltigen Stabilisatoren von Bedeutung ist^[52], beschreiben *Telep* und *Ehrlich*^[169]. *Dinse* und *Ewert*^[170] entwickelten für die Bestimmung von Titan-dioxid in PÄT- und Polyamid-6-Materialien ein polarographisches Verfahren. Zur Titanbestimmung und zur Analytik von Schwermetallspuren, die von Verunreinigungen, Katalysatorrückständen oder Markierungszusätzen her-rühren können, eignen sich die Polarographie^[171], die Atomabsorptions-^[172] und Röntgenfluoreszenzspektroskopie sowie die Neutronenaktivierungsanalyse^[32, 33, 158]. Die Bestimmung des Schwermetallgehalts zeigt sehr deutlich die Wichtigkeit der Fremdsubstanzanalytik, da von ihm die Photo-, Thermo- und Thermoxydationsbeständigkeit der Fasern beeinflusst werden.

7. Schluß

In den voranstehenden Ausführungen werden neue spezifische chemische Methoden zur Bestimmung funktioneller Gruppen von Polymeren vorgestellt, die zu weitergehenden Aussagen über die chemische Struktur und das Verhalten von Synthefasern berechtigen, als es beispielsweise mit den meist verwendeten Titrationsverfahren möglich ist. Es werden Wege gezeigt, die zur Erkennung von Faserschädigungen und der quantitativen chemischen Bestimmung von Comonomeren führen. Dabei wird deutlich, daß die Chemie der makromolekularen Naturstoffe, die schon den Impuls für die Synthese von faserbildenden Polymeren gegeben hat, auch für deren Analytik eine fruchtbare Basis bildet.

Besonders gedankt sei Fräulein Dipl.-Chem. I. Kramer und den Herren Dipl.-Chem. R. Altdorf und D. Müller-Schulte für die Überlassung von Forschungsergebnissen. Unser Dank gilt auch den Firmen, die Fasermaterial zur Verfügung gestellt haben. Ferner danken wir dem Landesamt für Forschung beim Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Verband der chemischen Industrie für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 31. Oktober 1972 [A 953]

[1] O. E. Snider u. R. J. Richardson in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 10, S. 365, dort Zitat [220].

[2] G. C. East, Text. Progr. 3, Nr. 4, S. 67 (1971).

[3] J. Mitchell, jr. u. Jen Chin, Anal. Chem. 43, 267 R (1971).

[4] Nachr. Chem. Tech. 20, 71 (1972); H. Zollinger, Chemiefasern 21, 350 (1971); D. W. van Krevelen, ibid. 21, 1029 (1971); T. Okuda, ibid. 20, 855 (1970).

[5] Bezeichnungen nach: P.-A. Koch, Textilveredlung 7, 570 (1972).

[6] S. Akabori, K. Ohno u. K. Narita, Bull. Chem. Soc. Jap. 25, 214 (1952).

[7] F. Sanger, Biochem. J. 39, 507 (1945).

[8] O. H. Weber, J. Prakt. Chem. 158, 33 (1941).

[9] E. I. Meskina, G. E. Kononova u. A. B. Pakshver, Geterotsepnyc Volokna 1967, 107; Chem. Abstr. 68, 78639 p (1968).

[9a] H. Zahn, P. Kusch, D. Müller-Schulte, D. Nissen u. V. Rossbach, Text. Res. J., im Druck.

[10] S. Mori u. M. Furusuwa, Anal. Chem. 42, 138 (1970); S. Mori u. T. Takeuchi, J. Chromatogr. 46, 137 (1970).

[11] H.-D. Dinse u. E. Tuček, Faserforsch. Textiltech. 21, 205 (1970); weitere Literaturangaben: I. Goodman in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 11, S. 114.

[12] H. Zahn u. B. Wollemann, Melliand Textilber. 32, 927 (1951); H. Zahn u. B. Wolf, ibid. 32, 317 (1951).

[13] G. Heidemann, P. Kusch u. H.-J. Nettelbeck, Z. Anal. Chem. 212, 401 (1965).

[14] D. Müller-Schulte, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1972.

[15] R. Altdorf, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1972.

[16] H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. Chim. Acta 8, 41 (1925).

[17] W. H. Carothers u. G. H. Berchet, J. Amer. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).

[18] P. Schlack u. K. Kunz in R. Pummerer: Chemische Textilfasern, Filme und Folien. Enke, Stuttgart 1953, S. 629.

[19] G. Heidemann in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 9, S. 485.

[20] T. P. Wang, G. Heidemann u. G. Valk, Angew. Makromol. Chem. 25, 69 (1972).

[21] L. H. Peebles, jr., M. W. Huffman u. C. T. Ablett, J. Polym. Sci. Part A-1, 7, 479 (1969).

[22] P. Friese, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1971.

[23] R. B. Merrifield, Fed. Proc. 21, 412 (1962); J. Amer. Chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[24] M. Rothe u. W. Dunkel, J. Polym. Sci. Part B 5, 589 (1967).

[25] P. Kusch, Kolloid-Z. 208, 138 (1966).

[26] R. Pénisson u. H. Zahn, Makromol. Chem. 133, 13 (1970).

[27] H. Kämmerer u. Sh. Ozaki, Makromol. Chem. 91, 1 (1966).

[28] H. Zahn u. J. F. Repin, Chem. Ber. 103, 3041 (1970).

[29] R. Pénisson u. H. Zahn, Makromol. Chem. 133, 25 (1970).

[30] H. Zahn u. P. Kusch, Z. Gesamte Textilind. 69, 880 (1967).

[31] H. Zahn u. B. Gleitsmann, Angew. Chem. 75, 772 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 410 (1963).

[32] V. Rossbach, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1972.

[33] D. Nissen, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1972.

[34] H. Krüssmann, G. Valk, G. Heidemann u. S. Dugal, Angew. Chem. 81, 22 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 215 (1969).

[35] H. Zahn, Z. Gesamte Textilind. 66, 928 (1964).

[36] G. Valk, E. Loers u. P. Küppers, Melliand Textilber. 51, 504 (1970).

[37] P. Kusch u. G. Böhm, Text.-Prax. 27, 485 (1972).

[38] DOS 2000359, Glanzstoff AG; Angew. Chem. 84, 904 (1972).

[39] M. Rothe, Makromol. Chem. 68, 206 (1963).

[40] H. Berg, Chemiefasern/Textil-Ind. 22/74, 215 (1972).

[41] H. Zimmermann, Faserforsch. Textiltech. 13, 481 (1962).

[42] I. I. Levantovskaya, O. A. Klapovskaya, N. V. Adrianova u. B. M. Kovarskaya, Plast. Massy 11, 46 (1971).

[43] H. Zimmermann u. D. Becker, Faserforsch. Textiltech. 22, 459 (1971).

[44] B. Philipp, H. Dautzenberg, G. Reinisch, C. Ruscher, H.-H. Schmiedeknecht, F. Winkler u. H. Zimmermann, Faserforsch. Textiltech. 22, 111 (1971).

[45] H. Buxbaum, Angew. Chem. 80, 225 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 182 (1968).

[46] D. A. S. Ravens u. I. M. Ward, Trans. Faraday Soc. 57, 150 (1961).

[47] V. Rossbach, D. Nissen, G. Blankenburg u. H. Zahn, OFE (Den Haag) Technical Proceedings, Sept. 29 (1972).

[48] F. Witzler u. H. M. Koepp, DOS 2020330 (1971), Glanzstoff.

[49] H. Hendrix, Z. Gesamte Textilind. 65, 124 (1963).

- [50] W. Schefer, Eidgenössische Materialprüfung- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich/St. Gallen, Bericht Nr. 189 (1958).
- [51] G. Valk, M.-L. Kehren u. I. Daamen, Angew. Makromol. Chem. 13, 97 (1970).
- [52] S. Woinowa, D. Dimitrow, S. Stanew, W. Mintschewa u. A. Angelowa, Faserforsch. Textiltech. 23, 205 (1972).
- [53] A. Zimmermann, E. Schauf u. A. Seganowa, Faserforsch. Textiltech. 22, 255 (1971).
- [54] H. A. Pohl, Anal. Chem. 26, 1614 (1954).
- [55] R. L. M. van Lingen, Z. Anal. Chem. 247, 232 (1969).
- [56] H. Hendrix, Z. Gesamte Textilind. 66, 937 (1964).
- [57] W. Schwemmer, Text.-Rundsch. 11, 1 (1956).
- [58] B. Vollmert: Grundriß der makromolekularen Chemie. Springer, Berlin 1962, S. 210.
- [59] H. Staudinger u. H. Schmidt, J. Prakt. Chem. 155, 153 (1940).
- [60] W. Kern, R. Munk u. K. H. Schmidt, Makromol. Chem. 17, 219 (1956).
- [61] J. L. Atkinson u. J. B. Speakman, Chem. Ind. (London) 1957, 74; J. Soc. Dyers Colour 73, 419 (1957).
- [62] H. Zahn u. H. Pfeifer, Polymer 4, 429 (1963); H. Pfeifer, Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1212 (1964).
- [63] W. Funke, W. Gebhardt, H. Roth u. K. Hamann, Makromol. Chem. 28, 17 (1958); W. Funke, Advan. Polym. Sci. 4, 157 (1965).
- [64] S. G. Hovenkamp u. J. P. Munting, J. Polym. Sci. Part A-1, 8, 679 (1970).
- [65] W. Kern, Th. Hücke, R. Holländer u. R. Schneider, Makromol. Chem. 18, 31 (1956).
- [66] F. Jakob, Chemiefasern/Textil-Ind. 22/74, 388 (1972).
- [67] A. L. Hensley, Anal. Chem. 32, 542 (1960).
- [68] H. Zollinger, G. Back, B. Milicevic u. A. N. Roseira, Melliand Textilber. 42, 73 (1961).
- [69] J. E. Waltz u. G. B. Taylor, Anal. Chem. 19, 448 (1947).
- [70] G. v. Hornuff, W. Krause, D. Hornig u. D. Harnack, Deut. Textiltech. 20, 232 (1970); W. Fester, Text.-Ind. 66, 955 (1964); W. Buber, ibid. 65, 108 (1963); W. Schaefer u. H. Hopf, Textil-Rundsch. 10, 284 (1955); F. Wiloth, Makromol. Chem. 27, 37 (1958).
- [71] H. K. Reimschuessel u. G. J. Dege, J. Polym. Sci. Part A-1 8, 3265 (1970).
- [72] W. Pätzold, Polym. Lett. 1, 269 (1963).
- [73] D. Wimmers, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1958.
- [74] H. Staudinger u. H. Schnell, Makromol. Chem. 1, 44 (1947).
- [75] F. S. H. Head, J. Polym. Sci. Part A-1 7, 2456 (1969).
- [76] S. Smith, J. Polym. Sci. 30, 459 (1958).
- [77] S. Blackburn u. H. Phillips, Biochem. J. 38, 171 (1944).
- [78] R. J. Harwood, Ph. D. Thesis, Manchester (England) 1966, zitiert in [92].
- [79] A. Cresswell in J. J. Press: Man-Made Textile Encyclopedia. Textile Book Publishers, New York 1959, S. 34; N. Grassie, J. N. Hay u. I. C. McNeill, J. Polym. Sci. 31, 205 (1958).
- [80] Übersicht über Patentliteratur in [88]; A. Cresswell in J. J. Press: Man-Made Textile Encyclopedia. Textile Book Publishers, New York 1959, S. 34; H. Logemann in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1961, 4. Aufl., Bd. 14/1, S. 998.
- [81] W. Foerst: Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie. Urban u. Schwarzenberg, München 1963, 3. Aufl., Bd. 14, S. 276; J. Nográdi in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1961, 4. Aufl., Bd. 14/1, S. 390.
- [82] H. W. Coover, jr. u. T. H. Wicker, jr. in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1964, Bd. 1, S. 402; C. W. Davis u. P. Shapiro, ibid., Bd. 1, S. 343.
- [83] J. R. Kirby u. A. J. Baldwin, Anal. Chem. 40, 689 (1968).
- [84] J. Runge u. W. Nelles, Faserforsch. Textiltech. 21, 106 (1970).
- [85] G. v. Hornuff u. M. Lenzer, Faserforsch. Textiltech. 20, 5 (1969).
- [86] W. Beckmann u. O. Glenz, Melliand Textilber. 38, 296 (1957); 38, 783 (1957).
- [87] R. Yamadera, J. Polym. Sci. 50, S. 4 (1961).
- [88] J. Hilden, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1972.
- [89] J. Hilden, Chemiefasern 21, 49 (1971).
- [90] H. Zahn u. J. Hilden, Text.-Prax. 26, 41 (1971).
- [91] W. Weltzien u. W. Fester, Text.-Rundsch. 16, 194, 357 (1962).
- [92] R. J. Harwood, R. McGregor u. R. H. Peters, J. Soc. Dyers Colour. 88, 216, 288 (1972).
- [93] H. Wilsing, Melliand Textilber. 52, 459 (1971).
- [94] S. Rosenbaum, Text. Res. J. 33, 899 (1963).
- [95] G. v. Hornuff, W. Krause, D. Hornig u. D. Harnack, Deut. Textiltech. 20, 232 (1970).
- [96] H. Steinmüller u. E. Quiel, Deut. Textiltech. 20, 757 (1970).
- [97] W. Schefer, Text.-Rundsch. 10, 279 (1955).
- [98] H. Zahn u. P. Rathgeber, Melliand Textilber. 34, 749 (1953).
- [99] B. Marek u. E. Lerch, J. Soc. Dyers Colour. 81, 481 (1965).
- [100] R. Heidendahl, Deut. Textiltech. 20, 459 (1970).
- [101] H. Berg, Melliand Textilber. 52, 448 (1971).
- [102] H. Beutler, Melliand Textilber. 51, 1189 (1970).
- [103] A. Parisot, Bull. Inst. Text. Fr. 25, 503 (1971).
- [104] E. Kratzsch u. H. Hendrix, Melliand Textilber. 45, 1129 (1964).
- [105] W. Richter, H. Herlinger, P. Schlack u. F. Sommermann, Chemiefasern 20, 199 (1970).
- [106] W. R. Middlebrook, Biochim. Biophys. Acta 7, 547 (1951).
- [107] T. Shimizu u. U. Miyaoka, J. Soc. Text. Cellulos. Ind. Jap. 14, 557 (1958).
- [108] H. Herlinger u. W. Richter, Mitteilungen aus dem Institut für Chemiefasern, Stuttgart, Ber. Nr. 1, S. 2 (1969).
- [109] R. G. Garmon u. M. E. Gibson, Anal. Chem. 37, 1309 (1965).
- [110] V. Rossbach, Angew. Chem. 83, 926 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 851 (1971).
- [111] D. Heikens, P. H. Hermans u. P. F. van Velden, Nature 174, 1187 (1954).
- [112] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3334 (1939); 62, 2261 (1940); Chem. Rev. 39, 137 (1946).
- [113] D. Heikens, J. Polym. Sci. 22, 65 (1956).
- [114] SNV-Normvorschrift 195590 (1964).
- [115] W. Griebel, A. Gordijenko, S. Neue u. H. Sieber, Faserforsch. Textiltech. 6, 260 (1955).
- [116] W. Sweeny u. J. Zimmermann in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 10, S. 542.
- [117] W. Sbroli in H. F. Mark, S. U. Atlas u. E. Cernia: Man-Made Fibers. Interscience, New York 1968, Bd. 3, S. 252; H. Hopff, ibid., S. 193.
- [118] H.-D. Dinse u. K. Praeger, Faserforsch. Textiltech. 21, 305 (1970).
- [119] H. J. Frey u. J. R. Knox in H. Mark, C. S. Marvel, H. W. Melville u. G. S. Whitby: High Polymers Series. Interscience. New York 1959, Bd. 12/1, S. 273.
- [120] F. C. McIntire, L. W. Clements u. M. Sproull, Anal. Chem. 25, 1757 (1953).
- [121] G. H. Kroes, Dissertation, Technische Hochschule Delft (Holland) 1963.
- [122] H. Krüssmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1969.
- [123] S. Kakar, Ph. D. Thesis, Leeds (England) 1970.
- [124] B. Kamerbeek, G. H. Kroes u. W. Grolle, Soc. Chem. Ind. London, Monograph 13, 357 (1961).
- [125] Y. Yoshizawa, H. Saitō u. K. Nukada, Polym. Lett. 10, 145 (1972).
- [126] P. Schlack, Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 3, 9 (1965).
- [127] F. Wiloth, Makromol. Chem. 144, 283 (1971).
- [128] J. Goodman, J. Polym. Sci. 17, 587 (1955).
- [129] G. Falkenstein, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1965.
- [129a] A. Friedman-Pasternak, Ingenieursarbeit, Fachhochschule Aachen 1972.
- [130] W. Fester, Z. Gesamte Textilind. 66, 955 (1964).
- [131] P. Schlack u. J. Rieker, Angew. Makromol. Chem. 15, 203 (1971).
- [132] Z. Csüros, I. Rusnák, G. Bertalan, L. Trézil u. J. Körösi, Makromol. Chem. 137, 9 (1970).
- [133] Z. Csüros, I. Rusnák, G. Bertalan, P. Anna u. J. Körösi, Makromol. Chem. 160, 27 (1972).
- [134] A. Verley u. F. Bölsing, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 3354 (1901).
- [135] E. A. Emelin u. Y. A. Tsarfin, Plast. Massy 3, 75 (1961).
- [136] J. S. Fritz u. G. H. Schenk, Anal. Chem. 31, 1808 (1959).
- [137] K. J. Rauterkus u. W. Kern, Chimia 16, 114 (1962).
- [138] C. B. Reilly u. M. Orehin, Ind. Eng. Chem. 48, 59 (1956).
- [139] H. Zimmermann u. A. Tryonadt, Faserforsch. Textiltech. 18, 487 (1967).
- [140] H. Zimmermann u. C. Kolbig, Faserforsch. Textiltech. 18, 536 (1967).
- [141] R. Kaiser in F. Hecht, R. Kaiser, I. Kriegsmann u. W. Simon: Methoden der Analyse in der Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1966, Bd. 4, S. 203 ff.

- [142] A. Conix, Makromol. Chem. 26, 226 (1958).
 [143] W. Griehl u. S. Neue, Faserforsch. Textiltech. 5, 423 (1954).
 [144] K. Ueberreiter u. R. Götze, Makromol. Chem. 29, 61 (1959).
 [145] H. Batzer, Makromol. Chem. 10, 13 (1953).
 [146] S. P. Matveeva u. V. A. Mjagkov, Khim. Volokna 1, 18 (1959).
 [147] H. Zimmermann, Faserforsch. Textiltech. 13, 481 (1962).
 [148] D. G. Bush, L. J. Kunzelsauer u. S. H. Merrill, Anal. Chem. 35, 1250 (1963).
 [149] W. Kern, R. Munk, A. Sabel u. K. H. Schmidt, Makromol. Chem. 17, 201 (1956).
 [150] D. H. Reed, F. E. Critchfield u. D. K. Elder, Anal. Chem. 35, 571 (1963).
 [151] G. Challa, Makromol. Chem. 38, 105 (1960).
 [152] N. M. Kvasha, E. T. Meskina u. G. E. Kovalova in A. B. Pakshver: Volokna Sinteticheskikh polimerov. Khimiya, Moskau 1970, S. 284.
 [153] I. M. Ward, Trans. Faraday Soc. 53, 1406 (1957); H. M. Koepp u. H. Werner, Makromol. Chem. 32, 79 (1959); C.-Y. Cha, J. Polym. Sci. Part B 2, 1069 (1964).
 [154] H. Batzer u. H. Mangold, Makromol. Chem. 62, 78 (1963).
 [155] N. G. Gaylord u. S. Rosenbaum, J. Polym. Sci. 39, 545 (1959).
 [156] SNV-Normvorschrift 195 591 (1964).
 [157] E. Schindler, Obernburg, persönliche Mitteilung.
 [158] G. Farrow, E. S. Hill u. P. L. Weinle in H. F. Mark, N. G. Gaylord u. N. M. Bikales: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience, New York 1969, Bd. 11, S. 1.
 [159] J. G. Cook: Handbook of Textile Fibres. Merrow Publishing Co. Watford, Herts. 1968, 4. Aufl. Bd. 2.
 [160] Literaturangaben bei: S. Morimoto in H. F. Mark, S. M. Atlas u. E. Cernia: Man-Made Fibers. Interscience, New York 1968, Bd. 3, S. 47.
 [161] W. Beckmann u. H. Hammacher, Bayer Farbenrevue Nr. 22 (1972).
 [162] V. Krentz u. M. Sodnik, Text.-Prax. 26, 168 (1971).
 [163] M. Helmstedt, E. Hagen u. E. Schröder, Plaste Kaut. 3, 165 (1969).
 [164] D. Funes-Hartmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen 1971.
 [165] H. Zahn, Melliand Textilber. 53, 1317 (1972).
 [166] G. Popescu, M. Radu u. D. Anghel, Kolloid-Z. Z. Polym. 250, 303 (1972).
 [167] H. G. Fröhlich, Z. Gesamte Textilind. 72, 793 (1970).
 [168] „Spezifikationen für Testmethoden“, genehmigt vom Technischen Ausschuss der Internationalen Wollvereinigung, IWTO-2-66; IWTO-21-69.
 [169] G. Telep u. R. Ehrlich, Anal. Chem. 30, 1146 (1958).
 [170] H.-D. Dinse u. K.-H. Ewert, Faserforsch. Textiltech. 21, 541 (1970).
 [171] K. Edelman u. H. Wyden, Kaut. Gummi Kunstst. 23, 96 (1970).
 [172] J. D. Kerber, At. Absorption Newslett. 10, 104 (1971).

Chemie und Verwendung flüssiger Kristalle

Von Ralf Steinsträßer und Ludwig Pohl^[*]

Rund 5% aller organischen Verbindungen gehen am Schmelzpunkt in flüssige Kristalle über – thermodynamisch stabile, anisotrope Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu isotropen Schmelzen trüb erscheinen und auch Zwischen- oder Mesophasen genannt werden. Je nach Anordnung der Moleküle in solchen Schmelzen unterscheidet man smektische, nematische und cholesterische flüssig-kristalline Phasen. Die Entdeckung vielseitiger Anwendungsmöglichkeiten derartiger Phasen hat das Gebiet der flüssigen Kristalle in den letzten zehn Jahren aus dem Schattendasein einer wissenschaftlichen Kuriosität in den Brennpunkt des Interesses vieler Arbeitsgruppen gerückt. Besonders erfolgversprechend erscheint die Anwendung in Anzeigesystemen für Meßwerte sowie Rechner- und Prozeßdaten, ferner für fernbediente Fahr- und Flugpläne, für Fenster variabler Lichtdurchlässigkeit usw. Neben der Darstellung von Schwarzweiß-Kontrasten ist auch die Erzeugung von Farben möglich.

1. Einleitung

Richtungsabhängige (anisotrope) Eigenschaften zeigen – unabhängig vom Aggregatzustand – nur Stoffe mit einer regelmäßigen Anordnung der molekularen Bausteine. Ist dabei das Ordnungsprinzip dreidimensional, liegt ein kristalliner Festkörper vor, ist es zwei- oder eindimensional, spricht man von kristallinen Flüssigkeiten oder flüssigen Kristallen^[1–5].

In diesem Fortschrittsbericht soll das Hauptgewicht auf die neueren Anwendungsmöglichkeiten der flüssigen Kristalle sowie auf den Zusammenhang zwischen chemischen

Strukturen und den wichtigsten physikalischen Effekten gelegt werden.

2. Aufbau und Eigenschaften flüssig-kristalliner Phasen

Aufgrund ihrer optischen, rheologischen und thermodynamischen Eigenschaften lassen sich smektische, nematische und cholesterische flüssig-kristalline Phasen leicht voneinander unterscheiden. Die für smektische Phasen charakteristischen Strukturen wurden unter dem Polarisationsmikroskop zuerst an Seifen (griech. σμῆγμα) beobachtet. Die nematischen Phasen verdanken ihren Namen dem fadenähnlichen (griech. νῆματος) Aussehen unter dem Polarisationsmikroskop. Die Bezeichnung cholesterisch

[*] Dr. R. Steinsträßer und Dr. L. Pohl
 Zentrallaboratorium für Industriechemikalien
 und Analytisches Zentrallaboratorium der E. Merck
 61 Darmstadt, Frankfurter Straße 250