

## Röntgenographische Untersuchungen an linearen Oligourethanen

Von WERNER KERN, JOSEF DAVIDOVITS, KARL JOSEF RAUTERKUS  
und GÜNTHER FRIEDRICH SCHMIDT

(Eingegangen am 29. Dezember 1960)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Zwei polymerhomologe Reihen von Diol-oligo-urethanen wurden röntgenographisch untersucht. Die vor allem im Kleinwinkelbereich durchgeführten Messungen führten zu dem Ergebnis, daß die gefundenen Langperioden bis zum Diol-okta-urethan eine Funktion des Molekulargewichtes sind und dann über einen weiten Molekülgrößenbereich bis zum Polymeren einschließlich konstant bleiben.

### SUMMARY:

Two homologous polymeric series of diol-oligo-urethanes were studied by X-rays, particularly in the small-angle range. Up to a certain chain length (diol-octa-urethanes) the observed long periods are a function of the molecular weight. Then they remain constant over a wide range up to the polymer inclusively.

### I. Einleitung

Die bemerkenswerte Beobachtung von TILL<sup>1)</sup>, KELLER<sup>2)</sup> und FISCHER<sup>3)</sup>, daß Niederdruckpolyäthylen sich aus verdünnter heißer Xylollösung in Form lamellenartiger Einkristalle von sehr gleichmäßiger Dicke (etwa 100 Å) ausscheidet sowie der Befund, daß die Molekülachsen senkrecht auf den Lamellenebenen stehen, führten zu dem Schluß, daß die Makromoleküle des Polyäthylens bei aus Lösung gewonnenen Proben mehrmals gefaltet sein müssen. Weiterhin konnte gezeigt werden<sup>4)</sup>, daß die Lamellendicke, d. h. also die Faltungslänge, den röntgenographisch ermittelten Langperioden entspricht. Frühere Untersuchungen<sup>5)</sup> an Paraffinen hat-

<sup>1)</sup> P. H. TILL, J. Polymer Sci. **24** (1957) 301.

<sup>2)</sup> A. KELLER, Philos. Mag. **2** (1957) 1171.

<sup>3)</sup> E. W. FISCHER, Z. Naturforsch. **12a** (1957) 753.

<sup>4)</sup> A. KELLER und A. O'CONNOR, Nature [London] **180** (1957) 1289.

<sup>5)</sup> I. M. DAWSON und V. VAND, Proc. Roy. Soc. [London] A **206** (1951) 555, A **214** (1952) 72.

ten schon ergeben, daß auch hier die Lamellenstruktur auftritt, nur daß in diesem Fall die Dicke der Lamellen mit der Länge der Moleküle identisch ist. Man sollte daher erwarten, daß bei einem stetigen Übergang von den niedermolekularen Paraffinen zum hochmolekularen Polyäthylen von einer bestimmten Kettenlänge ab die Moleküle nicht mehr gestreckt bleiben, sondern Falten bilden, ohne daß sich dabei die Morphologie des Kristalls ändert. Gleichzeitig sollte man beobachten, daß von einer bestimmten Kettenlänge an die röntgenographisch ermittelten Langperioden unabhängig vom Molekulargewicht werden.

Die Schwierigkeit, genügend lange Paraffinmoleküle einheitlicher Größe zu synthetisieren, läßt solche Untersuchungen in diesem Grenzgebiet der Molekülgrößen im Augenblick noch nicht zu. Dagegen ist es bei anderen synthetischen Polymeren möglich, die entsprechenden Oligomeren bis zu einheitlichen Molekulargewichten von etwa 1500 zu synthetisieren und mit der Kettenlänge in einen Bereich zu kommen, der in der Größenordnung der bei den Polymeren beobachteten Langperioden liegt. So konnten vor allem H. ZAHN und Mitarbeiter<sup>6)</sup> an zahlreichen Beispielen zeigen, daß im Anfangsbereich einer polymerhomologen Reihe die Langperioden eine Funktion des Molekulargewichtes sind, oberhalb einer bestimmten Kettenlänge aber vom Molekulargewicht unabhängig werden.

Mit Hilfe des Duplikationsverfahrens<sup>7-9)</sup> war es möglich, mehrere Reihen von Diol-oligo-urethanen bis zu relativ hohen Molekulargewichten zu synthetisieren. Die präparative Methodik sowie Angaben über Reinheit und Einheitlichkeit dieser Verbindungen sind Gegenstand einer anderen Publikation<sup>9)</sup>. Zusammenfassend soll hier nur gesagt werden, daß bis zum Diol-deka-urethan die Darstellung molekulareinheitlicher Substanzen mit nicht mehr als 5 % Beimengungen anderer Oligomere erreicht werden kann. Bei den noch höhermolekularen Gliedern der polymerhomologen Reihen handelt es sich jedoch nur um sehr scharfe Fraktionen, deren mittleres Molekulargewicht über eine Endgruppenmethode bestimmt wurde.

In dieser Arbeit soll über röntgenographische Untersuchungen an einigen dieser Verbindungen berichtet werden.

<sup>6)</sup> Zusammenfassende Darstellung: H. ZAHN, IUPAC-Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden 1959, Kurzmitt. I B 8, Verlag Chemie, Weinheim, und Dr. A. Hüthig Verlag, Heidelberg.

<sup>7)</sup> W. KERN und W. THOMA, Makromolekulare Chem. **10** (1953) 10, **16** (1955) 89.

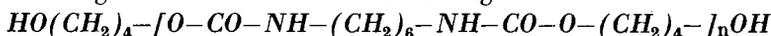
<sup>8)</sup> W. KERN und K. J. RAUTERKUS, Makromolekulare Chem. **23** (1958) 221.

<sup>9)</sup> W. KERN, H. KALSCH, K. J. RAUTERKUS und H. SUTTER, Makromolekulare Chem., **44/46** (1961) 78.

## II. Röntgenographische Untersuchungen an Modellsubstanzen des 1,6-1,4-Polyurethans

Zahlreiche Autoren<sup>10-12)</sup> haben röntgenographische Untersuchungen an dem Polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat und Butandiol-1,4 durchgeführt; die von ihnen angegebenen Elementarzellen stimmen im wesentlichen miteinander überein. Auch über das Auftreten scharfer Kleinwinkelreflexe liegen mehrere Beobachtungen vor<sup>13,14)</sup>. Wegen des unmittelbaren Zusammenhanges zwischen der Röntgenkleinwinkelinterferenz, der Langperiode und der Morphologie der Kristalle haben wir uns bei den vorliegenden Untersuchungen hauptsächlich auf den Kleinwinkelbereich beschränkt.

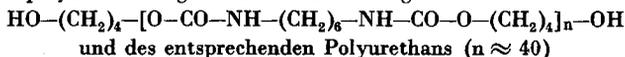
### 1. Diol-oligo-urethane der Zusammensetzung



Alle Substanzen, mit Ausnahme des Diol-di-urethans ( $n = 1$ ) und des Polyurethans, wurden aus heißen Monomethyläther-glykolacetatlösungen langsam auskristallisieren lassen. Das Diol-di-urethan wurde aus heißem Wasser, das Polyurethan aus Dimethylformamid auskristallisiert.

Die Auswertung der Kleinwinkeldiagramme, die mit Hilfe der Aufnahmekammer nach KRATKY mit Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung erhalten wurden, führten zu den Ergebnissen der Tabelle 1 und Abb. 1.

Tab. 1. Molekulargewichte, berechnete Kettenlängen und beobachtete Langperioden bei einer polymerhomologen Reihe von Diol-oligo-urethanen der Struktur



n	M	Berechnete Kettenlängen in Å	Gefundene Langperioden in Å
1	348	25,24	19,3
2	607	44,46	33,8
3	865	63,68	47,5
4	1124	82,90	62
5	1382	102,12	74
~40	~10000	~770	75

<sup>10)</sup> H. ZAHN, *Melliand Textilber.* **32** (1951) 534; H. ZAHN und U. WINTER, *Kolloid-Z.* **123** (1952) 142.

<sup>11)</sup> W. BORCHERT, *Angew. Chem.* **63** (1951) 31.

<sup>12)</sup> H. G. KILIAN und E. JENCKEL, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **63** (1959) 951.

<sup>13)</sup> H. ZAHN und U. WINTER, *Kolloid-Z.* **123** (1952) 142.

<sup>14)</sup> R. EPPE, E. W. FISCHER und H. A. STUART, *J. Polymer Sci.* **34** (1959) 721.

Aus Abbildung 1 geht hervor, daß die beobachtete Langperiode bei einer Verlängerung des Moleküls um eine Struktureinheit mit einem mittleren Inkrement von etwa 14 Å zunimmt. Weiterhin erkennt man, daß die Langperioden kleiner sind als die theoretisch berechneten Moleküllängen.

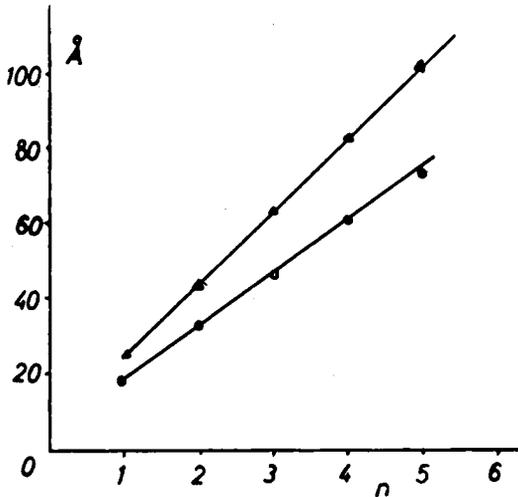


Abb. 1. Theoretische Kettenlängen und beobachtete Langperioden als Funktion des Polymerisationsgrades n  
 ▲ aus der Strukturformel berechnete Kettenlängen  
 ○ gefundene Langperioden

Die im Falle von Kettenmolekülen gleicher Länge plausible Annahme, daß die Molekülachsen im Kristallgitter parallel und daß die Endgruppen der Moleküle in zwei Parallelebenen liegen, deren senkrechter Abstand mit der gefundenen Langperiode identisch ist, führt immer dann, wenn die Langperiode kleiner als die Moleküllänge ist, zu mehreren möglichen Anordnungen der Molekülketten zwischen diesen beiden Ebenen. Die beiden extremen Anordnungsmöglichkeiten unterscheiden sich dadurch, daß in dem einen Fall die Molekülketten in ihrer maximalen Länge, d.h. in der ebenen Zickzackform vorliegen und dann selbstverständlich schief auf der Basisebene stehen müssen, während sie im anderen Fall senkrecht auf dieser Ebene stehen, was notwendigerweise eine Abweichung der linearen Molekülgestalt von der ebenen Zickzack-Form zur Voraussetzung hat. Für das Diol-di-urethan ( $n = 1$ ) konnte die zuletzt genannte Möglichkeit eindeutig ausgeschlossen werden, nachdem

ein genügend großes, angenähert planar orientiertes Präparat zur Verfügung stand.

Beim langsamen Auskristallisieren aus nicht zu konzentrierten wäßrigen Lösungen scheidet sich das Diol-di-urethan in Form großer dünner Blättchen aus, die sich in Schichten übereinanderlagern; die Probe stellt also ein Lamellenpaket dar. Bei der Durchstrahlung dieses Präparates parallel zu den Deckflächen der Lamellen wurde das in Abb. 2 wiedergegebene Texturdiagramm erhalten, das die gegenseitige Lage wenigstens der niedrigindizierten Netzebenen zu bestimmen gestattet.

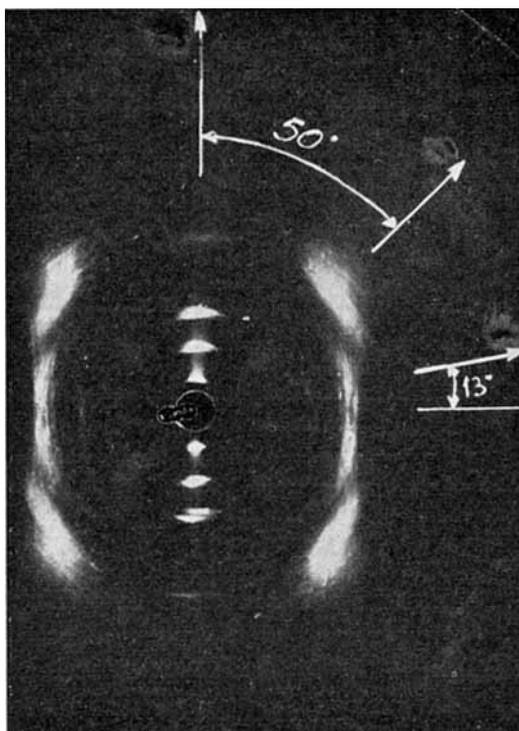


Abb. 2. Röntgenaufnahme (Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung) eines in Schichten kristallisierten Diol-di-urethans (Röntgenstrahl parallel zu den Schichten)

Wie zu erwarten ist, erscheint auf dem Meridian der der Lamellendicke zuzuordnende (001) Reflex in mehreren Ordnungen. Die Interferenzen (020) und (200), die den lateralen Abständen der Moleküle entsprechen, liegen nicht, wie es bei einer orthogonalen Zelle der Fall wäre, auf dem Äquator, sondern bilden mit dem Meridian zwei verschiedene Winkel, aus denen

sich angenähert (wegen der nicht perfekten Orientierung) die kristallographischen Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  zu etwa  $50^\circ$  bzw.  $77^\circ$  errechnen lassen. Die Elementarzelle ist also von der des Polyurethans deutlich verschieden. Damit ist die schiefe Lage der Molekülachse zu der Basisebene beim Diol-di-urethan ( $n = 1$ ) eindeutig bewiesen.

Die dem Diol-di-urethan ähnliche Struktur der höheren Diol-oligo-urethane, die auch aus den fast identischen DEBYEogrammen hervorgeht, macht auch für diese Substanzen die Annahme wahrscheinlich, daß ihre Molekülachsen schief auf der Basisebene stehen. Der Neigungswinkel ergibt sich unter der Annahme der ebenen Zickzackform aus bei senkrechter Anordnung berechnetem ( $19,22 \text{ \AA}$ ) und aus gefundenem ( $14,2 \text{ \AA}$ ) Inkrement zu etwa  $48^\circ$ .

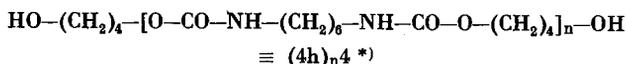
Bei der röntgenographischen Untersuchung einer Diol-hexa-urethanprobe ( $n = 3$ ), die durch schnelle Auskristallisation aus Dioxan bzw. Monomethyläther-glykolacetat erhalten wurde, wurde nicht die normale Langperiode von  $47,5 \text{ \AA}$ , sondern eine Langperiode von  $68 \text{ \AA}$  beobachtet. Dies entspricht unter Berücksichtigung des zwischenmolekularen Abstandes der Kettenenden in Kettenrichtung fast der theoretischen Länge des zickzackförmig gestreckten Moleküls, so daß anzunehmen ist, daß sich bei dieser Probe der Winkel  $\alpha$  einem Wert von  $90^\circ$  und damit die Elementarzelle den Dimensionen der Polyurethanzelle<sup>10,11)</sup> nähert. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß im DEBYEogramm der  $d_{200}$  Netzebenenabstand fast denselben Wert ( $3,98 \text{ \AA}$ ) hat wie im Polyurethan ( $d_{200} = 4,02 \text{ \AA}$ ), während beim Diol-hexa-urethan mit der Langperiode von  $47,5 \text{ \AA}$  ein anderer Abstand ( $d_{200} = 4,25 \text{ \AA}$ ) beobachtet wurde.

## 2. Gemische von Diol-oligo-urethanen

Um einen eventuellen Einfluß der Polymolekularität auf die Langperiode zu studieren, haben wir mehrere definierte Gemische von Diol-oligo-urethanen untersucht. Da beim Auskristallisieren aus einem Lösungsmittel eine Änderung der Zusammensetzung durch Fraktionierung zu befürchten war, wurden die Gemische zusammengeschmolzen und die erstarrte Schmelze röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Auf Grund der röntgenographischen Untersuchungen darf man annehmen, daß in Gemischen aus Diol-di- und Diol-tetra-urethan die reinen Verbindungen nebeneinander auskristallisieren, so daß nur die für die reinen Substanzen typischen Langperioden auftreten. Dagegen sind bei Gemischen aus Diol-tetra- und Diol-hexa-urethan auch Langperioden zu beobachten, die zwischen den normalen Langperioden der reinen Kom-

Tab. 2. Langperioden verschiedener Gemische von Diol-oligo-urethanen der Struktur



Mol-% $4h_4/(4h)_2 4^4$	Langperioden in Å
85 : 15	19,5
56 : 44	19,6; 33,0
30 : 70	19,5; 33,9
Mol-% $(4h)_2 4/(4h)_3 4$	
85,05 : 14,95	40,5
58,8 : 41,2	41,5; 49
20,2 : 79,2	68
10,0 : 90,0	50–68 (diffus)

\*) Kurzbezeichnung siehe 7).

ponenten liegen. Bemerkenswert ist, daß bei allen Gemischen der zuletzt genannten Kombination die DEBYEogramme denselben (200) Netzebenenabstand ( $d_{200} = 3,98 \text{ \AA}$ ) zeigen wie das Polyurethan ( $d_{200} = 4,02 \text{ \AA}$ ) und wie das reine Diol-hexa-urethan mit der Langperiode von  $68 \text{ \AA}$  ( $d_{200} = 3,98 \text{ \AA}$ ). Offensichtlich begünstigt schnelles Auskristallisieren sowie Gegenwart anderer Oligomerer die Tendenz, in einer dem Hochpolymerengitter ähnlichen Form zu kristallisieren.

### 3. Oligourethane mit verschiedenen Endgruppen

Für die Deutung der Langperioden im Oligomerenbereich ist es von Interesse, ob ihr Auftreten an das Vorhandensein einer bestimmten Endgruppe gebunden ist. Aus diesem Grund wurden auch einige Verbindungen untersucht, die keine Hydroxyl-, sondern Methyl- bzw. Phenylendgruppen enthielten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

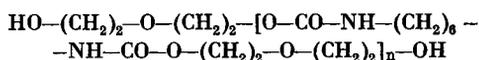
Außer der Substanz II, in der die beiden Phenylendgruppen das normale Urethangitter der relativ kleinen Moleküle stark zu stören scheinen, zeigen alle Substanzen Langperioden; man kann also sagen, daß das Auftreten der Kleinwinkelreflexe nicht an bestimmte Endgruppen gebunden ist, sofern diese die normale Lage der Ketten im Gitter nicht stören.

Tab. 3. Langperioden und theoretische Moleküllänge einiger linearer Oligourethane mit verschiedenen Endgruppen

Nr.	Substanz	Theoretische Moleküllänge in Å	Langperiode in Å
I	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	27,45	21,1
II	$\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 	38,59	keine
III	$\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4[-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4]_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ 	57,81	48,7
IV	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	29,59	23,0

### III. Kleinwinkeluntersuchungen an einer polymerhomologen Reihe von Diol-oligo-urethanen aus Hexamethylendiisocyanat-1,6 und Diäthylenglykol

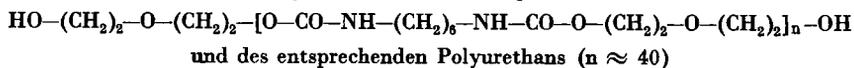
Eine weitere homologe Reihe, die für röntgenographische Untersuchungen zur Verfügung stand, hatte die Struktur



Alle Substanzen mit Ausnahme des Diol-di-urethans ( $n = 1$ ), das aus Essigester kristallisiert wurde, wurden aus heißen Lösungen in Monomethylätherglykolacetat langsam auskristallisiert. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Tab. 4 und Abb. 3 enthalten.

Abb. 3 zeigt, daß auch in diesem Fall die gefundenen Langperioden kleiner als die maximalen Kettenlängen sind. Die Langperiode nimmt innerhalb der polymerhomologen Reihe bis zum Diol-okta-urethan mit einem mittleren Inkrement von etwa 16 Å von Glied zu Glied zu. Das Diol-deka-urethan zeigt dann schon eine wesentlich zu kleine Periode, die sich bei weiterer Erhöhung des Molekulargewichtes nicht mehr ändert und bis zum Polyurethan im Bereich zwischen 67 und 74 Å liegt. Mit dem Diol-deka-urethan wird also offensichtlich die kritische Kettenlänge erreicht, von der ab das Auftreten der Kleinwinkelreflexe nicht mehr mit der Länge der Moleküle in Beziehung gebracht werden kann, sondern nach einer anderen Erklärung gesucht werden muß.

Tab. 4. Molekulargewichte, berechnete Kettenlängen und beobachtete Langperioden bei einer polymerhomologen Reihe von Diol-oligo-urethanen der Struktur



n	M	Berechnete Kettenlängen in Å	Gefundene Langperioden in Å
1	380	27,38	21,8
2	655	47,66	36,8
3	934	67,94	53,1
4	1203	88,22	70
5	1478	108,50	67
7	2026	149,06	69
15	4221	311,3	67
~40	~10000	~811	74

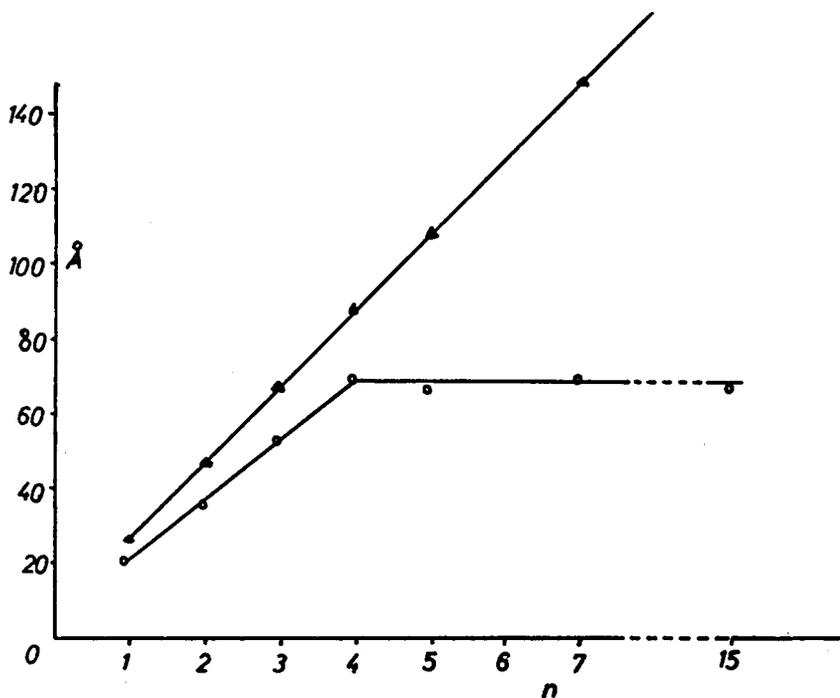


Abb. 3. Theoretische Kettenlängen und beobachtete Langperioden als Funktion des Polymerisationsgrades n

- ▲ aus der Strukturformel berechnete Kettenlängen
- gefundene Langperioden

Die Annahme einer Kettenfaltung dürfte auch hier am wahrscheinlichsten sein. Analoge elektronenmikroskopische Untersuchungen über die Kristallmorphologie, wie sie bei Paraffinen<sup>5)</sup> durchgeführt wurden, dürften auch im Fall der Diol-oligo-urethane zur weiteren Aufklärung der röntgenographisch beobachteten Effekte beitragen. Entsprechende Untersuchungen<sup>14)</sup> an einem Polyurethan sind sehr erfolgversprechend verlaufen.

Auch bei dieser polymerhomologen Reihe könnte der Versuch unternommen werden, aus berechnetem und gefundenem Inkrement die Lage der Molekülketten zu den (001) Ebenen anzugeben. Da es in diesem Falle jedoch noch nicht gelungen ist, kristallographisch orientierte Präparate zu gewinnen, um daraus die gegenseitige Lage der Hauptreflexe zu bestimmen, soll vorläufig darauf verzichtet werden.

#### IV. Ergebnisse

Röntgenographische Untersuchungen an zwei polymerhomologen Reihen von Diol-oligo-urethanen führten zu dem Ergebnis, daß bei den Anfangsgliedern die Zunahme der Langperiode mit einem konstanten Inkrement erfolgt, das kleiner ist als das für eine maximale Ausdehnung der Moleküle berechnete. Im Falle des Diol-di-urethans aus Hexamethylen-diisocyanat und 1,4-Butandiol konnte an Hand eines Röntgen-Textur-Diagrammes eindeutig bewiesen werden, daß die Molekülachsen schief auf der Basisebene stehen.

In der Reihe der Diol-oligo-urethane aus Hexamethylen-diisocyanat und Diäthylenglykol konnte vom Diol-deka-urethan an keine Abhängigkeit der Langperiode vom Molekulargewicht mehr beobachtet werden. Eine vollständige Beschreibung der Kristallgitter muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Kleinwinkeluntersuchungen an verschiedenen Gemischen aus Diol-oligo-urethanen zeigten, daß sich die Moleküle der beiden ersten Glieder der polymerhomologen Reihe bei der Auskristallisation gegenseitig nicht beeinflussen; man beobachtet die Langperioden der reinen Komponenten. Dagegen wurden bei einem Gemisch aus Diol-tetra- und Diol-hexa-urethan andere Langperioden gefunden als bei den reinen Komponenten. Schließlich konnte gezeigt werden, daß das Auftreten von Langperioden bei linearen Oligourethanen nicht an eine bestimmte Endgruppe gebunden ist.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden von dem einen von uns (G. F. SCH.) im Labor für Physik der Hochpolymeren des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Mainz ausgeführt; für sein freundliches Entgegenkommen sei Herrn Prof. Dr. H. A. STUART herzlich gedankt. Für frühere Untersuchungen an einigen Substanzen sind wir Herrn Prof. ZAHN und Herrn Dr. HAAS vom Deutschen Wollforschungsinstitut in Aachen zu Dank verpflichtet. J.D. dankt dem DEUTSCHEN AKADEMISCHEN AUSTAUSCHDIENST, K. J. R. der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für Stipendien, der letztere auch für eine Sachbeihilfe. Den FARBENFABRIKEN BAYER danken wir für wertvolle Chemikalien.