

Polyesteramide der Terephthalsäure

Von HELMUT ZINNER, GEORG SYCH und WERNER LUDWIG

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Aus *N,N'*-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern) und Äthylenglykol werden Polyesteramide, aus Terephthalsäuredimethylester, *N,N'*-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern) und Äthylenglykol Mischpolyesteramide dargestellt.

Die synthetischen Fasern, die aus Polyäthylenglykolterephthalat hergestellt werden, besitzen bekanntlich ausgezeichnete Gebrauchseigenschaften; sie lassen sich jedoch verhältnismäßig schwer anfärben. Die Ursachen liegen einerseits in der hydrophoben, kompakten Struktur der Fasern, andererseits aber auch im Fehlen farbstoffaffiner Gruppen. Um Fasern mit besserer Anfärbbarkeit zu erhalten, hat man unter anderem Polyesteramide synthetisiert, wo man neben Terephthalsäuredimethylester und Glykol als zusätzliche Komponenten Derivate des *o*-Phenylen-diamins¹⁾ Benzimidazolons¹⁾, sowie *N,N'*-Bis-(hydroxyäthyl)-anilin²⁾, α,α' -(Diäthylamino)-pimelinsäurediäthylester²⁾ oder *N*-substituierte Diäthanolamine³⁾ kondensierte. Weiterhin wurden *N,N'*-Terephthaloyl-bis-(ϵ -aminocapronsäuremethylester) und *N,N'*-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) mit Äthylenglykol zu Polyesteramiden umgesetzt⁴⁾. Für die Herstellung von Plasten wurde auch das *N,N'*-Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid als Komponente eingesetzt⁵⁾.

Wir befaßten uns mit der Darstellung von Polyesteramiden der Terephthalsäure, wobei *N,N'*-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäure-

¹⁾ F. HOWLETT, P. R. THOMAS u. H. J. PALMER, Brit. Pat. 760694; Chem. Abstr. **51**, 7762 (1957).

²⁾ J. LINCOLN, K. M. HAMMOND u. W. H. GROOMBRIDGE, Brit. Pat. 734416; Chem. Abstr. **50**, 1332 (1956).

³⁾ J. C. SHIVERS, Amer. Pat. 2647104; Chem. Abstr. **47**, 10897 (1953).

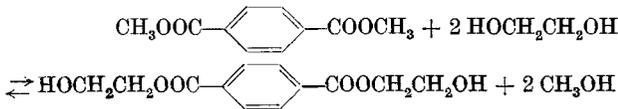
⁴⁾ M. COENEN, C. NAGEL u. W. HECHELHAMMER, Dtsch. Bundes-Pat. 959227; Chem. Abstr. **53**, 3778 (1959).

⁵⁾ K. THINIUS u. K.-H. WINGERTER, Plaste und Kautschuk **7**, 78 (1960); Chem. Abstr. **54**, 16002 (1960).

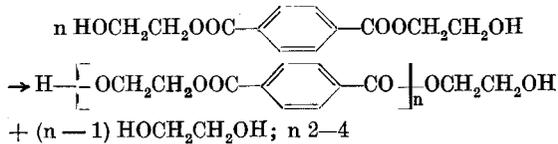
methylester) und Äthylenglykol oder Terephthalsäuredimethylester und Äthylenglykol mit verschiedenen Prozentsätzen an N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern)⁶⁾ kondensiert wurden. Darüber sowie über Versuche zur Kondensation von Terephthalsäuredimethylester und Äthylenglykol mit Zusätzen von N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoarylcarsäuremethylestern)⁶⁾ oder N,N'-Bis-(β -acetoxy-äthyl)-terephthalsäurediamid⁶⁾ soll hier berichtet werden.

Die technische Herstellung des Polykondensates „Polyäthylenglykolterephthalat“, das für die Erspinnung der Lanonfaser (Terylenfaser) erforderlich ist, erfolgt fast ausschließlich in einem Zweistufenprozeß:

I. Umesterung von Terephthalsäuredimethylester mit Äthylenglykol in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren bei 180–195°.



Bei diesem Prozeß entstehen im geringen Umfange bereits niedere Polymere, die als „Oligoester“ bezeichnet werden.



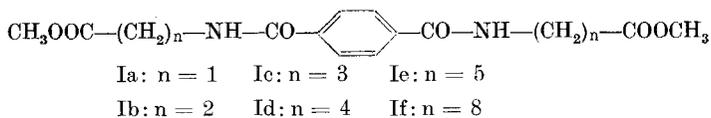
Das bei dieser Umesterungsreaktion erhaltene Gemisch wird allgemein als Umesterungsprodukt geführt und ist auch im folgenden Text darunter zu verstehen.

II. Kondensation des Umesterungsproduktes bei etwa 275° und 1–2 Torr zu Polyäthylenglykolterephthalat (Formel wie zuvor für Oligoester angegeben, jedoch $n \sim 100$) nach Entfernen des überschüssigen, in die Umesterung eingesetzten Äthylenglykols.

Wir untersuchten zunächst nach diesem Zweistufenverfahren die Darstellung von Polyesteramiden aus Äthylenglykol und N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern)⁶⁾ (I), die hier an Stelle von Terephthalsäuredimethylester eingesetzt wurden. Die Umesterungs- und Kondensationsreaktionen wurden mit mehreren N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern) durchgeführt, um den Einfluß der CH₂-Gruppen in den Aminocarbonsäure-Anteilen auf die Eigenschaften der Polyesteramide studieren zu können. Die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Umesterungen der N,N'-Terephthaloyl-bis-

⁶⁾ H. ZINNER, G. SYCH u. W. LUDWIG, J. prakt. Chem. [4] 17, 147 (1962), vorstehend.

(ω -aminocarbonsäuremethylester) (I) mit Äthylenglykol zeigen, daß die Umesterungsgeschwindigkeit mit steigender Anzahl von CH_2 -Gruppen in I abnimmt. Während die Umesterung von N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) (Ia) mit Äthylenglykol innerhalb von 60 Minuten beendet ist, sind zur Umesterung der homologen Verbindungen Ib–e 90 Minuten erforderlich. Um eine weitgehende Umesterung des N,N'-Terephthaloyl-bis-(δ -aminopelargonsäuremethylesters) (If) zu erreichen, ist es außerdem erforderlich, die doppelte der sonst üblichen Menge an Äthylenglykol einzusetzen. Eine erhöhte Menge an Umesterungskatalysator (Zinkacetat, Kobaltacetat) wirkt sich nur wenig auf die Umesterungsgeschwindigkeit und den Umesterungswert aus.



Die Angabe der Literatur⁴⁾, daß N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) mit Äthylenglykol kein fadenbildendes Polymeres liefert, kann bestätigt werden. Selbst bei niedriger Kondensations-temperatur (230°) gewinnt man nur schwarzbraune Zersetzungsprodukte, die keine Fadenbildung zeigen. Ähnlich ist das Ergebnis bei Verwendung von N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -aminopropionsäuremethylester) (Ib). Bei einer Kondensationstemperatur von 255°, erhält man ein gelbbraunes Produkt ohne Fadenbildung, erhöhte Temperatur führt zu Zersetzungserscheinungen. Das Polyesteramid, das man mit Terephthaloyl-bis-(δ -aminovaleriansäuremethylester) (Id) erhält, zeigt in bezug auf Temperaturbeständigkeit schon ein günstigeres Verhalten. Die gelbe Schmelze kristallisiert allerdings nach dem Abkühlen nicht, sondern erstarrt zu einer glasig amorphen Masse, so daß sich erwartungsgemäß nur sehr schlecht Fäden gewinnen lassen, die auch nicht verstreckt werden können. Für die Herstellung des Polyesteramids aus N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϵ -aminocaprinsäuremethylester) (Ie) und Äthylenglykol wird nach Angabe der Literatur⁴⁾ als Katalysator Bleioxyd eingesetzt, die Kondensationszeit wird mit 4,5 Stunden bei 230–240° angegeben. Nach unseren Erfahrungen führt die Verwendung von Bleioxyd stets zu gelblich gefärbten Produkten. Besser eignen sich allgemein Zinkacetat und Kobaltacetat als Katalysatoren. Bei der angegebenen Kondensations-temperatur von 230–240° verläuft die Kondensation langsam. Daher erhöhten wir die Temperatur auf 255° oder 278°. Dabei zeigte sich, daß ein Temperaturanstieg sich auf den Weißgehalt des Polykondensats nicht ungünstiger auswirkt als eine längere Kondensationszeit. Das erhaltene Polymere ist grauweiß und schmilzt bei 193–202°. Das

Fadenbildungsvermögen der zähen Schmelze ist sehr gut, die fast farblosen Fäden lassen sich auf das 4–5fache kalt verstrecken.

N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϑ -aminopelargonsäuremethylester) (If) und Äthylenglykol liefern unter den angegebenen Bedingungen ein bei 179° schmelzendes Polykondensat, aus dem sich farblose Fäden mit sehr guter Verstreckbarkeit ziehen lassen. Allgemein scheinen die N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylester) mit Äthylenglykol dann brauchbare fadenbildende Polykondensate zu liefern, wenn die Anzahl der CH₂-Gruppen in der Aminosäure-Komponente größer als 4 ist. Einzelheiten über die Darstellung und Eigenschaften der Polyesteramide sind in der Tab. 1 angegeben.

In weiteren Untersuchungen befaßten wir uns mit der Darstellung von Mischpolyesteramiden aus Terephthalsäuredimethylester, N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern) (Ia–f) und Äthylenglykol. Dem Terephthalsäuredimethylester wurden 3, 6 und 9% I zugesetzt. Es waren so modifizierte Polyäthylenglykolerterephthalate zu erwarten, in denen an Stelle der Terephthaloyl-Reste teilweise Terephthaloyl-bis-aminoacyl-Reste einkondensiert sind. Bei Verwendung von N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) (Ia) oder N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -aminopropionsäuremethylester) (Ib) als Mischkomponente erhielten wir nur gelbe bis braune Mischkondensate mit schlechten Eigenschaften der daraus gezogenen Fäden. Erwartungsgemäß sind die Kondensate, die nur 3% Ia oder Ib enthalten, in bezug auf Fadenbildung und Farbe besser als die, welche 6 oder 9% Ia oder Ib aufweisen. N,N'-Terephthaloyl-bis-(γ -aminobuttersäuremethylester) (Ic) und die folgenden Homologen (Id–f) liefern als Mischkomponenten (zu 3, 6 und 9% zugesetzt) mit Terephthalsäuredimethylester und Äthylenglykol brauchbare fadenbildende Polykondensationsprodukte. Die aus den Schmelzen erhaltenen, fast farblosen Fäden sind gut verstreckbar. Die relativen Lösungsviskositäten liegen durchschnittlich bei 1,32–1,35. Dieser Wert entspricht annähernd den Anforderungen für die Herstellung brauchbarer Spinnfäden aus Polyäthylenglykolerterephthalat. Die Schmelzpunkte der Mischkondensate liegen etwas tiefer als die des Polyäthylenglykolerterephthalats; der Schmelzpunktsabfall vergrößert sich erwartungsgemäß mit steigendem Zusatz der Aminosäure-Komponenten. Die gefundenen Stickstoffwerte der Mischkondensate zeigen, daß die Aminosäure-Komponenten wirklich einkondensiert worden sind. Einzelheiten über die Darstellung und Eigenschaften der Mischpolyesteramide sind in den Tab. 2, 3 und 4 angegeben.

Von den N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminobenzoesäuremethylestern)⁶⁾ sollte man wegen ihrer großen Hitzebeständigkeit erwarten, daß sie sich

Tabelle 1
Polyesteramide (PEA) aus N,N'-Terephthaloyl-bis-(ω -aminocarbonsäuremethylestern) (Ia, b, d, e, f) und Äthylenglykol

	für PEA aus Ia	für PEA aus Ib	für PEA aus Id	für PEA aus Ie	für PEA aus If
eingesetzte Verbindung I in g (= 0,05 Mol)	15,41	16,82	19,62	21,03	25,23
eingesetztes Glykol in g (= 0,125 Mol)	7,76	7,76	7,76	7,76	15,52
Zusatz an Zinkacetat in mg (= $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol)	4,60	4,60	4,60	4,60	4,60
Zusatz an Kobaltacetat in mg (= $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol)	4,45	4,45	4,45	4,45	4,45
Umesterungstemperatur °C	194	194	194	194	194
Umesterungszeit in Minuten	60	90	90	90	90
Umesterungswert in %	91	93	91	91	84
n_D^{20} des abgespaltenen Methanols	1,3305	1,3325	1,3331	1,3364	1,3556
Kondensationstemperatur °C	230	255	255	278	255
Kondensationszeit in Minuten	50	50	180	60	90
Vakuum bei Kondensation in Torr	2	2	2	2	2
überdestillierte Äthylenglykolvolumen in g	Zersetzung	Zersetzung	—	4,1	12,6
n_D^{20} des überdestillierten Äthylenglykols	—	—	—	1,4311	1,4303
Farbe der erstarrten Schmelze	braunschwarz	braun	gelb	grauweiß	grauweiß
Schmp. der Schmelze °C	—	—	136	202	179
η rel. der Schmelze	—	—	1,404	1,598	1,687
Fadenbildung	—	—	schlecht	sehr gut	sehr gut
Farbe der Fäden	keine	keine	gelb	farblos	farblos
Verstreckbarkeit der Fäden	—	—	keine	gut	gut

Tabelle 2

Mischpolyesteramide (MPEA) aus Terephthalsäuredimethylester, Äthylenglykol und N,N'-Terephthaloyl-bis-(aminoessigsäuremethylester) (Ia) bzw. N,N'-Terephthaloyl-bis-(β -aminopropionsäuremethylester) (Ib)

	für MPEA mit 3% Ia	3% Ib	für MPEA mit 6% Ib	9% Ib
eingesetzter Terephthalsäuredimethylester in g	19,42	19,42	19,42	19,42
eingesetztes Äthylenglykol in g	15,81	15,79	16,03	16,33
eingesetzte Verbindung Ia oder Ib in g	0,58	0,58	1,17	1,75
Zusatz an Zinkacetat in mg	9,37	9,36	9,52	9,68
Zusatz an Kobaltacetat in mg	9,07	9,05	9,21	9,36
Umesterungstemperatur in °C	194	194	194	194
Umesterungszeit in Minuten	60	60	60	60
Umesterungswert in %	94	96	97	98
n_D des abgespaltenen Methanols	1,3323	1,3310	1,3309	1,3315
Kondensationstemperatur in °C	255	255	255	255
Kondensationszeit in Minuten	120	180	180	180
Vakuum bei Kondensation in Torr	2	2	2	2
überdestilliertes Äthylenglykol in g	8,2	8,8	9,0	9,0
n_D des überdestillierten Äthylenglykols	1,4332	1,4323	1,4320	1,4324
Farbe der erstarrten Schmelze	braun	gelblich	gelb	bräunlich
Schmelzpunkt der Schmelze in °C	248	246	244	241
η rel. der Schmelze	1,289	1,259	1,232	1,195
Fadenbildung	schlecht	schlecht	schlecht	schlecht
Farbe der Fäden	gelb	fast farblos	gelblich	gelb
Verstreckbarkeit der Fäden	gering	gering	gering	keine
ber. N für Fäden in %	0,28	0,25	0,50	0,75
gef. N für Fäden in %	0,51	0,41	0,55	0,82

Tabelle 3

Mischpolyesteramide (MPEA) aus Terephthalsäuredimethylester, Äthylenglykol und N,N'-Terephthaloyl-bis-(γ -aminobuttersäuremethylester) (Ic) oder N,N'-Terephthaloyl-bis-(δ -aminovaleriansäuremethylester) (Id)

	für MPEA mit			für MPEA mit		
	3% Ic	6% Ic	3% Id	6% Id	9% Id	
eingesetzter Terephthalsäuredimethylester in g	19,42	19,42	19,42	19,42	19,42	19,42
eingesetztes Äthylenglykol in g	15,77	15,99	15,75	15,75	15,96	16,21
eingesetzte Verbindung Ic oder Id in g	0,58	1,17	0,58	1,17	1,17	1,75
Zusatz von Zinkacetat in mg	9,35	9,50	9,34	9,34	9,47	9,61
Zusatz von Kobaltacetat in mg	9,04	9,19	9,03	9,03	9,17	9,30
Umesterungstemperatur in °C	194	194	194	194	194	194
Umesterungszeit in Minuten	60	60	60	60	60	60
Umesterungswert in %	98	97	95	95	95	96
n ₂₀ des abgespaltenen Methanols	1,3328	1,3313	1,3332	1,3332	1,3306	1,3361
Kondensationszeit in °C	255	255	255	255	255	255
Kondensationszeit in Minuten	180	180	180	180	180	180
Vakuum bei Kondensation in Torr	3	2	2	2	2	2
überdestilliertes Äthylenglykol in g	8,5	9,2	8,1	8,1	8,5	9,2
n ₂₀ des überdestillierten Äthylenglykols	1,4327	1,4348	1,4329	1,4329	1,4342	1,4342
Farbe der erstarrten Schmelze	grauweiß	grauweiß	grauweiß	grauweiß	grauweiß	grauweiß
Schmp. der Schmelze	251	252	251	251	249	248
η rel. der Schmelze	1,355	1,351	1,298	1,298	1,306	1,325
Fadenbildung	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Farbe der Fäden	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Verstreckbarkeit der Fäden	gut	gut	gut	gut	gut	gut
ber. N für Fäden in %	0,23	0,46	0,22	0,22	0,43	0,65
gef. N für Fäden in %	0,30	0,41	0,50	0,50	0,38	0,58

Tabelle 4

Mischpolyesteramide (MPEA) aus Terephthalsäuredimethylester, Äthylenglykol und N,N'-Terephthaloyl-bis-(*c*-aminocapronsäuremethylester) (Ie) oder N,N'-Terephthaloyl-bis-(ϕ -aminopelargonensäuremethylester) (If)

	für MPEA mit			für MPEA mit		
	3% Ie	6% Ie	9% Ie	3% If	6% If	9% If
eingesetzter Terephthalsäuredimethylester in g	19,42	19,42	19,42	19,42	19,42	19,42
eingesetztes Äthylenglykol in g	15,72	15,95	16,17	15,70	15,86	16,06
eingesetzte Verbindung Ie bzw. If in g	0,58	1,17	1,75	0,58	1,17	1,75
Zusatz von Zinkacetat in mg	9,33	9,46	9,59	9,31	9,41	9,52
Zusatz von Kobaltacetat in mg	9,02	9,15	9,27	9,00	9,11	9,21
Umesterungstemperatur in °C	194	194	194	194	194	194
Umesterungszeit in Minuten	60	60	60	60	60	60
Umesterungswert in %	95	96	95	98	96	97
n_{20} des abgespaltenen Methanols	1,3311	1,3334	1,3314	1,3320	1,3322	1,3326
Kondensationszeit in °C	255	278	255	255	255	255
Kondensationszeit in Minuten	180	90	180	180	180	180
Vakuum bei Kondensation in Torr	2	2	2	2	2	2
überdestilliertes Äthylenglykol in g	8,2	8,7	8,6	8,8	8,8	8,9
n_{20} des überdestillierten Äthylenglykols	1,4323	1,4323	1,4320	1,4326	1,4328	1,4346
Farbe der erstarrten Schmelze	grauweiß	gelblich	gelblich	grauweiß	gelbgrau	gelbgrau
Schmp. der Schmelze	250	250	244	250	247	244
η rel. der Schmelze	1,321	1,370	1,357	1,322	1,308	1,335
Fadenbildung	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Farbe der Fäden	farblos	gelblich	fast farblos	farblos	fast farblos	fast farblos
Verstreckbarkeit der Fäden	gut	gut	gut	gut	gut	gut
ber. N für Fäden in %	0,20	0,40	0,60	0,17	0,35	0,50
gef. N für Fäden in %	0,31	0,57	0,72	0,38	0,52	0,63

ohne Zersetzung mit Äthylenglykol zu hitzebeständigen Polyesteramiden umsetzen lassen. Da aber die N,N' -Terephthaloyl-bis-(aminobenzoesäuremethylester) in Äthylenglykol unlöslich sind, ist es selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Äthylenglykol nicht möglich, unter den üblichen Bedingungen eine Umesterung zu erzielen.

Die Darstellung von Mischpolykondensaten aus Terephthalsäuredimethylester, N,N' -Terephthaloyl-bis-(aminobenzoesäuremethylestern) (zu 3% beigemischt) und Äthylenglykol ist zwar ohne Schwierigkeiten möglich, die erhaltenen dunkelbraunen Kondensate liefern jedoch nur braunefärbte Fäden mit schlechter Verstreckbarkeit. Wegen der negativen Ergebnisse ist im Versuchsteil auf die Beschreibung der Versuche verzichtet worden.

Vom N,N' -Bis-(β -hydroxyäthyl)-terephthalsäurediamid ist bekannt⁵), daß es sich wegen seiner relativ leichten Zersetzlichkeit kaum kondensieren läßt. Wir versuchten daher, das hitzebeständigere N,N' -Bis-(β -acetoxyäthyl)-terephthalsäurediamid⁶) zusammen mit Terephthalsäuredimethylester und Äthylenglykol zu einem Mischpolyesteramid umzusetzen. Die Umesterung mit Magnesiumoxyd bei 194° verläuft hierbei glatt, während der Kondensation bei 255° treten aber Zersetzungserscheinungen auf. Die braunefärbte Schmelze hat nur geringe Neigung zur Fadenbildung; die Fäden sind spröde und nicht verstreckbar.

Beschreibung der Versuche

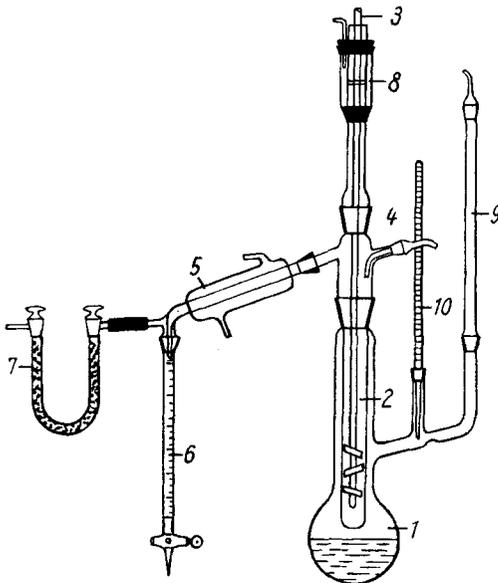


Abb. 1

Beschreibung der Versuchsapparatur

Die für alle Umsetzungen benutzte Apparatur (siehe Abbildung) besteht aus einem äußeren Gefäß (1), das die Heizflüssigkeit enthält. Im Inneren ist ein zweites Gefäß (2) von etwa 25 cm Länge und 3 cm lichter Weite eingeschlossen, in dem die Umesterungs- und Kondensationsreaktionen durchgeführt werden. Auf 2 sitzt ein Schiffsstutzen, an dessen oberem Ende sich eine Schiffschülse zum Einbringen eines KPG-Rührers (3) befindet. Seitlich des Schiffsstutzens ist ein Schiffsrohr (4) mit Rohr für die Stickstoffbelegung angebracht. Gegenüber befindet sich ein LIEBIG-Kühler mit Vorstoß (5). Bei der Umeste-

nung wird die abgespaltene Methanolmenge in der graduierten Vorlage (6) aufgefangen. Den ausströmenden Stickstoff leitet man vor dem Verlassen der Apparatur durch ein mit Aktivkohle gefülltes U-Rohr (7), wo eine geringe Menge an mitgerissenem Methanol adsorbiert wird.

Bei der Kondensation wird der Schliffstutzen für die Stickstoffbegasung (4) durch einen gut passenden Schliffstopfen verschlossen und die graduierte Vorlage (6) durch ein Schliffkölbchen ausgewechselt. Um während der Kondensation ein gutes Vakuum aufrechtzuerhalten, bringt man um die KPG-Rührerhülse einen vakuumdicht schließenden Aufsatz (8) an. Die im Heizgefäß (1) aufsteigenden Dämpfe der Heizflüssigkeit umspülen das Reaktionsgefäß (2). Sie werden durch den seitlich angebrachten Lufterkühler (9) kondensiert und in 1 zurückgeführt. Das Schliffthermometer (10) dient zur Kontrolle der Umesterungs- bzw. Kondensationstemperatur.

Durchführung der Umesterungs- und Kondensationsreaktion

Man gibt in das Reaktionsgefäß (2) die abgewogenen, für die Umesterungsreaktion bestimmten Komponenten sowie den Umesterungskatalysator (Kobaltacetat und Zinkacetat), verdrängt aus der Apparatur die Luft durch Einleiten von gereinigtem Stickstoff (Restsauerstoffgehalt weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ Vol.-%) und schmilzt die eingesetzten Komponenten durch Sieden der Heizflüssigkeit im Gefäß 1 (Octylalkohol Sdp. 194°) auf. Die Umesterungsreaktion wird bei dieser Temperatur unter Rühren und Einleiten von Stickstoff (etwa 5 Liter pro Stunde) durchgeführt. Sie ist meist nach einer Umesterungszeit von 60 Minuten beendet, was daran zu erkennen ist, daß keine meßbare Menge an Methanol mehr in die Vorlage (6) übergeht. Der Reinheitsgrad des Methanols wird durch den Brechungsindex bestimmt. Die in der Vorlage gemessene Methanolmenge wird in g umgerechnet. Die im U-Rohr adsorbierte Methanolmenge wird durch Wägen ermittelt und die Gewichtszunahme mit in Rechnung gesetzt. Aus der abgespaltenen und der theoretisch geforderten Methanolmenge wird der Umesterungswert ermittelt nach:

$$\text{Umesterungswert (\%)} = \frac{\text{g Methanol}_{\text{abgespalten}}}{\text{g Methanol}_{\text{theoretisch}}} \cdot 100.$$

Für die Ausrechnung der Umesterungswerte ist die Menge an rohem, abgespaltenen Methanol eingesetzt worden.

Die Kondensation des Umesterungsproduktes erfolgt anschließend im gleichen Gefäß (2) unter Rühren. Dazu werden nach beendeter Umesterung die Vorlage (6) durch ein Schliffkölbchen, das Einleitungsrohr für Stickstoff durch einen Schliffstopfen und das Heizgefäß 1 gegen ein anderes, mit der für die Kondensation benötigten Heizflüssigkeit (Butandiol-1,4 Sdp. 230° , Diphenyl Sdp. 255° oder Acenaphthen Sdp. 278°) ausgetauscht. Dann bringt man die Heizflüssigkeit zum Sieden, legt langsam ein Vakuum bis etwa 50 Torr an, destilliert das überschüssige, für die Umesterung eingesetzte Äthylenglykol ab und steigert das Vakuum auf etwa 2 Torr. Die Kondensationszeit bei vollem Vakuum beträgt durchschnittlich 3 Stunden; das gesamte überdestillierte Äthylenglykol wird in dem Schliffkölbchen aufgefangen. Nach beendeter Kondensation wird das Vakuum aufgehoben und die Fadenbildung der Schmelze ermittelt. Das überdestillierte Äthylenglykol wird gemessen, in g umgerechnet und der Reinheitsgrad durch den Brechungsindex bestimmt.

Die erstarrte Schmelze wird äußerlich beurteilt und durch den Schmelzpunkt und die relative Lösungsviskosität charakterisiert. Mit Hilfe eines Glasstabes werden aus der noch flüssigen Schmelze Fäden gezogen, die auf ihre Verstreckbarkeit untersucht wurden.

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat „Boëtius“ im polarisierten Licht durchgeführt, wobei die Temperatur angegeben ist, bei der das Polymere vollkommen geschmolzen war. Die relative Lösungsviskosität η_{rel} ist der Quotient der kinetischen Zähigkeit der Lösung des Polymeren und der des reinen Lösungsmittels. Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Phenol/Tetrachloräthan (1:1) benutzt.

Die Tab. 1—4 geben Auskunft über die Ansätze und Reaktionsbedingungen für die Darstellung der einzelnen Polyesteramide und Mischpolyesteramide sowie über ihre Eigenschaften.

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität,
Premnitz, VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1961.