

Chemie vollsynthetischer Fasern¹

Von Dr. ing. chem. HEINRICH ZOLLINGER

Privatdozent an der Universität Basel

1938 kam in den Vereinigten Staaten eine kleinere Probepartie von Strümpfen in den Handel, die aus einer neuen Faser hergestellt waren. Diese Faser wies eine Reihe von ungewöhnlich guten Eigenschaften auf, die nicht nur das Interesse der breiten Öffentlichkeit, sondern noch mehr der Textilindustriellen und Chemiker auf sich zogen.

Nylon wurde das neue Produkt vom Hersteller, dem bekannten Chemiekonzern Du Pont, genannt. Der Erfinder dieser Faser war WILLIAM HUME CAROTHERS, der sich bereits durch Arbeiten über makromolekulare Stoffe und vielgliedrige Ringverbindungen² einen Namen gemacht hatte.

Mit dem Nylon hatten sich die vollsynthetischen Fasern endgültig ihren Platz neben den natürlichen und den regenerierten Fasern erobert. Während ja die früher schon bekannten Kunstseiden aus einem natürlichen Rohmaterial, der Cellulose, gewonnen werden, erfolgen bei diesen neuen Produkten nicht nur die Prozesse der eigentlichen Faserbildung, sondern auch die Herstellung der Ausgangsprodukte in einer chemischen Fabrik. Daher werden sie vollsynthetische Fasern genannt³.

Nun war aber Nylon wohl das erste Produkt dieser Klasse, das wirklich einen Fortschritt gegenüber natürlichen oder regenerierten Fasern bedeutete – die erste vollsynthetische Faser überhaupt war jedoch viel älter. Schon 1913 hatte FRITZ KLATTE, der bekannte Kunststoffchemiker der Firma Griesheim-Elektron in Frankfurt in einem Patent die Herstellung von Fäden aus Polyvinylestern angeregt⁴. Anfangs der dreißiger Jahre war die Produktion der sogenannten PeCe-Faser in Deutschland in industriellem Maßstabe aufgenommen worden. Das sind die eigentlichen Ursprünge der vollsynthetischen Fasern. Sie eigneten sich jedoch nur für technische Zwecke; als Bekleidungstextilien kamen sie wegen ihrer Wärmempfindlichkeit nicht in Frage.

Nylon hingegen wies Qualitäten auf, die für bestimmte Zwecke sehr erwünscht waren und über die die früheren Fasern nicht im gleichen Maße verfügten. So prädestinierte die hervorragende Scheuerfestigkeit Nylon für die Strumpfindustrie.

Die folgenden Ausführungen behandeln vor allem die chemischen und physikalischen Grundlagen der Stoffe, aus denen

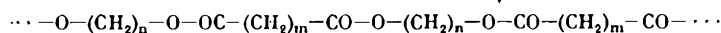
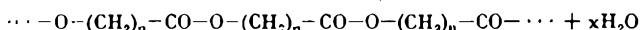
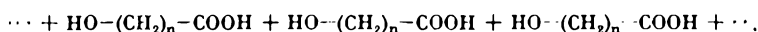
diese und noch neuere vollsynthetische Fasern hergestellt werden. Es soll dabei ein Bild der Charakteristika gegeben werden, die notwendig sind zur Fadenbildung der verwendeten chemischen Verbindungen.

Interessant ist eine Betrachtung der Vorarbeiten von CAROTHERS, die ihn zur Entwicklung von Nylon geführt haben. Aus Arbeiten über natürliche hochpolymere Verbindungen, die vor allem aus der Schule von STAUDINGER stammten, hatte man in den zwanziger Jahren die Eigenschaften von Makromolekülen kennengelernt. So zeigte STAUDINGER⁵, daß bei der Polymerisation von Formaldehyd lange, fadenförmige Moleküle entstehen, die in geeigneter Form faserbildend sind.

CAROTHERS erhielt den Auftrag, sich in diesem Gebiet einzuarbeiten und Synthesen von Riesenmolekülen bekannter Struktur nach rationalen, also nicht empirischen Methoden zu suchen. Irgendein konkretes Ziel, die Herstellung einer bestimmten Verbindung oder eines Produktes, das sich für irgendeinen umschriebenen Zweck verwenden ließe, war CAROTHERS nicht vorgeschrieben. Im Vertrauen darauf, daß er mit rein wissenschaftlichen Methoden zu einem auch für industriell-wirtschaftliche Zwecke interessanten Resultate kommen könne, ließ man ihn gewähren.

CAROTHERS begann seine Arbeiten 1927. Es dauerte acht Jahre, bis er die Grundsubstanz für Nylon gefunden hatte. Weitere drei Jahre benötigte die Ausarbeitung des technischen Verfahrens. Nylon war also keinesfalls eine Zufallsentdeckung, sondern die Krönung einer jahrelangen, logisch aufgebauten Forschung. Nylon ist eines der schönsten Beispiele dafür, daß es sich lohnt, Zeit, Geld, Geduld und wissenschaftliche Arbeit für die Grundlagenforschung zu opfern.

CAROTHERS hoffte sein Ziel, Riesenmoleküle bekannter Struktur zu erhalten, mit der Polykondensation von sogenannten ω -Oxycarbonsäuren und eines Gemisches von Dioxyverbindungen und Dicarbonsäuren zu erreichen. Dabei bilden sich die entsprechenden Ester.



¹ Gekürzte Fassung der Habilitationsvorlesung an der Universität Basel.

² Mitteilungsreihe «Studies of Polymerisation and Ring Formation» in J. Amer. Chem. Soc. 1929–1936.

³ Zur Bezeichnung «vollsynthetisch» vgl. auch P. A. KOCH, Textil-Rundschau 7, 559 (1952), Fußnote S. 562.

⁴ DRP 281 687 (1913).

⁵ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932).

Durch Kondensation von 5, 20, 100 und mehr dieser Bausteine verlängert sich die Kette, bis schließlich ein langes Fadenmolekül entstanden ist (I–II).

Diese Polyester von CAROTHERS wiesen eine Eigenschaft auf, die man damals nur bei vereinzelt Makromolekülen kannte: Es waren mikrokristalline Pulver, die einen auffallend tiefen und verhältnismäßig scharfen Erweichungspunkt von 60–100°C hatten, so daß man von einem eigentlichen Schmelzen sprechen kann. Im Gegensatz dazu zersetzen sich die meisten natürlichen und künstlichen Fadenmoleküle beim Erhitzen, bevor sie klar geschmolzen sind.

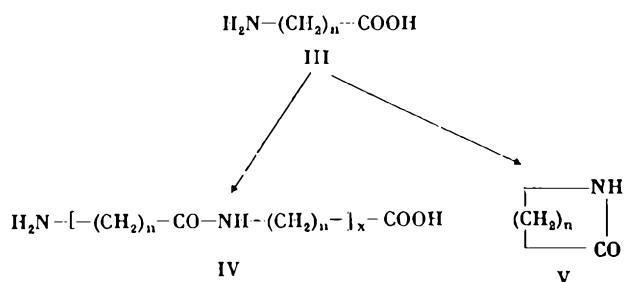
Da man, wie bereits erwähnt, wußte, daß die faserbildenden Verbindungen ausnahmslos hochmolekulare Fadenmoleküle darstellen, boten diese Polyester eine neuartige Möglichkeit zur Herstellung von Fasern: Man konnte die Schmelze dieser Substanzen durch feine Düsen pressen, wobei sich beim Erkalten die feste Verbindung in Faserform bildete. Dies war entschieden ein Vorteil gegenüber den Herstellungsverfahren für die bisherigen Kunstseiden auf Cellulosebasis, bei denen die Grundsubstanz – die Cellulose – zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und nach dem Spinnvorgang das Lösungsmittel wieder ausgewaschen oder verdampft werden muß.

Die aus dem Schmelzfluß gewonnenen Polyesterfäden erwiesen sich jedoch als brüchig – sie hatten geringe mechanische Eigenschaften. Die Beobachtung von CAROTHERS⁶, daß überraschenderweise durch starkes Dehnen bei der Faserbildung eine außerordentlich große Festigkeitserhöhung eintritt, erwies sich von grundlegender Bedeutung. Darauf wird später noch eingegangen.

So günstig der tiefe Schmelzpunkt der Polyester für das Schmelzspinnverfahren ist, so unerwünscht ist diese Eigenschaft für den praktischen Gebrauch: Solche Textilien würden in heißem Wasser zerfließen. Die weiteren Arbeiten von CAROTHERS brachten hier eine Lösung: Es zeigte sich, daß die Kondensation von ω -Aminocarbonsäuren (III) Polyamid-Fadenmoleküle lieferte, die in günstigen Fällen Schmelzpunkte im Temperaturbereich von 200–300°C hatten.

Eine intensive Bearbeitung des Gebietes der Polyamide setzte nun ein: Wir greifen ein Problem heraus, das auch auf andern Gebieten der organischen Chemie eine große Bedeutung hat: Wenn eine Aminogruppe mit einem Carbonsäurerest reagiert, so sind prinzipiell zwei Möglichkeiten der Amidbildung vorhanden: Entweder erfolgt eine lineare Kondensation, indem die Aminogruppe eines Moleküls sich an die Carbonsäurefunktion eines andern Moleküls anlagert – dies führt zur Bildung der hochmolekularen Polyamide (IV). Oder es reagieren Amino- und Carbonsäurerest des gleichen Moleküls miteinander – eine ringförmige monomere Ver-

bindung entsteht, das Lactam (V), das keine Fasern bilden kann, da es kein Fadenmolekül ist.



Welche Faktoren begünstigen nun die erwünschte lineare Kondensation? CAROTHERS hat an den analogen Oxyverbindungen (I–II) systematische Versuche ausgeführt, die sich auch auf diese Amide übertragen lassen. Es zeigte sich, daß für das Verhältnis Polyamidkondensat- zu Ringbildung vor allem die Länge zwischen den beiden Substituenten, die kondensationsfähig sind, eine Rolle spielt (Tab. 1)⁷.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß bei 3–5 Methylengruppen die ringförmigen Lactone besonders leicht entstehen und daß bei längeren Ketten die lineare Kondensation überwiegt. Die Kondensation der Lactone läßt erkennen, daß die leicht gebildeten Lactone Verbindungen mit 5, 6 und 7 Ringatomen sind. Das erinnert stark an die Verhältnisse bei den Kohlenstoffringverbindungen: Ringe, die 5, 6 und 7 Kohlenstoffatome enthalten, kommen sehr häufig in der Natur vor und können synthetisch glatt hergestellt werden. Kleinere Ringe bilden sich schwer, weil in ihnen der Valenzwinkel des Kohlenstoffatoms deformiert ist.

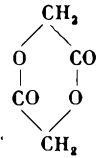
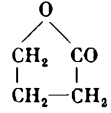
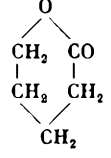
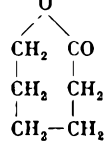
Verbindungen mit 8 und mehr Ringgliedern entstehen ebenfalls nicht leicht: Zur Reaktion müssen sich ja die Endgruppen nähern. Aus Wahrscheinlichkeitsgründen kann man zeigen, daß diese Näherung bei einer Ringgliederzahl von 9–11 am schwierigsten ist. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen wird die Möglichkeit eines Ringschlusses bei noch längeren Kettengliederzahlen wieder etwas größer. Man sieht daraus, daß diese technologischen Untersuchungen CAROTHERS eine bemerkenswerte Parallele zur Theorie der Kohlenstoffringe sind.

Die linearen Kondensationsprodukte, die für die Herstellung von Fadenmolekülen allein interessant sind, entstehen also um so besser, je höher die Kettengliederzahl ist. Leider sinkt jedoch bei den Polyamiden der Schmelzpunkt mit zunehmender Zahl von Methylengruppen. Nur die Polyamide mit kurzen Methylengruppen schmelzen im optimalen Bereich von 200–300°C. Da aber bei diesen Aminosäuren die Lactambildung vorherrscht, wie wir soeben gesehen haben, schien CAROTHERS die technische Gewinnung solcher linearer Kondensationsprodukte nicht durchführbar.

⁶ W. H. CAROTHERS und J. W. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1579 (1932).

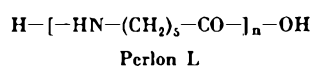
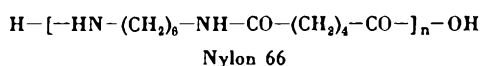
⁷ Zusammenfassungen: F. J. FLORY, *Chem. Rev.* 39, 137 (1946); W. H. CAROTHERS, *Chem. Rev.* 8, 353 (1931); R. J. W. REYNOLDS in J. M. PRESTON, *Fibre Science* (Manchester 1949).

Tab. 1. Wasserabspaltungsprodukte von ω -Oxycarbonsäuren

		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	
n		Hauptprodukt	Nebenprodukt
1	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$		—
2	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	—
3	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$		—
4	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-\dots-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
5	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$		$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{O}-\dots-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
6	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{O}-\dots-(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	—
> 6	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{O}-\dots-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	—

(Lactone unter besonderen Reaktionsbedingungen)

Er fand einen Ausweg: Er kondensierte nicht solche Verbindungen, die am gleichen Molekül sowohl Carbonsäure- wie Aminogruppe tragen, sondern verwendete ein Gemisch von zwei Substanzen, von denen die eine zwei Amino-, die andere zwei Carboxygruppen enthält. Als Verbindungen, die sich dafür am besten eigneten, erwiesen sich Hexamethyldiamin einerseits, Adipinsäure andererseits. Das Diamin wie auch die Dicarbonsäure enthalten je 6 Kohlenstoffatome – aus diesem Grund erhielt das Polyamid die Bezeichnung Nylon 66. Die Verbindung, die ihren Siegeszug als Rohmaterial der heute wichtigsten vollsynthetischen Faser bildet, war gefunden!⁸



CAROTHERS hatte es jedoch etwas zu früh aufgegeben, die ringförmige Kondensation, die Lactambildung bei

den Aminocarbonsäuren zugunsten der Linearkondensation zurückzudrängen. Wenige Jahre später gelang dies SCHLACK⁹ in Deutschland, der aus Aminocaprinsäure – $n = 5$ – nach einem vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus meisterhaft verfeinerten Verfahren ein Produkt herstellen konnte, das über 89% des linearen Polyamides und nur knapp 11% des Lactames enthielt. Diese Lücke in den Arbeiten von CAROTHERS ermöglichte es der I.G. Farbenindustrie, im Perlon L eine dem Nylon verwandte vollsynthetische Faser zu entwickeln, ohne durch die Patente von Du Pont eingeschränkt zu sein. Auf einen weiteren, verwandten Fasertyp, die von O. BAYER entwickelten Polyurethane¹⁰, kann in dieser Übersicht nur kurz hingewiesen werden.

Daß Perlon und Nylon ähnliche (nicht gleiche!) Eigenschaften haben müssen, geht aus dem Vergleich der Formeln hervor, die sich nur durch die Anordnung der NH- und CO-Gruppe unterscheiden.

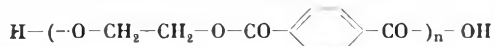
⁸ US P. 2071250, 2071251, 2071253, 2130523 und 2130948.

⁹ DRP. 748253, A. MATTHES, Makromol. Chem. 5, 197 (1950); zur Ansicht CAROTHERS über die Polykondensationsfähigkeit von Aminocaprinsäure vgl. J. Amer. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).

¹⁰ DRP. 728981; O. BAYER, Angew. Chem. 59, 257 (1947).

Noch ein weiteres der Arbeitsgebiete von CAROTHERS wurde von anderer Seite später weiterentwickelt: Es wurde erwähnt, daß CAROTHERS zuerst Polyester herstellte, daß diese Kondensationsprodukte jedoch zu tiefe Schmelzpunkte hatten, um praktisch verwendet werden zu können.

Die Engländer WHINFIELD und DICKSON nahmen die Polyesterarbeiten wieder auf. Sie sagten sich, daß durch eine Versteifung der einzelnen Grundmoleküle, aus denen die Polyester aufgebaut sind, Produkte mit höhern Schmelztemperaturen erzielt werden könnten. Sie ersetzten die flexible Methylenkette der Adipinsäure durch den starren Benzolring der Terephthalsäure. Als Dioxyverbindung wählten sie Äthylenglykol, d. h. die kürzestmögliche Kette. Dadurch bleibt auch in der zweiten Komponente die Knäuelung auf ein Minimum beschränkt. Der erhaltene Polyglykolterephthalsäureester



hat nun tatsächlich die gewünschten faserbildenden Eigenschaften¹¹. Unter dem Namen Terylen wird die Faser in England, als Dacron in Amerika seit kurzem

Tab. 2. Polymerisations-Textilfasern (ohne Mischpolymerisate)

Monomere Verbindung	Polymerisationsprodukt	Handelsnamen der Textilfasern (Auswahl)
Äthylen	$[\cdots CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \cdots]_n$	Polythen
Vinylchlorid	$[\cdots CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \cdots]_n$	Rhovyl, Thermovyl, PeCe (nachchloriert) usw.
Vinylidenchlorid	$[\cdots CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}} \cdots]_n$	Velcon
Acrylnitril	$[\cdots CH_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \cdots]_n$	Orlon, PAN-Faser usw.

produziert. Ihre hervorstechendste Eigenschaft ist die große Elastizität.

Auf dem Gebiete der Polymerisationsverbindungen ist die Entwicklung trotz den Mängeln der ersten vollsynthetischen Faser, der PeCe-Faser, nicht stehen geblieben.

Zur Herstellung derartiger Verbindungen geht man von den Vinylderivaten aus, also Derivaten des Äthylens (Tab. 2). Alle die Polymerisationsprodukte von solchen Vinylderivaten enthalten eine fortlaufende Kette von Kohlenstoffatomen. Dadurch unterscheiden sie sich von den Polykondensaten, bei denen die Methylenkette immer wieder durch Sauerstoff- oder Stickstoffatome unterbrochen ist.

¹¹ J. R. WHINFIELD und J. T. DICKSON, Brit. P. 578 079 (1941); J. R. WHINFIELD, Nature 158, 930 (1946).

Die Polyvinylverbindungen schmelzen im Gegensatz zu den Polyestern und Polyamiden nicht, sie erweichen nur. Für die Faserherstellung kann man deshalb nicht aus dem Schmelzfluß spinnen. Das Polymerisat muß aus einem Lösungsmittel verarbeitet werden. Die einzige Ausnahme davon macht der Grundkörper dieser Reihe, das Polyäthylen, das, je nach der durchschnittlichen Länge der Fadenmoleküle, bei Temperaturen bis zu 115 °C in eine viskose Schmelze übergeht¹². Wie bereits erwähnt, sind solche Temperaturen jedoch für textile Zwecke zu wenig hoch. Außerdem kann vorausgesagt werden, daß sich außer der Spinnfärbung nur schwer geeignete Farbstoffe, mit denen Polyäthylen nach den klassischen Methoden gefärbt werden könnte, finden lassen würden. Für technische Anwendungsgebiete ohne Wärmeeinwirkung können Polyäthylenfasern willkommen sein, da sie gegenüber Chemikalien sehr widerstandsfähig sind.

Die erste vollsynthetische Faser überhaupt, die technisch hergestellt worden ist, die bereits erwähnte PeCe-Faser, basiert auf nachchloriertem Polyvinylchlorid. Sie ist gegen Säuren sehr resistent, hat aber den Nachteil, bereits in heißem Wasser zu erweichen und etwas Chlorwasserstoff – Salzsäure – abzuspalten.

Das erste Produkt der Polyvinylreihe, das nicht nur temperaturbeständig ist, sondern sich außerdem durch eine außerordentliche Wetterbeständigkeit auszeichnet, ist Polyacrylnitril. Fasern aus diesem Material haben in der allerjüngsten Zeit große Bedeutung erlangt. Es darf wohl vorausgesagt werden, daß die Polyacrylnitrilfasern, insbesondere das amerikanische

Orlon¹³ und vielleicht die deutsche PAN-Faser, die größten Zukunftsaussichten haben und die nylonartigen Produkte mengenmäßig einholen, wenn nicht überflügeln werden. Das hängt vor allem damit zusammen, daß der Ausgangsstoff, das Acrylnitril, leichter, d. h. billiger zugänglich ist als Adipinsäure und Hexamethyldiamin. Die Entwicklung der Polyacrylnitrilfasern war erst möglich, als im Dimethylformamid¹⁴ ein geeignetes Lösungsmittel für diesen Stoff gefunden worden war.

Auf die technologischen Fragen der Herstellung der chemischen Ausgangsstoffe all dieser Fasern und ihre

¹² Brit. P. 471 590 (1936), Imp. Chem. Ind.; vgl. auch H. HOPFF, S. GOEBEL und R. KERN, Makromol. Chem. 4, 240 (1950).

¹³ Zur Chemie von Orlon vgl. R. C. HOUTZ, Textile Res. J. 20, 786 (1950).

¹⁴ H. REIN, DP.-Anmeldung I 72024; 13.4.1942; R. C. HOUTZ, US P. 2404714 (17.6.1942).

textilen Eigenschaften soll hier nicht näher eingegangen werden. Ein bestimmtes Grundlagenproblem dieses Gebietes scheint uns aber nicht nur für den Textilchemiker, sondern auch für den Mineralogen, den physikalischen Chemiker und andere Naturwissenschaftler von allgemeinem Interesse zu sein: Wieso sind gerade diese chemischen Körper faserbildend? Wieso verschwindet diese Eigenschaft, wenn wir nur geringe Änderungen an diesen Makromolekülen vornehmen?

Um diese Fragen beantworten zu können, ist es nötig, zuerst die Formen der Moleküle näher zu betrachten und dann besonders ihre Anordnung im festen Zustande zu studieren. Es wurde bereits erwähnt, daß STAUDINGER erstmals darauf aufmerksam machte, daß Makromoleküle nur dann faserbildenden Charakter haben, wenn sie fadenförmig sind. Das klassische Beispiel dafür ist ja die Cellulose, die Grundsubstanz der Baumwolle, des Flachses, Hanfs und der regenerierten Textilfasern: Die Cellulose besteht aus langen Reihen von mehreren tausend Glucosebausteinen, also Traubenzuckermolekülen.

Ein naher Verwandter der Cellulose ist das Amylopektin, der Hauptbestandteil der Stärke. Auch diese Verbindung baut sich aus Traubenzucker auf. Hier sind die Bausteine jedoch nicht nur eindimensional aneinandergereiht, sondern die Ketten sind vernetzt und verzweigt. Das ist der Grund dafür, daß man aus Stärke keine Fasern herstellen kann. Ebensowenig eignen sich dafür Eiweißkörper vom Typ der Globuline oder der Gelatine. Diese sind zwar auch Makromoleküle. Sie sind aber dreidimensionale Gebilde und haben kugelige Gestalt. Daß Fadenmoleküle faserbildend sind, läßt sich ja modellmäßig gut verstehen. So wie auf dem Spinnrad oder in der Spinnmaschine aus vielen kurzen Baumwoll- oder Wollfäserchen ein Faden entsteht, bildet sich durch das An- und Nebeneinanderfügen von Fadenmolekülen die einzelne Faser. Der Unterschied liegt in der Größenordnung: die Baumwoll- oder Wollfäserchen beim Spinnen sind einige Zentimeter lang und etwa ein Hundertstelzentimeter dick. Die Fadenmoleküle, aus denen die einzelne Faser besteht, sind jedoch einige 1000- bis 100000 mal kleiner.

Diese modellmäßige Vorstellung kann noch weitergeführt werden: Man erhält dann mechanisch besonders widerstandsfähige Garne oder Gewebe, wenn man langstapelige Fasern verwendet, d. h. solche, bei denen das einzelne Fäserchen nicht nur 1-2, sondern vielleicht 4 oder 5 cm lang ist. Eine analoge Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften beobachtet man auch, wenn man bei der Herstellung regenerierter oder vollsynthetischer Fasern die Länge der einzelnen Fadenmoleküle variiert. So hat eine Kunstseide aus Cellulose, welche im Mittel aus 1000 Glucosebausteinen pro Molekül aufgebaut ist, viel bessere Eigenschaften als eine sonst gleiche Faser, die aus halb so langen Fadenmolekülen besteht.

Dieser Vergleich kann noch weitergeführt werden: Vor dem eigentlichen Spinnen eines Fadens werden die Einzelfasern beim Kardieren gekämmt, d. h. aus ihrer regel-

losen Lage einigermaßen parallel gerichtet. Dieser Prozeß spielt auch bei der Herstellung der künstlichen Fasern eine Rolle: CAROTHERS hat, wie erwähnt, eine starke Verbesserung seiner Polykondensatfasern beobachtet, wenn er sie im Moment des Entstehens um den 5-10fachen Betrag streckte. Dadurch werden die Fadenmoleküle, die im geschmolzenen Zustand geknäuel waren, weitgehend parallel gerichtet. Dies ist der so außerordentlich wichtige Orientierungseffekt.

Wie kann man feststellen, ob die Moleküle parallel gelagert sind? Dazu benützt man ein dem Mineralogen zur Untersuchung der Atomabstände in Kristallen wohlvertrautes Mittel – die Untersuchung mit Röntgenstrahlen.

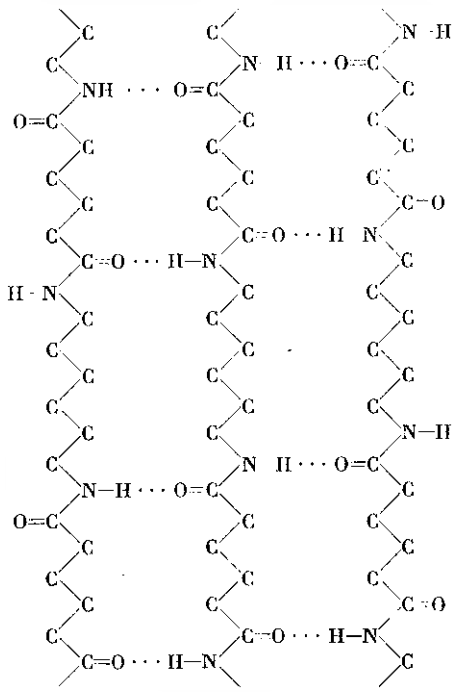
Bekanntlich verhalten sich Röntgenstrahlen an Kristallnetzebenen gleich wie das sichtbare Licht an einem Gitter: Da der Abstand der Atome in Kristallen von gleicher Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist, treten charakteristische Beugungerscheinungen auf. Aus den dabei entstehenden Interferenzen können die Abstände der Atome berechnet werden.

Wird ein einzelner Kristall von Röntgenstrahlen einer einzigen Wellenlänge durchstrahlt und wird er dabei gleichzeitig um eine senkrecht zur Strahlungsrichtung stehende Achse gedreht, so ergeben die Interferenzen der verschiedenen Netzebenen des Kristalles ein Bild von punktförmigen Interferenzen. Man nennt dies nach dem Entdecker ein BRAGG-Diagramm. Wird an Stelle eines Kristalles in bestimmter Stellung eine Vielzahl von Kristallen, ein Pulver, benützt, so erhält man ein sogenanntes DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Dieses besteht nicht aus Punkten, sondern aus konzentrischen Interferenzringen, da ja die einzelnen Kristalle in diesem Pulver alle möglichen Lagen zur Strahlungsrichtung einnehmen.

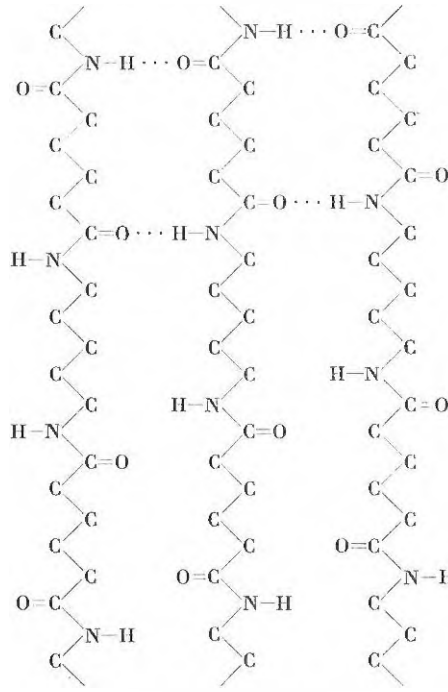
Ein vollkommen amorpher Körper, d. h. ein solcher, in dem keine gesetzmäßigen Abstände zwischen den Atomen oder Molekülen vorhanden sind, zeigt weder Interferenzpunkte noch -ringe, sondern bloß eine diffuse Streuung.

Untersucht man natürliche oder künstliche Textilfasern mit Röntgenstrahlen, so sieht man, daß in ihnen keinesfalls eine ungeordnete, amorphe Anordnung der Fadenmoleküle vorhanden ist. Man erkennt deutliche Interferenzringe – ja noch mehr: je stärker eine künstliche Faser bei ihrer Bildung an der Spinn Düse gestreckt wird, desto mehr gehen diese Ringe in Sicheln, ja gelegentlich sogar in Interferenzpunkte über.

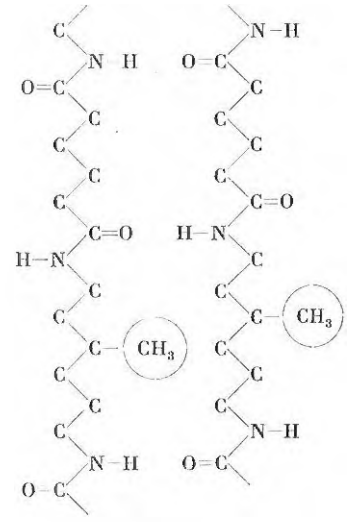
Daraus geht hervor, daß in der Faser zumindest ein Teil der Fadenmoleküle geordnet nebeneinanderliegt. Diesen Anteil nennt man deshalb die kristallinen Regionen. Die einzelnen Bezirke haben aber unter sich alle beliebigen Stellungen. Aus diesem Grunde beobachtet man Ringe und keine Punkte. Beim Strecken der Faser erfolgt ein Ausrichten, ein Orientieren der kristallinen Regionen in der Faserachse. Dabei erfolgt ein allmählicher Übergang eines DEBYE-SCHERRER- in ein BRAGG-Diagramm.



VII
(«Nylon 66»)



VIII
(«Nylon 56»)



IX

Ohne näher darauf einzugehen, sei noch erwähnt, daß nicht alle Fadenmoleküle geordneten Bezirken angehören. Man hat sogar Anhaltspunkte dafür, daß ein Teil eines einzelnen Moleküls in einer kristallinen, ein anderer Teil jedoch in einer amorphen Region sein kann. Die Frage, wie das Verhältnis der geordneten zu den ungeordneten Bezirken einer bestimmten Faser sei, ist besonders deshalb schwer zu beantworten, weil es keine scharfe Grenze zwischen den beiden Arten gibt. Es bestehen Übergänge, amorphe Gebiete mit einer gewissen Nahordnung usw.

Welches ist der Grund dafür, daß dieser Orientierung eine so große Bedeutung zukommt? Dies hängt mit den *intermolekularen Kräften* zusammen!

Der Chemiker interessiert sich vor allem für die Kräfte, die die Atome innerhalb desselben Moleküls zusammenhalten, wenn er irgendwelche chemische Reaktionen mit einer Verbindung durchführt. Daneben existieren aber noch solche, die zwischen zwei oder mehreren Molekülen wirken. Diese intermolekularen Kräfte spielen eine Rolle bei physikalischen Umwandlungen, so beim Schmelzen, bei der Kristallisation und für die mechanischen Eigenschaften fester Körper. Es ist wohl einleuchtend, daß eine feste Substanz in ihre Moleküle zerfallen, d. h. gasförmig werden würde, wenn nicht irgendwelche Kräfte vorhanden wären, die die Moleküle aneinander binden.

Von den verschiedenen Arten der intermolekularen Kräfte seien zwei erwähnt, die bei den Textilfasern sehr wichtig sind: die *Wasserstoffbrücken* und die *VAN DER WAALSschen Dispersionskräfte*.

Man hat beobachtet, daß zwischen zwei Molekülen eine erhebliche Anziehungskraft vorhanden ist, wenn ein an Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom *eines* Moleküls in die Nähe eines F-, O- oder N-Atoms eines andern Moleküls gelangen kann. Das Wasserstoffteilchen ist so klein, daß sich die beiden andern Atome auf den außerordentlich geringen Abstand von 2,5 bis 3,0 Å nähern können. Der Wasserstoff bildet eine Brücke zwischen den Molekülen, deshalb der Name H-Brücke. Über die Grundlagen der ihr innewohnenden Kräfte ist man heute erst teilweise orientiert: es handelt sich in erster Linie um eine elektrostatische Wirkung.

Betrachtet man nun beispielsweise die Polyamide, so sieht man, daß die NH-Gruppen mit den O-Atomen von Carboxyl-Gruppen eines andern Fadenmoleküls solche Wasserstoffbrücken bilden können (VII). Daß dies in der Tat ein ganz entscheidender Faktor für die faserbildenden Eigenschaften von Nylon ist, geht daraus hervor, daß ganz ähnliche Polyamide zur Faserherstellung ungeeignet sind. Ersetzt man z. B. den Wasserstoff der NH-Gruppe durch einen Methylrest, so erhält man eine Verbindung, die bereits bei Raumtemperatur zähflüssig ist. Das Fehlen der Wasserstoffbrücken setzt also den Erweichungspunkt um mehr als 200°C herab. In der Verbindung VIII sind intermolekulare Bindungen wohl noch möglich, doch in geringerer Zahl als beim normalen Nylon, da der Abstand der NH- und CO-Gruppen zum Teil zu groß ist. Nur beim eigentlichen Nylon aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin ist die größtmögliche Zahl von Bindungen vorhanden. Be-

finden sich Methylseitengruppen an der Methylenkette von Nylon (IX), so werden die faserbildenden Eigenschaften ebenfalls verringert: Diese voluminösen Reste verhindern, daß sich die brückenbildenden Atome auf den erwähnten Abstand von 2,5 bis 3 Å nähern können. Die Verbindung IX hat einen um 85 °C tieferen Schmelzpunkt als VII¹⁵.

H-Brücken sind außer bei Nylon auch bei den natürlichen und künstlichen Cellulosefasern sowie bei der Seide der für die guten Fasereigenschaften entscheidende Faktor. Wie steht es aber mit dem Polyäthylen und dem Terylen, wo die zur Wasserstoffbindung nötigen Atomgruppierungen gar nicht vorhanden sind?

Hier zeigt sich die Wirkung der nach dem holländischen Physiker VAN DER WAALS benannten Kräfte. Die sogenannte Zustandgleichung der Gase postuliert einen einfachen Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines Gases. Die Abweichungen der realen Gase von dieser Gleichung konnte VAN DER WAALS auf Kräfte zwischen den Molekülen zurückführen. Mit den Mitteln der modernen Quantentheorie gelang es später F. LONDON¹⁶ diese Kräfte genauer zu spezifizieren und zu berechnen. Man lernte dabei drei Typen zu unterscheiden, die auf der Wechselwirkung der Ladungswolken, der permanenten und der induzierten elektrischen Felder innerhalb der Moleküle beruhen. Diese Kräfte sind nicht nur für Gase, sondern auch für flüssige und feste Körper in mannigfachen Beziehungen von Bedeutung. Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem, daß sie mit zunehmender Entfernung der Moleküle voneinander rasch abnehmen. Die Dispersions- und Induktionswechselwirkung verkleinert sich mit der sechsten Potenz des Abstandes.

Wendet man diese Erkenntnisse qualitativ¹⁷ auf die Betrachtung der Chemie der Textilfasern an, so zeigt sich, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte nur bei solchen Fadenmolekülen wirksam ausgenutzt werden können, die eine schlanke und regelmäßige Form haben. Außerdem müssen auch hier durch das Strecken bei der Entstehung der Faser die Fadenmoleküle orientiert, d. h. parallel gerichtet werden. Terylen und die Polyäthylenfasern sind Beispiele dafür, daß mit VAN DER WAALSSchen Kräften *allein* die gewünschten mechanischen Eigenschaften erzielt werden können. Untersuchungen von HILL (*loc. cit.*) haben gezeigt, daß durch Methylgruppen als Seitenketten die Faserbildung noch mehr erschwert und der Schmelzpunkt bedeutend stärker erniedrigt wird als bei dem oben erwähnten Beispiel eines Polyamides (IX).

¹⁵ R. HILL und E. E. WALKER, *J. Polymer Sci.* 3, 609 (1948); R. HILL, *J. Soc. Dyers & Colourists* 68, 158 (1952).

¹⁶ F. LONDON, *Z. Physik* 63, 245 (1930); vgl. L. PAULING und E. B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics* (New York 1935), S. 383 ff.

¹⁷ Eine Übertragung der mit zweiatomigen Molekülen durchgeführten Ableitung von LONDON auf Makromoleküle steht unseres Wissens noch aus.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, daß auch in der Textilchemie ein Verständnis der Grundlagen und Zusammenhänge nur möglich ist, wenn Erkenntnisse aus andern Wissenschaften – hier also der Quantentheorie als Zweig der theoretischen Physik – angewendet werden.

Diese Gegenüberstellung von Nylon als Modellfall der intermolekularen Wirkung der H-Brücken, Polyäthylen als Prototyp der auf den VAN DER WAALSSchen Kräften basierenden Fasern scheint uns in der bisherigen Literatur noch kaum betont zu sein, obschon gerade für diese beiden Fasern schöne experimentelle Bestätigungen der soeben angeführten Darstellung vorliegen.

Bei Nylon und Polyäthylen gelang es nämlich, mit Hilfe der Röntgenfaserdiagramme nicht nur qualitativ eine Orientierung nachzuweisen, sondern es war möglich, die genaue Anordnung der Fadenmoleküle innerhalb der kristallinen Regionen auszumessen¹⁸.

Dies ist schematisch in Abb. 1 und 2 an einem Schnitt längs und quer zur Faserachse dargestellt. Bei Nylon sieht man, daß die Moleküle derart in Schichten angeordnet sind, daß die Wasserstoffbrücken tatsächlich voll zur Wirkung kommen. Bei Polyäthylen dagegen sind die Ketten innerhalb der Elementarzelle verdreht. Das erlaubt, daß sich die Fadenmoleküle in der dichtestmöglichen Raumpackung befinden und daß sich deshalb die VAN DER WAALSSchen Kräfte optimal geltend machen können.

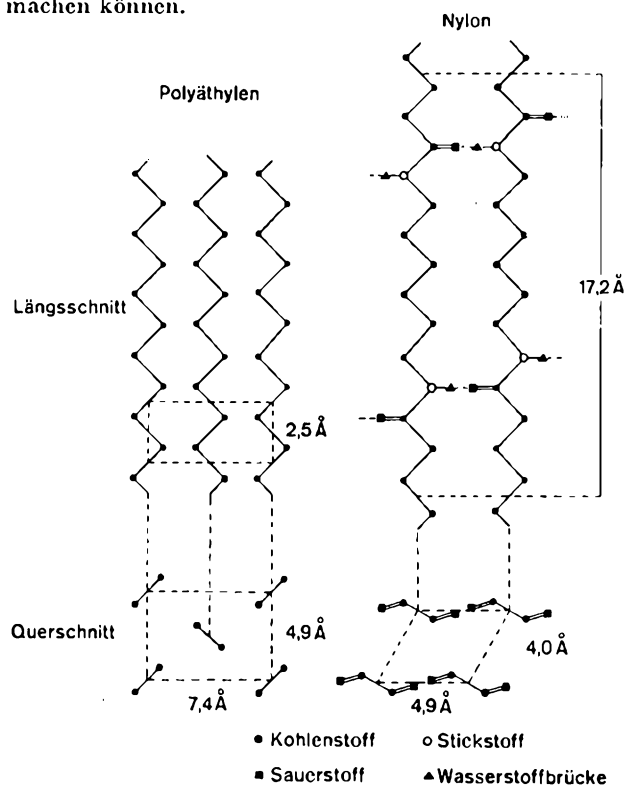


Abb. 1-2. Röntgenanalyse kristalliner Regionen von Polyäthylen und Nylon

¹⁸ Polyäthylen: C. W. BUNN, *Trans. Faraday Soc.* 35, 482 (1939); Nylon: C. W. BUNN und E. V. GARNER, *Proc. Royal Soc. A* 189, 39 (1947).

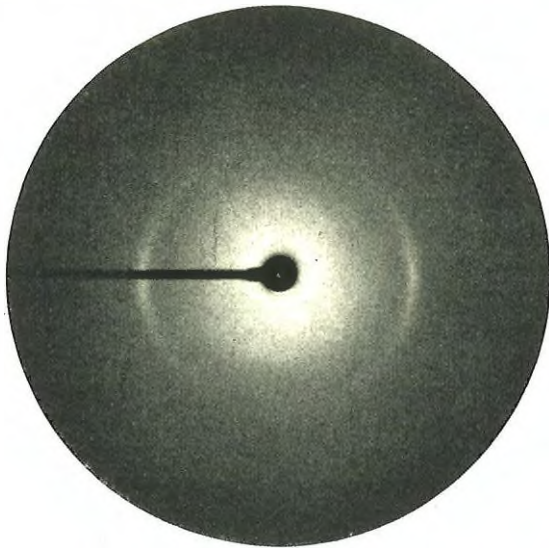


Abb. 3. Mäßig gestreckt

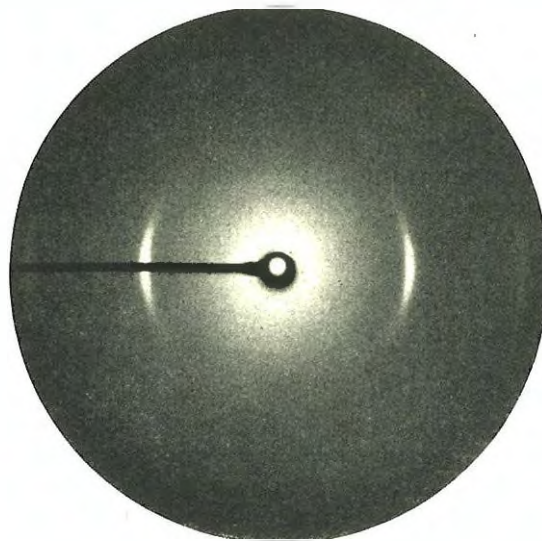


Abb. 4. Stark gestreckt

Röntgendiagramme verschieden hoch orientierter Polyacrylnitrilfasern

Leider ist bis heute einzig bei diesen zwei vollsynthetischen Fasern eine vollständige Kristallstrukturanalyse gelungen. Es war ein glücklicher Zufall, daß es sich dabei gerade um die Prototypen der VAN DER WAALSschen bzw. der H-Brücken-Bindung handelte. Es ist zu vermuten, daß in den Polyvinyl- und Polyacrylnitrilfasern beide Bindungsarten gleichzeitig vorhanden sind.

Untersuchungen über die Art der intermolekularen Kräfte, die Anordnung der Fadenmoleküle, des Orientierungsgrades und des Anteils der kristallinen Regionen haben nicht nur rein wissenschaftlich-akademisches Interesse, sondern eine große praktisch-technologische Bedeutung. Auf den Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften wurde schon verschiedentlich hingewiesen. Doch auch die Färbbarkeit hängt in ebensolchem Maße von ihnen ab. Alle vollsynthetischen Fasern haben die unangenehme Eigenschaft, sich schwerer anzufärben als die natürlichen Fasern¹⁹. Ein wesentlicher Grund dafür liegt in der verhältnismäßig hohen Orientierung der künstlichen Fasern. Welche großen Unterschiede in der Färbbarkeit sich dabei ergeben, zeigen zwei Versuche mit Polyacrylnitrilfasern, dem Material, das heute dem Färber noch die größten Probleme aufgibt. Der Einfluß der Orientierung auf die Färbbarkeit dieser Faser kann sehr anschaulich demonstriert werden, wenn zwei Garne, die eine übereinstimmende chemische Zusammensetzung (reines Polyacrylnitril) sowie praktisch den gleichen Polymerisations- und Polydispersitätsgrad haben, die sich aber in der Faserorientierung unterscheiden (vgl. Röntgendiagramme Abb. 3 und 4), gefärbt werden²⁰. Als Farbstoff wurde ein Vertreter einer neuen (noch nicht im Handel befind-

lichen) Gruppe von Farbstoffen, die für das Färben von Polyacrylnitril entwickelt wurden, gewählt²¹.

Der Farbstoff läßt sich aus schwachsaurem Bade ohne weitere Zusätze (Cuprosalze, Quellmittel usw.) färben und ergibt ein leuchtendes Blau von ähnlicher Nuance wie etwa Brillantsäurehau G auf Wolle, jedoch mit bedeutend bessern Licht- und Naßechtheiten (Licht Note 6). Die Farbtiefe einer zweiprozentigen Färbung erreicht auf der hochorientierten Faser nur einen Sechstel der Farbstärke auf der weniger stark gestreckten Faser. Analoge Befunde sind auch von andern künstlichen Textilmaterialien bekannt.

Häufig wird das färberische Verhalten von Nylon mit dem der Wolle verglichen. In diesem Falle darf nicht vergessen werden, daß außer den rein chemischen Unterschieden die Schwierigkeiten des Nylonfärbens weitgehend durch den höheren Orientierungsgrad bedingt sind. Wolle dagegen stellt in bezug auf die Anordnung der Fadenmoleküle etwas ganz anderes dar, obschon es sich keinesfalls um ein amorphes Gebilde handelt. Im Gegenteil, Wolle ist nicht nur wegen ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch wegen ihres kristallinen Aufbaus ein derart hochorganisiertes und ausgebildetes System, daß wir mit unsern besten chemischen und kristallographischen Arbeitsmethoden dieses Wunderwerk der Natur nur in seinen größten Umrissen erkennen können.

Dies soll zu einigen allgemeinen Schlußbetrachtungen überleiten. Wir haben gesehen, daß die wissenschaftliche chemische Technologie uns in den letzten Jahrzehnten die ersten vollsynthetischen Fasern gebracht hat. Diese Entwicklung ließe sich in eindrucklicher Weise durch die von Jahr zu Jahr rapid steigenden Produktionszahlen

¹⁹ Einige wenige Komplexe der Azoreihe verhalten sich insofern abweichend, als sie in Mischgeweben Nylon stärker als Wolle anfärben.

²⁰ Wir danken Herrn P.-D. Dr. H. LABHART, Physik-Labor der Ciba AG., für die Aufnahme der Diagramme.

²¹ Die Faseruntersuchungen, Farbstoffsynthesen und Färbversuche wurden in der wissenschaftlichen Abteilung des Farbendepartementes der Ciba AG. ausgeführt.

unterstreichen, so daß man sich tatsächlich fragen kann, ob wir Baumwolle und Wolle in zwanzig Jahren überhaupt noch kennen werden.

Demgegenüber scheint es uns wichtig, auf die Tatsache hinzuweisen, daß heute die Weltproduktion sämtlicher vollsynthetischer Fasern zusammen nur 1 % der Menge aller Fasern beträgt. Der Anteil der Baumwolle dagegen beträgt 70 % und auch die Wollgewinnung übertrifft die der vollsynthetischen Fasern um das 14fache. Allein diese Zahlen beweisen, daß die neuen Fasern nur auf einigen Spezialgebieten als ernsthafte Konkurrenten aufgetreten sind.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, wieviel einfacher, ja man darf wohl sagen, wieviel größer die chemische Zusammensetzung und der Aufbau von Nylon gegenüber der Wolle sind. Betrachten wir weiter die Cellulose, so scheint der Aufbau aus den Traubenzuckerbestandteilen recht einfach zu sein – und doch stehen wir vor einem Rätsel, wenn wir uns fragen, wie die einzelnen Fasern aus der Epidermis der Baumwollsamens chemisch gebildet werden, geschweige denn, daß es gelungen wäre,

diese Synthese im Laboratorium zu verwirklichen. Und erst die Entstehung des Seidenfadens, der in einer Drüse des Seidenspinners als wässrige Lösung vorliegt und beim Einspinnen des Kokons fest und unlöslich wird – eine Reaktion, die nach den Erfahrungen des Polyamidchemikers gar nicht möglich sein sollte!

Trotz der Überlegenheit der Kunstfasern in einzelnen Eigenschaften existiert noch keine Faser, die der Gesamtheit der Anforderungen für den wichtigsten Zweck der Textilfasern, der menschlichen Bekleidung, genügt. Die Wolle, von der Natur als Schutz gegen Witterungseinflüsse aller Art geschaffen, tut immer noch ihren Dienst. Die neuen Fasern stellen Wunderwerke menschlichen Scharfsinns und kühnen Unternehmertums dar. Sie haben ihre Zweckmäßigkeit für bestimmte Verwendungsgebiete bewiesen. Es tut diesen Höhepunkten der chemischen Forschung jedoch keinen Abbruch, wenn gerade wir Chemiker eingestehen, daß unsere Fasern verblassen neben den wahren Wunderwerken chemischer Zusammensetzung und submikroskopischen Aufbaus, die die Natur unablässig produziert.