Aus dem Laboratorium der European Research Associates, Brüssel, Belgien und dem Research Department der Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W.Va., USA.

# Über α,ω-Dicarboxyldisulfone und deren hochmolekulare, faserformende Polykondensationsprodukte

Von Christian F. Horn<sup>1</sup>)

(Eingegangen am 3. Februar 1959)

ZUSAMMENFASSUNG:

Zwei Gruppen von a, ω-Dicarboxyldisulfonen der allgemeinen Strukturen

$$ROOC(CH_{2})_{x}SO_{2}(CH_{2})_{y}SO_{2}(CH_{2})_{x}COOR$$
(I)  
(worin x = 3-5; y = 2,4-6,10; R = H oder CH<sub>3</sub>)  
$$ROOC(CH_{2})_{x}SO_{2}CH_{2} CH_{2}SO_{2}(CH_{2})_{x}COOR$$
(II)  
(worin x = 3-5; R = CH<sub>3</sub>)

wurden hergestellt. Während alle (I) und (II) mit Glykolen zu hochmolekularen, faserformenden Polyestern polykondensiert wurden, gelangten nur die (I) mit Diaminen zur Polyamidherstellung, deren x = 5 und y = 4-6,10 waren.

Der Zusammenhang zwischen Struktur und Schmelzpunkt der Polymeren wurde unter besonderer Berücksichtigung der  $-SO_2$ -Gruppen studiert und Schmelzpunktgesetzmäßigkeiten aufgestellt. Vergleiche mit Schmelzpunkten von strukturähnlichen Polymeren, die keine  $-SO_2$ -Gruppen enthalten, wurden durchgeführt, und der schmelzpunkterhöhende Effekt dieser Gruppen diskutiert.

Die Faserbildungseigenschaften und die Kaltverstreckbarkeit aller Polymeren wurde untersucht; zwölf Polymere wurden an einer Stabspinnapparatur versponnen und einige textile Eigenschaften bestimmt.

SUMMARY:

Two groups of  $\alpha, \omega$ -dicarboxydisulfones of the general structures

$$ROOC(CH_2)_x SO_2(CH_2)_y SO_2(CH_2)_x COOR$$
(I)  
(where x = 3-5; y = 2,4-6,10; R = H or CH<sub>3</sub>)  
$$ROOC(CH_2)_x SO_2 CH_2 CH_2 SO_2(CH_2)_x COOR$$
(II)  
(where x = 3-5; R = CH<sub>3</sub>)

were synthesized. While I and II were polycondensed with glycols to high molecular weight, fiber-forming polyesters, polyamides were prepared only from those I where x = 5 and y = 4-6,10.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Teil der Dissertation, Aachen 1958; Adresse des Autors: Union Carbide Chemicals Co., Research Department, South Charleston, W.Va., USA.

Correlations between structure and polymer melting point with special considerations given to the influence of the  $-SO_2$ -groups were studied and certain melting point generalities established. Comparisons with melting points of polymers of similar structures having no  $-SO_2$ -groups were conducted and the melting point increasing effects of these groups discussed.

The fiber-forming and cold-stretching properties of all polymers were tested; twelve polymers were melt-spun in a plunger type spinning machine and some textile properties determined.

## I. Einleitung

Der große Erfolg der Nylons und des Polyäthylenterephthalates als synthetische Fasern brachte eine Flut von Veröffentlichungen und Patenten auf dem Sektor der Polyamide und Polyester mit sich. Während in diesen Arbeiten eine große Anzahl von Polyestern und Polyamiden, die Äther- oder Thioäthergruppen<sup>2</sup>) oder auch, wie im Falle der Polymeren von Pyrazol-3,5-dicarbonsäure<sup>3</sup>), Stickstoff enthalten, hergestellt wurde, und der Einfluß dieser Gruppen auf solche Eigenschaften der Polymeren, wie Schmelzpunkt, Kristallinität und Faserformbarkeit in einer stattlichen Zahl von Veröffentlichungen<sup>4</sup>) diskutiert worden ist, kann man erstaunlich wenig Angaben über Polyester und Polyamide finden, die als "Heteroglied" die -SO<sub>2</sub>-Gruppe haben.

Bei den bisher untersuchten Sulfonpolyestern und -amiden handelt es sich um Monosulfondicarbonsäuren wie 4,4'-Sulfonyldibutter-, 5,5'-Sulfonyldivalerian-, 6,6'-Sulfonyldicapron- und 4,4'-Sulfonyldibenzoesäure<sup>5</sup>), die als Säurekomponenten verwandt wurden.

Zwei Disulfonyldicarbonsäuren, die man als Säurekomponenten in Polyamiden untersucht hat, haben folgende Struktur:

$$HOOC(CH_2)_5 NHSO_2(CH_2)_n SO_2 NH(CH_2)_5 COOH \qquad (n = 3,4)^{6})$$

Die Polyamide von diesen Säuren sind zwar faserformend, jedoch wegen der schwachen Acidität des H-Atoms am Sulfamid-Stickstoff relativ leicht alkalilöslich. Ebenso verhalten sich die Polyamide von N,N'-Sulfonyldiaminoessigsäure<sup>7</sup>).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Brit. P. 604075 (1946), Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI), Erf.: A. R. LOWE.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) U.S.P. 2551731 (1947), Celanese Corp. of America, Erf.: J. G. N. DREWITT und J. LINCOLN.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) siehe z. B. C. W. BUNN, J. Polymer Sci. 16 (1955) 323; H. A. STUART, Kunststoffe 44 (1954) 285; R. D. EVANS, H. R. MIGHTON und P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 2018.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>) U.S.P. 2571251 (1946), Celanese Corp. of America, Erf.: W. D. JONES; U.S.P. 2744088 bis 2744097 (1952), Eastman Kodak Co., Erf. J. R. CALDWELL.

<sup>6)</sup> U.S.P. 2223916 (1938), E. I. du Pont de Nemours & Co., Erf.: E. L. MARTIN.

<sup>7)</sup> Brit. P. 631020 (1947), British Celanese Ltd., Erf.: nicht angegeben.

Über α,ω-Dicarboxyldisulfone und deren Polykondensationsprodukte

Ähnlicher Struktur ist das Polymere von Tetramethylendisulfonyldichlorid, Hexamethylendiamin und Adipinsäure<sup>8</sup>), welches faserformend ist.

An anderer Stelle<sup>9</sup>) befinden sich Angaben, daß bis-(ω-Carboxylalkylenphenyl)sulfone mit Glykolen zu faserformenden Polyestern kondensiert werden können.

Polyester von -SO<sub>2</sub>-Gruppen enthaltenen Glykolen wie Sulfonyldiäthylenglykol<sup>10</sup>) oder bis-(4-β-Hydroxyläthoxyphenyl)sulfon<sup>11</sup>) und Dicarbonsäuren ergeben Polymere von geringem textiltechnischen Interesse.

Vollständigkeitshalber seien noch die Polymethylensulfone

$$-SO_2(CH_2)_xSO_2(CH_2)_y \rightarrow m$$

genannt, die durch hohe Schmelzpunkte charakterisiert sind<sup>12</sup>).

Die fragmentarischen Daten über  $-SO_2$ -Gruppen enthaltenden Polyester und -amide haben bislang keine systematischen Untersuchungen über den Einfluß der  $-SO_2$ -Gruppe, bzw. der Struktur der Sulfonmonomeren auf die Schmelzpunktgesetzmäßigkeiten dieser Polykondensationsprodukte und deren faserformenden Eigenschaften zugelassen. Nur allgemein hat man bisher feststellen können, daß bei der Oxydation eines Polythioäther-esters bzw. -amides zum entsprechenden Polysulfon der Polymerschmelzpunkt ansteigt<sup>13</sup>).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun:

1. mit der Herstellung zweier Gruppen von α,ω-Dicarboxyldisulfonen der allgemeinen Strukturen

$$ROOC(CH_{2})_{x}SO_{2}(CH_{2})_{y}SO_{2}(CH_{2})_{x}COOR$$
(I)  
(worin x = 3-5; y = 2,4-6,10; R = H oder CH<sub>3</sub>)  

$$ROOC(CH_{2})_{x}SO_{2}CH_{2} CH_{2}SO_{2}(CH_{2})_{x}COOR$$
(II)  
(worin x = 3-5; R = CH<sub>3</sub>);

2. der Polykondensation dieser Verbindungen mit Glykolen und Diaminen zu hochmolekularen, faserformenden Polyestern und -amiden;

<sup>8)</sup> Brit. P. 523506 (1939), E.I. du Pont de Nemours & Co., Erf.: nicht angegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>) U.S.P. 2595343 (1948), Celanese Corp. of America, Erf.: J. G. N. DREWITT und J. LINCOLN.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>) J. COLOGNE und P. STUCHLIK, Bull. Soc. chim. France 1950, 832.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>) U.S.P. 2593411 (1949), Eastman Kodak Co., Erf.: J. R. CALDWELL.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>) Brit. P. 661811 (1949), British Celanese Ltd., Erf.: H. D. NOETHER; Vortrag von Dr. H. D. NOETHER am 7. 9. 1956 anläßlich der Tagung der Fiber Society in New York City.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>) R. HILL, Fibres from Synthetic Polymers, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1953, S. 154.

- 3. dem Studium der Beziehung zwischen Sulfonstruktur und Polymerschmelzpunktsgesetzmäßigkeiten;
- 4. der Charakterisierung der Fasereigenschaften der Polymeren.

Die Verbindungen der Gruppe (II) wurden nur mit Glykolen zu Polyestern kondensiert, während die Sulfone (I) sowohl zu Polyestern als auch mit Diaminen teilweise zu Polyamiden umgesetzt wurden.

# II. Polykondensationsmonomere

Die für diese Arbeit ausgewählten, bisher in der Literatur unbekannten α,ω-Dicarboxyldisulfone, nämlich:

CH<sub>3</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOCH<sub>3</sub> Dimethyl-5,5'-(äthylendisulfonyl)divalerianat

CH<sub>3</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> Dimethyl-6,6'-(äthylendisulfonyl)dicapronat

 $\label{eq:ch_3OOC(CH_2)_3O2(CH_2)_4O2(CH_2)_3COOCH_3} \\ Dimethyl-4,4'-(tetramethylendisulfonyl)dibutyrat$ 

CH<sub>3</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> Dimethyl-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat

 $CH_{3}OOC(CH_{2})_{5}SO_{2}(CH_{2})_{5}SO_{2}(CH_{2})_{5}COOCH_{3}$ Dimethyl-6,6'-(pentamethylendisulfonyl)dicapronat

CH<sub>3</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub> Dimethyl-6,6'-(hexamethylendisulfonyl)dicapronat

$$\label{eq:charge} \begin{split} & CH_3OOC(CH_2)_5SO_2(CH_2)_{10}SO_2(CH_2)_5COOCH_3\\ & Dimethyl-6,6'-(decamethylendisulfonyl)dicapronat \end{split}$$

 $CH_3OOC(CH_2)_3SO_2CH_2$   $CH_2SO_2(CH_2)_3COOCH_3$ Dimethyl-4,4'-(para-xylylendisulfonyl)dibutyrat

 $CH_3OOC(CH_2)_4SO_2CH_2$   $CH_2SO_2(CH_2)_4COOCH_3$ Dimethyl-5,5'-(para-xylylendisulfonyl)divalerianat

 $CH_3OOC(CH_2)_5SO_2CH_2$   $CH_2SO_2(CH_2)_5COOCH_3$ Dimethyl-6,6'-(para-xylylendisulfonyl)dicapronat

wurden nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:



Die folgenden Glykole und Diamine wurden in den Polykondensationen verwendet: Äthylenglykol, 1,4-Butandiol und -diamin, 1,5-Pentandiol und -diamin, 1,6-Hexandiol und -diamin, 1,10-Decandiol und -diamin. Alle Verbindungen hatten den p.a.-Reinheitsgrad.

## III. Polykondensationsmethodik

## 1. Polyester

Da die  $\alpha,\omega$ -Dicarboxyldisulfone sich als thermostabil erwiesen, wurden alle Polykondensationen in der Schmelze in N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt, – in den meisten Fällen bei Atmosphärendruck. Zur leichten Entfernung der Kondensationsbeiprodukte wurde ein Reaktionsgefäß verwendet, welches unten eine Glasfritte 1 angeschmolzen hat und wo-



Abb. 1. Polykondensationsgefäß.  $A = N_2$ -Überleitungsrohr;  $B = N_2$ -Durchleitungsrohr; C = Vorlage für Polykondensationsbeiprodukte; D = Glasfritte

durch pro Minute bis zu sieben Liter eines inerten Gases geschickt werden konnte, welches so in feiner Verteilung durch die Schmelze strömte. Durch die relativ hohe Gasströmungsgeschwindigkeit konnten auch in einigen Fällen höher siedende Glykole unter dem Siedepunkt "herausgeblasen" werden. In einigen Ausnahmefällen wurden die Polykondensationen im Stickstoff-Vakuum von 0,5-5 mm Hg. durchgeführt.

In allen Experimenten ging man vom Dimethylester aus, so daß als erste Stufe der Esteraustausch vorgenommen wurde. Diese Umesterung wurde in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Magnesiumacetat oder Dibutylzinnoxyd und Tetraisopropyltitanat, bei Temperaturen, die unter dem Siedepunkt des Glykols lagen, unter Verwendung von 2- bis 6fach molarem Überschuß an Glykol durchgeführt. Ein geringer N<sub>2</sub>-Strom durch die Schmelze beschleunigte die Entfernung des gebildeten Methanols. In der zweiten Stufe, der Glykoldestillation, wurde der Überschuß Glykol unter Mithilfe eines lebhaften N<sub>2</sub>-Stromes (1-21/min) aus der Mischung entfernt. Die dritte Stufe ist die eigentliche Polykondensation, die etwa 10–100 °C oberhalb des Polymerschmelzpunktes stattfand und bei der Glykol als Kondensationsbeiprodukt abgespalten wurde. Die Katalysatoren waren auch in der Polykondensationsreaktion wirksam. Für gute Durchmischung der Schmelze und die Entfernung des abgespalteten Glykols sorgte ein reger N<sub>2</sub>-Strom (2-71/min).

Das folgende Schema spiegelt den Reaktionsverlauf wieder:

#### a) Esteraustausch

- x CH<sub>3</sub>OOC-R-COOCH<sub>3</sub> + 4x HO-R'-OH  $\rightarrow$
- x HO-R'-OOC-R-COO-R'-OH + 2x CH<sub>3</sub>OH + 2x HO-R'-OH

#### b) Glykoldestillation

der Glykolüberschuß (2x HO-R'-OH) wird abdestilliert

#### c) Polykondensation

 $x \text{ HO}-R'-\text{OOC}-R-\text{COO}-R'-\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{HO}\left[R'-\text{OOC}-R-\text{COO}\right]_{x}R'-\text{OH}$ (x-1) HO-R'-OH

### 2. Polyamide

Auch in der Herstellung der Polyamide wurde die Schmelzmethode bevorzugt, und alle Reaktionen wurden bei Atmosphärendruck und in  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. In den Polykondensationen, wo man mit einer stöchiometrischen Mischung des Diamins und der Säure anstatt mit dem einheitlichen "Nylon-Salz" der beiden Komponenten arbeitete, wurden beide Verbindungen erst mit Äthanol zu einer Paste angerührt, mit der das Polykondensationsrohr beschickt wurde. Letzteres hatte die Gestalt eines größeren Reagenzglases mit im oberen Drittel angebrachten Seitenarm.

Im Unterschied zur Polyesterkondensation, die zweckmäßigerweise in drei Unterstufen eingeteilt wurde, kann man die Polyamidkondensation als eine mehr oder weniger einstufige Reaktion ansehen, die nach folgendem Reaktionsschema verläuft:

$$\mathbf{x} \operatorname{HOOC-R-COOH} + \mathbf{x} \operatorname{H_2N-R'-NH_2} \xrightarrow{\Delta} \operatorname{HO}_{\underline{1}}^{\underline{1}}\operatorname{OC-R-CONH-R'-NH}_{\underline{1}}^{\underline{1}}\mathbf{x} \operatorname{H} + (\mathbf{x} \cdot \mathbf{1})\operatorname{H_2O}$$

Über a, ω-Dicarboxyldisulfone und deren Polykondensationsprodukte

## IV. Charakterisierung der Polymeren

## 1. Messung des Polymerschmelzpunktes

Der Schmelzpunkt der semikristallinen Sulfonpolyester und -amide wurde nach dem Prinzip von FLORY mit einem Heiztischmikroskop vom Typ "KOFLER"<sup>14</sup>) unter gekreuzten Nicols bestimmt<sup>15</sup>). Der Heiztisch wurde langsam (1°C pro Minute) aufgeheizt und das Verschwinden der letzten durch Doppelbrechung im polarisierten Licht im vollen Spektrum aufleuchtenden Kristallanteile als Schmelzpunkt registriert. Diese Messung wurde für jedes Polymere dreimal durchgeführt und das Mittel dieser Werte als endgültiger Schmelzpunkt angesehen.

Die Beeinflussung des Schmelzpunktes durch verschiedene thermische Vorbehandlungen wurde weitgehendst dadurch eliminiert, daß jedes Polymere für eine Zeitspanne von 30 Minuten von der Polykondensationstemperatur auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde<sup>16</sup>).

In jedem Experiment wurde fernerhin darauf geachtet, daß sich das Polymere hinsichtlich seines Schmelzpunktes im Bereich der Molekulargewichtsunabhängigkeit befindet. Dies konnte ohne weiteres durch das Faserbildungsvermögen der Polymerschmelze bestimmt werden.

### 2. Messung der "reduzierten Viskosität"<sup>16a</sup>)

Die für die Polymeren dieser Arbeit verwandte Viskositätsgröße ist die "reduzierte Viskosität"  $I_R$ , die mit einem OSTWALD-Viskosimeter bestimmt wurde. Die Messungen wurden bei einer Konzentration c = 0,2 und einer Temperatur von 30°C durchgeführt. Als Lösungsmittel diente eine Mischung von Phenol-Tetrachloräthan (Gewichtsverhältnis 3:2).

### 3. Schmelzspinnen

Um den praktischen Wert der hier beschriebenen Polyester und Polyamide als Faserbildner einschätzen zu können, wurden neben der qualitativen Beurteilung des Fadenbildungsvermögens durch Fadenziehen von der Schmelze zwölf Polymere schmelzversponnen. Die Auswahl der Polymeren richtete sich nach Gesichtspunkten wie Schmelzpunkt, reduzierte Viskosität, Farbe und den vorhergegangenen qualitativen Untersuchungen.

Zum Schmelzspinnen<sup>17</sup>) wurde eine Stabspinnapparatur<sup>19</sup>) verwandt. Verstreckt wurden die Fäden zwischen Zimmertemperatur und 100 °C.

- 14) KOFLER-Schmelzpunktmikroskop, hergestellt von Optische Werke Reichert, Wien.
- <sup>15</sup>) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 2018; R. C. REINHARDT, Ind. Engng. Chem. 35 (1943) 422.
- <sup>16</sup>) O. B. EDGAR und R. HILL, J. Polymer Sci. 8 (1952) 1.
- <sup>16a</sup>) Der Ausdruck "reduzierte Viskosität" wurde deshalb verwendet, weil er einerseits im Zusammenhang mit anderen Arbeiten, die nicht in dieser Veröffentlichung enthalten sind, zweckmäßig war, andererseits, weil er der hier gestellten Anforderung, als relatives Vergleichsmaß für die Polymeren unterschiedlichen Molekulargewichts zu dienen, durchaus genügt. Eine Berechnung der gebräuchlichen "intrinsic viscosity" war von den vorhandenen Daten nicht möglich.
- <sup>17</sup>) Die Spinnversuche wurden in Zusammenarbeit mit Mr. J. S. ROBERTS des Textilforschungslabors der UNION CARBIDE CHEM Co. in South Charleston, W.Va., USA, und mit Dr. VAN BOCHOVE des T.N.O. Delft, Holland, durchgeführt.
- <sup>18</sup>) vgl. z. B.: U.S.P. 2253089 (1939), Du Pont, Erf.: R. R. NYDEGGER.

# V. Diskussion

# 1. Schmelzpunktgesetzmäßigkeiten der Polyester von aliphatischen a,ω-Dicarboxyldisulfonen (I) und Glykolen

Vergleicht man die Schmelzpunkte einiger Sulfonpolyester mit denen entsprechender Struktur, wo die  $-SO_2$ - durch  $-CH_2$ -Gruppen ersetzt sind, z. B.

	$\frac{1}{2}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COO $\frac{1}{2}$ m	Schmp. 87°C
	$\left[ (CH_2)_2 OOC(CH_2)_4 SO_2(CH_2)_2 SO_2(CH_2)_4 COO \right]_m$	Schmp. 187°C
	$\frac{1}{2}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COO $\frac{1}{2}$ m	Schmp. 187°C
oder	$\left[ (CH_2)_6 OOC (CH_2)_{12} COO \right]_m$	Schmp. 76°C <sup>19</sup> )
	$\frac{1}{2}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COO $\frac{1}{2}$ m	Schmp. 166°C
	$f(CH_2)_{a}OOC(CH_2)_{3}SO_2(CH_2)_{4}SO_2(CH_2)_{3}COO_{m}$	Schmp. 162°C

so kann man bei den Sulfonpolymeren erheblich höhere Schmelzpunkte feststellen. Im ersten Beispiel sind es 100 °C Differenz, während es im zweiten nur 90 °C sind. Es ist nun bekannt, daß mit ansteigender Kettengliederzahl pro Monomereneinheit der Schmelzpunkt nicht -SO<sub>2</sub>-Gruppen enthaltender Polyester einem Grenzwert zustrebt, der um etwa 70 °C liegt<sup>19</sup>). Dies erklärt, warum die Schmelzpunktdifferenzen zwischen diesen und den Sulfonpolyestern mit ansteigender Monomerenkettengliederzahl kleiner werden.

Abb. 2-8. Schmeizpunktdiagramme der Polyester  $[(CH_2)_Z OOC(CH_2)_X SO_2(CH_2)_X SO_2(CH_2)_X COO]_m$ (III). \* = Zahi - CH\_2- und -SO\_2-Gruppen pro Monomereneinheit. • = extrapoliert;



<sup>19</sup>) R. HILL und E. E. WALKER, J. Polymer Sci. 3 (1948) 615.



131



132

Die besonders bei den Sulfonpolyestern von relativ kleiner Monomerenkettengliederzahl bedeutend höheren Schmelzpunkte sind offensichtlich auf die  $-SO_2$ -Gruppen zurückzuführen. Den Einfluß dieser Gruppen auf den Polymerschmelzpunkt kann man in folgender Weise erklären:

(a) Auf Grund des hohen Dipolmoments der -SO<sub>2</sub>-Gruppen kann man verstärkte zwischenmolekulare Attraktionskräfte (Dipolkräfte) zwischen den Ketten postulieren, die hohe Schmelzpunkte begünstigen.

(b) Durch die Sperrigkeit der  $-SO_2$ -Gruppen werden die Rotationsschwingungen der ihnen benachbarten Glieder beeinträchtigt. Dies verleiht dem Molekül zusätzliche Starrheit bzw. geringere Biegsamkeit, wovon höhere Schmelzpunkte resultieren.

Eine detaillierte Betrachtung der Struktur-Schmelzpunkt-Zusammenhänge der Sulfonpolyester

$$\frac{1}{2} (CH_2)_z OOC(CH_2)_x SO_2(CH_2)_y SO_2(CH_2)_x COO_{\perp m}^{\uparrow} (III)$$

erlaubt Tab. 1.

Wie aus Tab. 1 eindeutig hervorgeht, unterscheiden sich die Polymeren gleicher Kettengliederzahl schmelzpunktweise entsprechend der Anordnung ihrer Methylengruppen im Molekül. Diese Unterschiede kommen besonders charakteristisch in Polymergruppen 2-4, 6 und 8 zum Ausdruck. Vergleicht man die Schmelzpunkte innerhalb dieser Gruppen, so zeichnen sich zwei Regelmäßigkeiten ab.

(c) Die y  $-CH_2$ - zwischen den zwei  $-SO_2$ -Gruppen sind in erster Linie für die Höhe des Schmelzpunktes verantwortlich, d. h. in einer homologen Sulfonpolyesterreihe gleicher Kettengliederzahl pro Monomereneinheit ist der Schmelzpunkt um so höher, je kleiner y im  $-SO_2-(CH_2)_y-SO_2-$ Mittelglied ist.

(d) Im Falle von homologen Sulfonpolyestern gleicher Monomerkettengliederzahl und gleichen  $-SO_2-(CH_2)_y-SO_2$ -Mittelglieds sind die Schmelzpunkte um so höher, je kleiner z im  $-OOC(CH_2)_zCOO$ -Glied ist.

Diese Verhältnisse sind ergänzend in Abb. 9 illustriert. Hier zeigt sich, daß bei gleicher Monomerenkettengliederzahl das Mittelglied zwischen den  $-SO_2$ -Gruppen einen stärkeren Einfluß auf die Höhe des Polymerschmelzpunktes ausübt als das glykolische Glied.

Die unter (d) beschriebene Beobachtung über den Einfluß der glykolischen Komponente innerhalb einer Gruppe von Polymeren gleicher Monomerenkettengliederzahl und mit gleichem Mittelglied beruht auf den Schmelzpunkten der Polymerpaare 1.2.1-1.1.2 in Gruppe 2, und 1.2.2-1.1.4 und 1.4.1-1.3.4 in Gruppe 4. Hiernach wird die durch die anwachsende Zahl der  $-CH_2$ -Gruppen im glykolischen Teil vergrößerte Be-

Gruppe No.	Polymer No.	Zahl der –CH <sub>2</sub> - und –SO <sub>2</sub> -Gruppen pro Monomereneinheit	x	у	Z	Schmp. in °C
1	1.1.1	14	4	2	2	187-188
	1.3.1	14	3	4	2	186-187
2	1.2.1	16	5	2	2	186-187
	1.1.2	16	4	2	4	183-185
	1.3.2	16	3	4	4	173-175
3	1.1.3	17	4	2	5	162-164
	1.3.3	17	3	4	5	155-158
4	1.2.2	18	5	2	4	180-182
	1.1.4	18	4	2	6	166-167
	1.4.1	18	5	4	2	166-168
	1.3.4	18	3	4	6	159-161
5	1.5.1	19	5	5	2	154-156
6	1.2.3	20	5	2	6	158-161
	1.4.2	20	5	4	4	154-157
	1.6.1	. 20	5	6	2	150-152
7	1.5.2	21	5	5	4	151-153
8	1.1.5	22	4	2	10	155-156
	1.4.3	22	5	4	6	149-150
	1.3.5	22	3	4	10	148-150
	1.6.2	22	5	6	4	145-146
9	1.5.3	23	5	5	6	146-147
10	1.2.4	24	5	2	10	149-152
	1.6.3	24	5	6	6	138-140
	1.7.1	24	5	10	2	140-141
11	1.4.4	26	5	4	10	139-142
	1.7.2	26	5	10	4	138-139
12	1.5.4	27	5	5	10	135-138
13	1.6.4	28	5	6	10	130-132
	1.7.3	28	5	10	6	130-132

Tab. 1. Struktur-Schmelzpunkt-Zusammenhänge der Polyester (III)



Abb. 9. Schmelzpunktkurven einiger Polyester (III). Schmelzpunktkurve A rührt von Schmelzpunkten der (III), worin x = 5, y = 2,4-6,10, z = 2; Kurve B stammt von solchen (III), worin x = 5, y = 2, z = 2,4,6,10. \* = y --CH<sub>g</sub>-Gruppen in Kurve A oder z in Kurve B





weglichkeit des Kettenmoleküls offensichtlich nicht durch die entsprechende Verkleinerung von x in den  $-OOC(CH_2)_xSO_2$ -Einheiten kompensiert. Dies wird damit erklärt, daß das Ätherglied der Estergruppen als Ausgangspunkt erhöhter Drehschwingungen um so mehr zur Auswirkung kommt, je länger die  $-CH_2$ -Kette zwischen den Estergruppen ist. Eine Verschiebung der  $-CH_2$ -Gruppen von den  $-OOC(CH_2)_xSO_2$ - zu den  $-COO(CH_2)_zOOC$ -Einheiten bringt deshalb auch eine Vergrößerung der Rotationsschwingungen mit sich, was sich in tieferen Schmelzpunkten äußert.

Die von Polymergruppe 9 aufwärts immer geringer werdenden Schmelzpunktdifferenzen darf man wohl auf die zunehmende Monomerenkettengliederzahl zurückführen, wodurch der Einfluß der -SO<sub>2</sub>-Gruppen auf den Schmelzpunkt immer schwächer wird.

# 2. Schmelzpunktgesetzmäßigkeiten der Polyester von aromatisch-aliphatischen α,ω-Dicarboxyldisulfonen (II) und Glykolen

Verglichen mit den aliphatischen Sulfonpolyestern (III) sind die Schmelzpunkte der Polymeren

$$\frac{1}{(CH_2)_2OOC(CH_2)_xSO_2CH_2} CH_2SO_2(CH_2)_xCOO_{m}$$
(IV)

beträchtlich höher. Dies wird damit begründet, daß durch die Gegenwart von para-Phenylengruppen den  $-SO_2CH_2$  CH $_2SO_2$ -Mittelgliedern zusätzliche Steifheit verliehen wird, welche das Molekül weniger biegsam macht und somit höhere Schmelzpunkte begünstigt. Dazu kommen noch die intermolekularen Dispersionskräfte, die man sich als von den aromatischen Ringen ausgehend vorstellen kann.

Der schmelzpunkterhöhende Effekt des para-Phenylengliedes in den Sulfonpolyestern geht aus Abb. 13 hervor.

Zur detaillierten Betrachtung der Struktur-Schmelzpunkt-Beziehungen innerhalb der Polyester (IV) sind diese schematisch entsprechend ihrer Monomerenkettengliederzahl in Tab. 2 angeordnet.

Überraschenderweise zeigt sich in den Polymergruppen 2-5 deutlich, daß die Schmelzpunkte dieser Sulfonpolyester innerhalb homologer Gruppen gleicher Monomerenkettengliederzahl unabhängig von der Anordnung der  $-CH_2$ -Gruppen praktisch gleich sind. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen über die Polyester (III), wo neben dem Mittelglied, – was ja in den Polymeren (IV) konstant ist –, die Länge der  $-CH_2$ -Kette der glykolischen Komponente einen ausgeprägten Einfluß auf die Höhe des Schmelzpunktes haben. Dies wird damit erklärt, daß das  $-SO_2CH_2$  CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-Mittelglied durch seine komplexe Starrheit, herrührend vom Benzolring und den  $-SO_2$ -Gruppen, und als ein Zentrum



Abb. 13. Schmelzpunktkurven der Polyester  $f(CH_2)_2OOC(CH_2)_5SO_2R_{1-6}SO_2(CH_2)_5COO_1m$ , worin



Tab. 2. Struktur-Schmelzpunkt-Zusammenhänge der Polyester (IV)

Gruppe No.	Polymer No.	Zahl der –CH2- und –SO2-Gruppen pro Monomereneinheit	x z	Schmp. in °C
1	2.1.1	12	3 2	231-233
2	2.1.2	14	34	212-215
	2.2.1	14	4 2	212-214
3	2.1.3	16	36	201 - 203
	2.2.2	16	44	203 - 205
-	2.3.1	16	52	196-197
4	2.2.3	18	4 6	190-192
	2.3.2	18	54	189-190
5	2.1.4	20	3 10	182-183
	2.3.3	20	56	179-181
6	2.2.4	22	4 10	175-177
7	2.3.4	24	5 10	172-174

Abb. 14-17.	Schmelzpunktdiagramme der Polyamid	le
-{(CH <sub>s</sub> ) <sub>z</sub> NHO	C(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>V</sub> SO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CONH+m	(V)
# = ZahlCH	2- undSO2-Gruppen pro Monomerenein	nheit



Abb. 14. y = 4, z = 6,10;



138



des Wechselspiels zwischenmolekularer Kräfte, derartig bestimmend den Schmelzpunkt dieser Polymeren beeinflußt, daß eine Veränderung in der Anordnung der  $-CH_2$ -Gruppen zwischen den  $-COO(CH_2)_z$ -OOC- und  $-OOC(CH_2)_xSO_2$ -Gliedern im Schmelzpunkt nicht offenbar wird.

Dieser Fall ist gut vergleichbar mit den Polyalkylensulfonen<sup>20</sup>), bei denen nur die Gesamtzahl der -CH<sub>2</sub>-Gruppen pro Monomereneinheit und nicht deren molekulare Anordnung schmelzpunktbestimmend sind.

х у	Schmp. in °C
4 6	243
64	243
55	243

Tab. 3.	Schmelzpunkte	von Polya	lkylensulfonen
---------	---------------	-----------	----------------

 $+SO_2(CH_2)_xSO_2(CH_2)_y$ 

# Schmelzpunktgesetzmäßigkeiten der Polyamide von aliphatischen α,ω-Dicarboxyldisulfonen (I) und Diaminen

Die Schmelzpunktdiagramme für die Polyamide

$$\frac{1}{L}(CH_2)_z NHOC(CH_2)_5 SO_2(CH_2)_y SO_2(CH_2)_5 CONH \frac{1}{2}m$$
(V)

zeigen in Abb. 15–17 bei den Polymeren mit Pentamethylendiamin die erwartete Zickzackform. Dies ist jedoch nicht der Fall in Abb. 18, wo die Schmelzpunkte von Sulfonpolyamiden mit konstantem Diaminglied aber variierendem y des  $-SO_2(CH_2)_ySO_2$ -Mittelgliedes in Kurve A aufgetragen sind. Wo man hier für die ungerade Monomerenkettengliederzahl (y = 5) einen Zacken erwarten sollte, verläuft die Kurve in relativ ebenmäßigem Abstieg. Zum Vergleich sind in Kurve B die Schmelzpunkte einiger keine  $-SO_2$ -Gruppen enthaltenden Polyamide mit gleichem Diaminglied aber von variierender Zahl  $-CH_2$ -Gruppen in der Säurekomponente aufgetragen worden.

Diesen Beobachtungen nach scheint das  $-SO_2(CH_2)_ySO_2$ -Mittelglied nicht dem Gesetz der variierenden Schmelzpunkte mit gerader und ungerader Kettengliederzahl unterworfen zu sein, was mit den Ergebnissen über die Polyalkylensulfone (Tab. 3) als auch nach Kurve A in Abb. 9 mit den aliphatischen Sulfonpolyestern (III) übereinstimmt. Es wird deshalb angenommen, daß die Rotationsschwingungen in der Säurekomponente der Polyamide durch die Gegenwart der zwei  $-SO_2$ -Gruppen beeinträchtigt werden, so daß das  $-SO_2(CH_2)_ySO_2$ -Mittelglied als eine Art Molekülteileinheit von verstärkter Starrheit auftritt und dadurch die gerade oder ungerade Zahl von y schmelzpunktmäßig nicht zum Ausdruck kommt.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>) Vortrag von Dr. H. N. NOETHER der Celanese Corp. of America anläßlich der Tagung der Fiber Society in New York City am 7. Sept. 1956.



In Tab. 4 sind die Polyamide (V) hinsichtlich ihrer Monomerenkettengliederzahlen zum besseren Verständnis der Struktur-Schmelzpunkt-Zusammenhänge schematisch angeordnet.

Gruppe No.	Polymer No.	Zahl derCH2- und SO2-Gruppen pro Monomereneinheit	Z	у	Schmp. in °C
1	3.2.1	21	4	5	232
2	3.1.1	22	6	4	241 - 243
	3.3.1	22	4	6	228
	3.2.2	22	5	5	212
3	3.2.3	23	6	5	226 - 228
1	3.3.2	23	5	6	210-211
4	3.3.3	24	6	6	222
5	3.1.2	26	10	4	236-238
	3.4.1	26	4	10	219-221
6	3.2.4	27	10	5	223
	3.4.2	27	5	10	202
7	3.3.4	28	10	6	218 - 220
	3.4.3	28	6	10	210
8	3.4.4	32	10	10	207-210

Tab. 4. Struktur-Schmelzpunkt-Zusammenhänge der Polyamide (V)

Ein Vergleich der Schmelzpunkte innerhalb der Gruppen 2, 3, 5, 6 und 7 läßt erkennen, daß jeweils diejenigen Polyamide am höchsten schmelzen, deren y am kleinsten ist. Dies stimmt mit den Beobachtungen von HILL und WALKER<sup>21</sup>) an Polyamiden ohne  $-SO_2$ -Gruppen überein, was durch folgende Beispiele dokumentiert wird:

Nylon	8,6	Schmp.	235°C
Nylon	6,8	Schmp.	220°C
Nylon	10,6	Schmp.	230°C
Nylon	6,10	Schmp.	213°C
Nylon	10,8	Schmp.	208°C
Nylon	8,10	Schmp.	197°C

Die Analogie dieser Schmelzpunktverhältnisse deutet darauf hin, daß die Schmelzpunktdifferenzen innerhalb der Sulfonpolyamide nicht oder nur in sehr geringem Maß von den  $-SO_2$ -Gruppen beeinflußt werden. Es sind vielmehr die H-Brücken, die hier von Bedeutung sind. Die Ausbildungsmöglichkeiten von H-Brücken bei den Sulfonpolyamiden gehen aus Abb. 19-30 hervor.

Abb. 19-30. "Zickzack"-Strukturformeln der Sulfonpolyamide (V); \* = die erste Zahl bedeutet z -CH<sub>2</sub>-Gruppen im Diamin, die zweite y -CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen den zwei -SO<sub>2</sub>-Gruppen der Säure



<sup>21</sup>) R. HILL und E. E. WALKER, J. Polymer Sci. 3 (1948) 609.



Die Polymerpaare 6,4-4,6 und 10,4-4,10 sowie 10,6-6,10 zeigen in paralleler als auch antiparalleler Kettenanordnung 100 % Absättigung der H-Brücken, während bei den 6,5-5,6- und 10,5-5,10-Paaren sich nur 50 % der möglichen H-Brücken ausbilden können. Mithin können die Schmelzpunktdifferenzen innerhalb dieser Polyamidpaare gleicher Monomerenkettengliederzahl nicht vom Grad der H-Brückenbildung abhängig sein, sondern man muß die Distanzierungen der H-Brücken über die Gesamtlänge des Moleküls für ausschlaggebend ansehen. So kann man den Formelbildern entnehmen, daß bei den höher schmelzenden Partnern der ganzzahligen Polymerpaare die H-Brücken gleichmäßiger über die Polyamidkette verteilt sind, d. h. die Abstände zwischen den Brücken gleichmäßiger sind als bei den niedriger schmelzenden.

Schreibt man nun den in den 6,5-5,6- und 10,5-5,10-Paaren schräg gegenüberstehenden -CO- und -NH-Gruppen auch die Fähigkeit zu, H-Brücken zu bilden (natürlich von geringerer Intensität), so kann man diese Beobachtung bei den vorliegenden Fällen auch auf die ungeraden Paare erstrecken.

Vergleicht man jedoch die H-Brückenausbildungsmöglichkeiten zwischen den Polymeren 6,4 und 4,6 sowie 5,5, so sieht man, daß das 5,5-Polymere im Unterschied zu den anderen beiden nur 50% Absättigung hat und aus diesem Grund von den drei Polymeren den tiefsten Schmelzpunkt besitzt.

Die Ausbildung von H-Brücken zwischen den -NH- und  $-SO_2$ -Gruppen ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich (Abb. 22).

Ein Vergleich der Schmelzpunkte von Sulfonpolyamiden mit denen strukturgleicher Polyamide, in denen die  $-SO_2$ - durch  $-CH_2$ -Gruppen ersetzt sind, stößt insofern auf Schwierigkeiten, als bisher solche Polyamide noch nicht untersucht worden sind. Benutzt man jedoch den umgekehrten Weg für diese Betrachtung und vergleicht die Sulfonpolyamide mit solchen ohne  $-SO_2$ -Gruppen gleicher Schmelzpunkte und Diaminkomponente, so ergibt sich eine interessante Bilanz über den Unterschied der Kettengliederzahlen in den Säurekomponenten dieser Polymeren (Tab. 5).

Eine Zusammenstellung entsprechender Daten zum Vergleich der Schmelzpunkte strukturähnlicher Sulfonpolyamide und Sulfonpolyester befindet sich in Tab. 6. Über α,ω-Dicarboxyldisulfone und deren Polykondensationsprodukte

Tab. 5. Differenz der Kettengliederzahl pro Monomereneinheit zwischen sulfonlosen Polyamiden und (V) von gemeinsamen Schmelzpunkten und Diaminglied

Diamin	Zahl der Kettenglieder*) Säure I**)	Zahl der Kettenglieder Säure II***)	Gemeinsamer Schmp. in °C	Differenz in Ketten- gliederzahl
C <sub>4</sub>	5	17	233	13
C <sub>5</sub>	6	22	202	16
C <sub>6</sub>	6	18	220	12
<b>C</b> <sub>6</sub> .	8	22	210	14
*) = alle	Gruppen zwischen	-NHOC und -	CONH	•

\*\*) =  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäure ohne  $-SO_2$ -Gruppen

\*\*\*) =  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren mit -SO<sub>2</sub>-Gruppen

## Tab. 6. Schmelzpunkte strukturähnlicher Sulfonpolyester und Sulfonpolyamide der allgemeinen Formel

			•	
z	у	Schmp. Polyamid in °C	Schmp. Polyester in °C	Schmp. Differenz in °C
6	4	241-243	149-150	92
4	5	232	151-153	80
4	6	228	145-146	73
4	10	219-221	138-139	80
6	5	226-228	146-147	80
6	6	222	138-140	82
6	10	210	130 - 132	80

 $- (CH_2)_{\overline{z} \operatorname{Ester}}^{\operatorname{Amid}} - (CH_2)_5 \operatorname{SO}_2(CH_2)_y \operatorname{SO}_2(CH_2)_5 - \operatorname{Amid}_{\operatorname{Ester}} - \operatorname{mid}_m$ 

Die Schmelzpunktdifferenzen sind etwa in der gleichen Größenordnung wie jene strukturähnlicher Polyester und Polyamide ohne  $-SO_2$ -Gruppen<sup>22</sup>). Daraus läßt sich schließen, daß die schmelzpunkterhöhende Wirkung der  $-SO_2$ -Gruppe in den Sulfonpolyamiden die gleiche ist wie in den Sulfonpolyestern.

## 4. Fasereigenschaften der Sulfonpolymeren

Die Schmelzspinnversuche demonstrierten eindeutig, daß die Sulfonpolyester und Sulfonpolyamide sich unter mehr oder weniger technischen Spinnbedingungen in Fäden von teilweise sehr attraktiven Eigenschaf-

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>) D. D. COFFMANN, G. J. BERCHET, W. R. PETERSON, E. W. SPANAGEL, J. Polymer Sci. 2 (1947) 310.

ten verarbeiten lassen. In Tab. 7 sind Daten über die Spinnversuche als auch einige textile Eigenschaften der erhaltenen Fasern zusammengefaßt. Letzteren darf nur orientierende Bedeutung beigemessen werden.

## VI. Versuchsteil

### A. Herstellung der $\alpha, \omega$ -Dicarboxyldisulfone

1. Aliphatische α,ω-Dicarboxyldisulfone der allgemeinen Struktur

$$ROOC(CH_2)_x SO_2(CH_2)_y SO_2(CH_2)_x COOR$$
(I)

1.1) Dimethyl-5,5'-(äthylendisulfonyl)divalerianat (x = 4, y = 2)

1.1.1) 5,5'-(Åthylendithio)divaleriansäure: 5-Mercaptovaleriansäure (352 g) wurde in einer Lösung von 212 g NaOH in 2 Liter 20% igem Alkohol aufgelöst und am Rückfluß in einem 3-Liter-4-Halskolben, der mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter ausgerüstet war, erhitzt. Danach wurde 131 g Äthylendichlorid tropfenweise unter Rühren zugesetzt. Nach Beendigung der Dichloridzugabe kochte man weitere 4 Stunden am Rückflußkühler: Der Alkohol wurde abdestilliert und die wäßrige Lösung mit konz. HCl auf p<sub>H</sub> 1 angesäuert, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Nach Filtration wurde der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde je einmal aus Aceton und Äthylacetat umkristallisiert. Ausbeute 75%; Schmp. 104-105°C.

Tab. 7. Spinn- und textile Daten einiger Sulfonpolyester und -polyamide
(a) in °C;
(b) in Gramm/Denier;
(c) in %;
(d) bei 100°C in %

Polymer	1.1.2*)	1.2.2*)	1.3.1*)	1.4.1*)	1.5.1*)	1.6.2*)
Spinntemperatur (a)	190	200	195	210	200	190
Verstrecktemperatur (a)	20	20	50	50	100	85
Verstreckung (c)	350	230	200	200	300	400
Reißfestigkeit (b)	1,72	1,5	1,6	2,7	2	2,6
Dehnung (c)	23	—	18	9	-	20
Schrinken (d)	-	_	17	11	_	-
Young's Modulus (b)	31	19	-		20	14

Polymer	2.1.2**)	2.2.2**)	2.3.1**)	3.2.3***)	3.3.5 ***)	3.4.2***)
Spinntemperatur	240	230	215	260	235	225
Verstrecktemperatur (a)	80	90	60	90	80	100
Verstreckung (c)	235	370	300	300	300	500
Reißfestigkeit (b)	3,5	2,8	2,5	2,8	3,4	3,4
Dehnung (c)	10	19	18	10	14	15
Schrinken (d)	7,5	9	4,5	10	12	-
Young's Modulus (b)	- 1	-	-	1 —	_	18

\*) = Polyester (III); \*\*) = Polyester (IV); \*\*\*) = Polyamid (V).

1.1.2) Dimethyl-5,5'-(äthylendithio)divalerianat: 5,5'- (Äthylendithio)divaleriansäure (389 g) wurde in 3000 g Methanol in Gegenwart von 2 ccm konz.  $H_2SO_4$  54 Stunden in einem 5-Liter-Kolben am Rückfluß erhitzt. Etwa  $2/_3$  des Methanols wurde dann abdestilliert und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur der verbliebene Kolbeninhalt in 2 Liter Eiswasser gegossen. Es bildeten sich eine wäßrige und eine ölige Phase. Das Öl wurde abgetrennt und die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert. Ätherische Lösung und Öl wurden vereinigt und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand unter reduziertem Druck destilliert zu einem farblosen, leicht beweglichen Öl. Ausbeute 79%; Sdp.<sub>045</sub> 196-197°C; n 30/D 1,4986.

1.1.3) Dimethyl-5,5'-(äthylendisulfonyl)divalerianat: Zu einer Lösung von 50 g Dimethyl-5,5'-(äthylendithio)divalerianat in 250 ccm Dimethylformamid wurde unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln 256 g 25% ige Peressigsäure in Äthylacetat tropfenweise langsam bei 50-60°C unter Rühren zugesetzt. Durch Abstimmung der Zutropfgeschwindigkeit der Peressigsäurelösung konnte auf Grund der exothermen Oxydation die gewünschte Reaktionstemperatur recht gut konstant gehalten werden. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden auf 70°C erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das Sulfon aus. Es wurde abfiltriert und zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Eine weitere Fraktion wurde durch Zusatz von Wasser zum Filtrat gewonnen. Ausbeute 93%; Schmp. 154-156°C.

1.2) Dimethyl-6,6'-(äthylendisulfonyl)dicapronat (x = 5, y = 2)

Dieses Sulfon wurde analog dem unter 1.1) beschriebenen hergestellt. Schmp. 138–140 °C. Analyse: Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (414,3) C 46,37 H 7,24

Gef. C 46,83 H 7,18

1.3) Dimethyl-4,4'-(tetramethylendisulfonyl)dibutyrat (x = 3, y = 4)

1.3.1) Methyl-4-mercaptobutyrat:  $\gamma$ -Thiobutyrolacton (1095 g) und 3,5 Liter Methanol wurden in einem 5-Liter-3-Halskolben, der mit Kühler, Thermometer und Gaseinleitungsröhrchen versehen war, 32 Stunden am Rückfluß gekocht. Während der ersten 8 Stunden wurde trockenes HCl in die Lösung geleitet. Nach Beendigung der Veresterung wurden 2 Liter Methanol herausdestilliert und die Lösung abgekühlt. Man goß die Flüssigkeit dann auf 2 Pfund zermahlenes Eis und mischte 106 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dazu, um HCl zu neutralisieren. Dabei bildete sich eine ölige Schicht, die abgetrennt wurde. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 300 ccm Äther extrahiert. Nach dem Vereinigen von öliger Schicht und ätherischem Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand unter reduziertem Druck rektifiziert. Ausbeute 60%; Sdp.<sub>5,5-6</sub> 62-64°C; n 30/D 1,4628.

1.3.2) Dimethyl-4,4'-(tetramethylendisulfonyl)dibutyrat: Methyl-4-mercaptobutyrat (147 g), Tetramethylendichlorid (63,5 g) und 100 ccm Methanol wurden in einen 1-Liter-4-Halskolben gegeben, der mit Rührer, Tropftrichter, Kühler und Thermometer ausgerüstet war. Eine Lösung von 44 g NaOH in 500 ccm Methanol wurde tropfenweise im Laufe von 2 Stunden bei Zimmertemperatur zugesetzt. Die Mischung wurde heftig 2 weitere Stunden gerührt, und dann das ausgefallene NaCl abfiltriert. Das Filtrat wurde nun auf 50-60°C erwärmt und 760 g einer 25%igen Peressigsäurelösung in Äthylacetat tropfenweise zuge-

setzt. Nach beendetem Zusatz wurde die Reaktionsmischung 3 weitere Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Beim Abkühlen kristallisierte das Sulfon aus, wurde filtriert und wiederum in 500 ccm Dimethylformamid gelöst. Um vollständige Oxydation zu gewährleisten, wurde die Lösung mit 250 g 25% iger Peressigsäurelösung bei 50°C versetzt. Das kristallisierte Sulfon wurde einmal in Dioxan umkristallisiert. Ausbeute 40%; Schmp. 133–134,5°C.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{26}O_8S_2$  (386,3) C 43,52 H 6,78 Gef. C 43,73 H 6,94

1.4) Dimethyl-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat (x = 5, y = 4) und Hexamethylendiammonium-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat

Dimethyl-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat wurde, wie unter 1.1) beschrieben, hergestellt. Schmp. 130-132°C.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{34}O_8S_2$  (442,3) C 48,86 H 7,75 Gef. C 49,05 H 7,59

1.4.1) 6,6'-(Tetramethylendisulfonyl)dicapronsäure: Dimethyl-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat (60 g) wurde mit einer wäßrigen 4 n NaOH-Lösung (250 ccm) $8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde mit konz. HCl auf <math>p_{\rm H}$  1 angesäuert, wobei die Rohsäure ausfiel. Das Produkt wurde in Dimethylformamid, Essigsäure und Dioxan umkristallisiert. Ausbeute 79%; Schmp. 205-206,5°C.

1.4.2) Hexamethylendiammonium-6,6'-(tetramethylendisulfonyl)dicapronat: Zu einer Paste von 124,4 g 6,6'-(Tetramethylendisulfonyl)dicapronsäure und 250 ccm Wasser wurde die stöchiometrische Menge Hexamethylendiamin (48,3 g in einer 72% igen Lösung) unter Rühren bei 80°C zugesetzt, wobei eine annähernd klare Lösung entstand. Die heiße Lösung hatte einen  $p_H$  von 7,6. Die Lösung wurde filtriert und 800 ccm Äthylalkohol zugesetzt, um das Salz zum Auskristallisieren zu bringen. Ausbeute 79%; Schmp. 194–196°C.

1.5) Dimethyl-6,6'-(pentamethylendisulfonyl)dicapronat (x = 5, y = 5) und Hexamethylendiammonium-6,6'-(pentamethylendisulfonyl)dicapronat

Dimethyl-6,6'-(pentamethylendisulfonyl)dicapronat wurde synthetisiert wie unter 1.1) beschrieben. Schmp. 132-133,5 °C.

6,6'-(Pentamethylendisulfonyl)dicapronsäure wurde hergestellt wie unter 1.4.1) beschrieben. Schmp. 207-208°C.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{32}O_8S_2$  (428,3) C 47,66 H 7,47 Gef. C 47,56 H 7,40

Hexamethylendiammonium-6,6'-(pentamethylendisulfonyl)dicapronat wurde nach 1.4.2) hergestellt. Schmp. 197–199°C;  $p_H$  7,7.

1.6) Dimethyl-6,6'-(hexamethylendisulfonyl)dicapronsäure (x = 5, y = 6) und Hexamethylendiammonium-6,6'-(hexamethylendisulfonyl)dicapronat

Dimethyl-6,6'-(hexamethylendisulfonyl)dicapronat wurde, wie unter 1.1) beschrieben, hergestellt. Schmp. 124-125 °C.

> Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (470,3) C 51,05 H 8,14 Gef. C 51,20 H 8,14

Über a, w-Dicarboxyldisulfone und deren Polykondensationsprodukte

6,6'-(Hexamethylendisulfonyl)dicapronsäure wurde analog dem Verfahren 1.4.1) synthetisiert. Schmp. 198-199°C.

> Analyse: Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (442,3) C 48,86 H 7,75 Gef. C 48,83 H 7,89

Hexamethylendiammonium-6,6'-(hexamethylendisulfonyl)dicapronat wurde nach 1.4.2) hergestellt. Schmp. 186-188°C; p<sub>H</sub> 7,4.

1.7) Dimethyl-6,6'-(decamethylendisulfonyl)dicapronat (x = 5, y = 10) und 6,6'-(Decamethylendisulfonyl)dicapronsäure

Dimethyl-6,6'-(decamethylendisulfonyl)dicapronat wurde analog dem Verfahren 1.1) synthetisiert. Schmp. 128,5-130 °C.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{46}O_8S_2$  (526,4) C 54,68 H 8,88 Gef. C 54,83 H 9,12

6,6'-(Decamethylendisulfonyl)dicapronsäure wurde nach 1.4.1) hergestellt. Schmp. 184 bis 186 °C.

Analyse: Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (498,4) C 52,98 H 8,49 Gef. C 53,39 H 8,69

2. Aromatisch-aliphatische  $\alpha, \omega$ -Dicarboxyldisulfone der allgemeinen Struktur

$$CH_{3}OOC(CH_{2})_{x}SO_{2}CH_{2} CH_{2}SO_{2}(CH_{2})_{x}COOCH_{3}$$
(II)

2.1) Dimethyl-4,4'-(para-xylylendisulfonyl)dibutyrat (x = 3)

Dieses Sulfon wurde analog dem unter 1.3) beschriebenen hergestellt. Schmp. 191–193 °C. Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{26}O_8S_2$  (434,3) C 49,77 H 6,03 Gef. C 50,14 H 6,37

2.2) Dimethyl-5,5'-(para-xylylendisulfonyl)divalerianat (x = 4)

Dieses Sulfon wurde analog dem unter 1.1) beschriebenen hergestellt. Schmp. 173 bis 174,5 °C.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{30}O_8S_2$  (462,3) C 51,94 H 6,54 Gef. C 51,70 H 6,58

2.3) Dimethyl-6,6'-(para-xylylendisulfonyl)dicapronat (x = 5)

Dieses Sulfon wurde analog dem unter 1.1) beschriebenen hergestellt. Schmp. 160-162 °C. Analyse: Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (490,4) C 53,85 H 6,99 Gef. C 53,54 H 7,04

### B. Herstellung der Polymeren

In Tab. 8–10 sind die Polykondensationsdaten für die Sulfonpolyester (III, IV) und Sulfonpolyamide (V) sowie einige ihrer physikalischen Eigenschaften angegeben. Die Polyester wurden in Gegenwart von katalytischen Mengen Magnesiumacetat oder Dibutylzinnoxyd und Tetraisopropyltitanat polykondensiert.

Die in den Tabellen verwendeten Abkürzungen sind folgende: A = amorph, B = braun, E = elfenbeinfarben, F = faserformend, K = kristallin, V = kalt verstreckbar, S = schmelzversponnen, W = weiß.

(III)	
$\left[ (CH_2)_2 OOC(CH_2)_x SO_2(CH_2)_y SO_3(CH_2)_x COO - \right]_m$	1
Tab. 8. Herstellung der Polyester	

(III)
(CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> COO <sub>1</sub> m
$_{\rm ySO_2}$
(CH <sub>2</sub> )
$xSO_{2}$
C(CH2)
ğ
N
$(CH_2)_z$
$\frac{1}{1}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>z</sub>
Polyester $\frac{1}{2}$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>z</sub>
der Polyester $\frac{\Gamma}{1}(CH_2)_z$
Herstellung der Polyester $\frac{\Gamma}{\Gamma}(CH_2)_z$
8. Herstellung der Polyester $\frac{1}{2}(CH_2)_z$
Tab. 8. Herstellung der Polyester $\frac{1}{2}(CH_2)_z$

\*) = Vakuum

Dolymor				Esterau	stausch	Glykol	destil.	Polyko	ndensation		Sohmn	
No.	×	Y	N	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	$I_R$	or or	Polymer
				Stdn.	ç	Stdn.	သိ	Stdn.	з°		2	
1.1.1	4	5	61	2	185	0,7	200	1,1	200	0,43	187-188	W, F, K, V
1.1.2	4	5	4	0,5	185	ŝ	230	4	190	0,95	183-185	W, F, S, K
1.1.3	4	2	ŝ	0,7	185	0,5	210	4	210	0,91	162 - 164	W, F, V (400%), K
1.1.4	4	63	9	1,1	180	0,9	210	4,9	220	0,87	166-167	W, F, V (400%), K
1.1.5	4	2	10	0,7	185	0,5	230	ŝ	230	1,06	155-156	E, F, V (700%), K
1.2.1	ഹ	61	61	1,7	180	1,5	200	5,5	205	0,84	186-187	W, F, V (500%), K
1.2.2	ю	67	4	0,5	190	1,4	215	ŝ	200 (V)*)	1,07	180182	W, F, S, K
1.2.3	ŝ	ę	9	0,5	185	0,5	210	3,7	210	1,05	159–161	W, F, V (800%), K
1.2.4	ŝ	21	10	0,7	185	0,7	230	3,3	230	1,20	149-152	W, F, V (700%), K
1.3.1	ŝ	4	61	2,7	180	2,7	190	10	220	0,94	186-187	E, F, S, K
1.3.2	ŝ	4	4	1,7	180	1	200	9,3	230 (V)*)	1,32	173-175	W, F, V (450%), K
1.3.3	ŝ	4	ŝ	0,7	185	0,5	210	ŝ	210	0,92	155-158	E, F, V (600%), K
1.3.4	e	4	9	3,5	180	1,5	190	10	205 (V)*)	0,74	159-161	E, F, V (300%), K
1.3.5	ŝ	4	10		185	1,7	225	4	230	16'0	148-150	E, F, V (700 %), K

				Esterau	stausch	Glykol	destil.	Polyko	ndensation			
Folymer No.	*	Y	Z	Zeit Stdn.	Temp. °C	Zeit Stdn.	Temp. °C	Zeit Stdn.	Temp. °C	$I_R$	oc °C	Polymer
1.4.1	s.	4	57	en	180	1,3	190	10	210	1,49	166–168	W, F, S, K
1.4.2	5	4	4	0,5	185	0,7	230	3,4	230	1,20	154-157	W, F, V (800%), K
1.4.3	ŝ	4	9	2,5	180	0,7	190	9,5	205	1,01	149-150	E, F, V (350%), K
1.4.4	ഹ	4	10	I	185	0,6	230	ŝ	230	1,25	139 - 142	W, F, V (600%), K
1.5.1	ŝ	ŝ	61	5	185	2,75	205	7,5	240	1,87	144—146	W, F, S, K
1.5.2	ഹ	ŝ	4	1,5	185	2,25	225	7,5	225	1,71	151-153	W, F, V (350%), K
1.5.3	ŝ	ŝ	9	1,2	185	0,5	210	4	210	1,16	146-147	E, F, V (700%), K
1.5.4	ŝ	ŝ	10	0,8	184	1,3	230	5,3	230	0,99	135-138	W, F, V (800%), K
1.6.1	ഹ	9	2	1,3	180	2,3	210	5,5	225	I,82	150-152	W, F, V (500%), K
1.6.2	ŝ	9	4	0,5	185	0,5	230	3,5	230	1,24	145 - 146	W, F, S, K
1.6.3	ŝ	9	9	0,5	186	0,5	210	3,7	215	1,18	138 - 140	W, F, V (700%), A
1.6.4	ŝ	9	10	0,5	190	0,7	230	3,7	230	I,14	130-133	W, F, V (800%), K
1.7.1	ഹ	10	61	0,7	185	0,7	210	4,3	210	1,08	140 - 141	E, F, V (800%), K
1.7.2	5 S	10	4	-	200	0,5	230	2,8	230	1,44	138-139	B, F, V (800%), A
1.7.3	ۍ ا	10	9	г	200	I	230	2,25	230	1,34	130 - 132	B, F, V (700%), A

Fortsetzung von Tab. 8

	Polymer	E, F, V (400%), K	W, F, S, K	E, F, V, K	W, F, V (600%), K	W, F, V (420%), K	W, F, S, K	E, F, V (500%), K	W, F, V (700%), K	E, F, S, K	W, F, V (520%), K	E, F, V (700%), K	W, F, V (610%), K
	Schmp. °C	231 - 233	213 - 215	201 - 203	182-183	212 - 214	203 - 205	190 - 192	175-177	196-197	189-190	179-181	172-174
	$I_R$	6,0	1,1	1,1	0,91	0,72	1,3	1,16	0,94	0,82	0,77	1,09	0,78
	ndensation Temp. °C	250	235	225	230	235	230	220	230	230	230 (V)*)	210	225 (V)*)
	Polyko Zeit Stdn.	7,3	8	4	4	8	8	4,3	4,3	10	17,5	5,2	11
	ldestil. Temp. °C	200	230	225	230	220	230	220	230	205	220	210	220
	Glyko Zeit Stdn.	1,4	1,7	0,7	1	61	61	0,5	0,5	1,7	1	0,5	-
9	istausch Temp. °C	180	200	195	200	190	195	200	200	180	190	185	200
	Esterau Zeit Stdn.	2,5	67	0,3	0,7	63	1,5	0,3	0,3	61	2,5	0,7	2,4
5	z	6	4	9	10	5	4	9	10	5	4	9	10
	×	°,	ŝ	n	e	4	4	4	4	ŝ	ŝ	ŝ	ŝ
	Polymer No.	2.1.1	2.1.2	2.1.3	2.1.4	2.2.1	2.2.2	2.2.3	2.2.4	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4

Tab. 9. Herstellung der Polvester +(CH,),200C(CH,),50,CH, S0,(CH,S0,(CH,),C00]m (IV)

# CHRISTIAN F. HORN

\*) = Vakuum.

Poly-			Polyko	ndensation		Sehmn	
mer No.	у	z	Zeit Stdn.	°C	I <sub>R</sub>	°C	Polymer
3.1.1	4	6	4,5	250	0,47	241-243	B, F, K
3.1.2	4	10	4,6	235 - 255	0,95	236-238	B, F, V (300%), K
3.2.1	5	4	4,9	200 - 250	0,69	232	B, F, V (250%), K
3.2.2	5	5	7	225	0,52	212	E, F, K
3.2.3	5	6	8,6	225 - 250	1,07	226-228	B, F, S, K
3.2.4	5	10	5,8	240	1,14	223	B, F, V (400%), K
3.3.1	6	4	11	235	0,86	, 228	E, F, V (230%), K
3.3.2	6	5	4,8	228	0,96	210-211	E, F, V (150%), K
3.3.3	6	6	6,3	253	1,44	222	E, F, S, K
3.3.4	6	10	6	220 - 235	0,94	218-220	W, F, V (310%), K
3.4.1	10	4	16	245	0,96	219-221	B, F, V (400%), K
3.4.2	10	5	3,3	220	1,0	202	E, F, S, K
3.4.3	10	5	19.5	235 - 245	0.88	210	E. F. V (600%), K

### Tab. 10. Herstellung der Polyamide

 $\frac{1}{1}(CH_2)_z NHOC(CH_2)_5 SO_2(CH_2)_y SO_2(CH_2)_5 CONH_{\perp m}^{1} (V)$ 

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. C. KRÖGER, T. H. Aachen, für die anregenden Diskussionen und Herrn Dr. R. H. GILLETTE, European Research Associates, Brüssel, für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

1,04

220

6

207-210 W, F, V (800%), K

3.4.4 10 10