

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Bestimmung der Kettenlänge von Polyamiden

297. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen^{1) 2)}

Von H. Staudinger und H. Jörder

(Eingegangen am 11. März 1942)

1. Einleitung

Die Festigkeit von linearmakromolekularen Stoffen nimmt bekanntlich mit der Kettenlänge ihrer Fadenmoleküle zu. Hemikolloide, also Produkte, die ein Molekulargewicht von 10 000 haben, besitzen bei weitem nicht die Festigkeit von Eukolloiden mit einem Molekulargewicht von 100 000 und mehr. Diese Unterschiede zeigen sich z. B. deutlich bei der polymerhomologen Reihe der Polystyrole³⁾, der Polyprene⁴⁾ und der Cellulose⁵⁾. Es ist daher erstaunlich, daß die Polyamide trotz ihrer hohen Festigkeit nur ein Molekulargewicht von 8000—15000 besitzen. Dieses Molekulargewicht war allerdings vorläufig nur

¹⁾ 296. Mitt. H. Staudinger u. H. Jörder, J. prakt. Chem. vorstehend.

²⁾ Die nachstehenden Untersuchungen konnten wegen Einberufung von H. Jörder nicht abgeschlossen werden. Bei der Bedeutung der Polyamide sollen aber die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse veröffentlicht werden; vgl. H. Staudinger u. H. Jörder, Jentgens Kunstseide und Zellwolle 24, S. 88 (1942).

³⁾ H. Staudinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 241 (1929); H. Staudinger u. H. Machemer, ebenda 62, 2921 (1929).

⁴⁾ H. Staudinger, Helv. chim. Acta 13, 1324 (1930).

⁵⁾ H. Staudinger u. K. Feuerstein, Liebigs Ann. Chem. 526, 72 (1936).

durch orientierende Viscositätsmessungen in m-Kresol bestimmt worden, wobei die Kettengliederzahl (n) nach der Gleichung

$$(1) \quad Z_{\eta} = K_{\text{äqu}} \cdot n$$

aus der Viscositätszahl $Z_{\eta} = (\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c)$ berechnet wurde¹⁾. Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante ist an langkettigen Paraffinkohlenwasserstoffen und Estern für eine Reihe von Lösungsmitteln bestimmt worden²⁾.

Tabelle 1

$K_{\text{äqu}}$ -Konstanten, ermittelt bei einheitlichen Paraffinkohlenwasserstoffen und Estern mit Fadenmolekülen

Lösungsmittel	$K_{\text{äqu}}$ -Konstante
Benzol	$0,93 \cdot 10^{-4}$
Tetrachlorkohlenstoff .	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Chloroform	$1,14 \cdot 10^{-4}$
Eisessig	$0,54 \cdot 10^{-4}$
m-Kresol	$0,54 \cdot 10^{-4}$

Die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante für m-Kresol war noch nicht bekannt, als die ersten Viscositätsmessungen durchgeführt wurden, und es wurde deshalb bei der Bestimmung der Kettenlänge der Polyamide der Wert $1,0 \cdot 10^{-4}$ vorläufig eingesetzt¹⁾. Nach der vorstehenden Mitteilung ist die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante für langkettige Ester in m-Kresol $0,54 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert kann aber nicht zur Berechnung der Kettengliederzahl der Polyamide nach Gleichung (1) benutzt werden; denn nach früheren Untersuchungen³⁾ bestehen bei Säureamiden nicht die gleichen Beziehungen zwischen Viscositätszahl und Kettengliederzahl wie bei Kohlenwasserstoffen und Estern, sondern die gefundenen Viscositätszahlen sind weit größer als die nach Gleichung (1) mit den obigen Konstanten berechneten. Diese Abweichungen beruhen darauf, daß die Säureamidgruppen starke Dipole sind. Deshalb wird das Lösungsmittel anders, und zwar viel stärker als durch Kohlenwasserstoffgruppen gebunden. Um also die Kettenlänge von Polyamiden durch Viscositätsmessungen zu

¹⁾ H. Staudinger, *Melliand Textilber.* **20**, 631 (1939).

²⁾ H. Staudinger u. K. Rössler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 61 (1936); H. Staudinger u. H. v. Becker, ebenda **70**, 889 (1937).

³⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 707 (1935).

bestimmen, mußte zuerst die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante von Säureamiden in m-Kresol ermittelt werden. Mit dieser Aufgabe beschäftigt sich die nachstehende Untersuchung.

Natürlich könnte das Molekulargewicht der Säureamide direkt durch osmotische Messungen ermittelt werden; aber derartige Untersuchungen wurden bisher wegen der Schwerlöslichkeit der Polyamide nicht ausgeführt. Ebenso wurde das Molekulargewicht der Polyamide noch nicht durch Endgruppenbestimmung ermittelt. Eine solche Untersuchung wäre von Bedeutung, um festzustellen, ob die Polyamide unverzweigte Fadenmoleküle sind oder Verzweigungen aufweisen; denn nur bei unverzweigten Fadenmolekülen stimmt das Endgruppenmolekulargewicht mit dem osmotischen überein. Eine solche Untersuchung ist auch schon deshalb notwendig, weil bei Polyester, und zwar bei Superpolyestern infolge von Nebenreaktionen verzweigte Kettenmoleküle entstehen¹⁾. Auch bei der Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäure ist die Bildung solcher verzweigten Kettenmoleküle nicht ausgeschlossen, da die NH-Gruppe noch weiter mit Carboxylgruppen in Reaktion treten kann. Eine Verzweigung der Makromoleküle der Polyamide ist allerdings wegen ihrer Unlöslichkeit und wegen ihrer guten Krystallisationsfähigkeit²⁾ nicht wahrscheinlich.

2. Frühere Viscositätsmessungen an Aminen und Säureamiden

Viscositätsmessungen an Lösungen langkettiger, primärer, sekundärer und tertiärer Amine in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff führten zu dem Ergebnis, daß bei diesen Produkten die nach Formel 1 berechneten Viscositätszahlen mit den gefundenen ungefähr übereinstimmen. Die Aminogruppe hat also auf die Höhe der Viscositätszahl in einem unpolaren Lösungsmittel keinen Einfluß. In Chloroform sind dagegen die gefundenen Viscositätszahlen etwas höher als die berechneten; dies ist hauptsächlich beim Diheptylhexamethylendiamin, das zwei polare Aminogruppen besitzt, der Fall.

¹⁾ H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 284 (1941).

²⁾ Vgl. A. Brill, Naturwiss. 29, 220 u. 337 (1941).

Tabelle 2

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen von Aminen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig bei 20°

Substanz *)	n	Benzol		Tetrachlor- kohlenstoff		Chloroform		Eisessig	
		$Z_{\eta} \cdot 10^3$		$Z_{\eta} \cdot 10^3$		$Z_{\eta} \cdot 10^3$		$Z_{\eta} \cdot 10^3$	
		gef.	ber.**)	gef.	ber.**)	gef.	ber.**)	gef.	ber.**)
Hexadecylamin	17	1,51	1,58					6,83	0,92
Octadecylamin	19	1,78	1,77					6,71	1,03
Stearyldimethyl- amin	20	1,82	1,86	2,32	2,14			6,27	1,08
Dimyristylmethyl- amin	29	2,57	2,70	3,07	3,10	3,43	3,31	5,00	1,57
Dicetylmethyl- amin	33	2,93	3,07	3,57	3,53	3,91	3,76	5,25	1,78
Distearylmethyl- amin	37	3,39	3,44	4,14	3,96	4,50	4,22	5,50	2,00
Diheptylhexa- methylendiamin	22	2,03	2,05			3,66	2,51		

*) Die Monoamine wurden von K. Rössler gemessen, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 49 (1936).

**) Berechnet mit den K_{aqu} -Konstanten in Tab. 1.

Auffallend sind die hohen Viscositätszahlen der Amine in Eisessig; denn die gefundenen Werte sind 3—7-fach höher als die nach Gleichung (1) berechneten. Diese hohe Viscosität der Eisessiglösung hängt mit der Salzbildung und der Solvation der heteropolaren Gruppen zusammen. Dieser Einfluß ist so überwiegend, daß die niederen kurzkettigen Polyamide eine höhere Viscosität als die langkettigen zeigen. Das Verhalten dieser Amine in Eisessig ist deshalb besonders interessant, weil für heteropolare makromolekulare Stoffe mit Fadenmolekülen, wie sie in einer Celluloselösung in Schweizers Reagens vorliegen, das Viscositätsgesetz gilt, vorausgesetzt, daß die Schwarmbildung der Fadenionen unterbunden ist¹⁾. Das anormale Viscositätsverhalten der Amine in Eisessig bedarf also noch weiterer Untersuchungen²⁾.

¹⁾ H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Verlag Vieweg, II. Aufl. 1941, S. 191.

²⁾ Es müßte dazu das Viscositätsverhalten längerkettiger Amine in Eisessig untersucht werden; denn von $n = 29$ an (Tab. 2) steigen die Viscositätszahlen in Eisessig wieder schwach an.

Während bei Lösungen von Aminen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff die gefundenen Viscositätszahlen mit den berechneten übereinstimmen, ist dies bei Säureamiden¹⁾ und acylierten Aminosäureestern²⁾ nicht der Fall. Die gefundenen Viscositätszahlen sind in allen Fällen höher als die berechneten.

Tabelle 3³⁾

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen von Säureamiden in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig bei 20°

Substanz	n	Benzol		y · 10 ⁴	Tetrachlorkohlenstoff		y · 10 ⁴	Chloroform		y · 10 ⁴	Eisessig		y · 10 ⁴
		Z _η · 10 ³			Z _η · 10 ³			Z _η · 10 ³			Z _η · 10 ³		
		gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.	
Myristinsäure-dimethylamid	16	1,86	1,49	3,7	2,22	1,71	5,1	2,71	1,82	8,9	2,43	0,86	15,7
Palmitinsäure-dimethylamid	18	2,07	1,67	4,0	2,43	1,93	5,0	2,93	2,05	8,8	2,61	0,97	16,4
Stearinsäure-dimethylamid	20	2,28	1,86	4,2	2,64	2,14	5,0	3,14	2,28	8,6	2,75	1,08	16,7
Undecylensäure-octadecylamid	30							3,86	3,42	4,4			
Ösäureoctadecylamid	37							4,36	4,22	1,4			
Palmitylsarcosin-äthylester	22	2,69	2,05	6,4	3,07	2,35	7,2	3,38	2,51	8,7			
Stearylsarcosin-äthylester	24	2,72	2,23	4,9	3,10	2,57	5,3	3,39	2,74	6,5			

Die hohen Viscositätszahlen der Säureamide und ihrer Derivate stehen voraussichtlich damit in Zusammenhang, daß die Säureamidgruppe ein hohes Dipolmoment hat und diese dadurch die Lösungsmittel anders und stärker bindet als Kohlenwasserstoffgruppen oder Sauerstoffatome in einem Fadenmolekül. Wenn diese Viscositätserhöhung durch die Säureamidgruppe

¹⁾ H. Staudinger u. K. Rössler, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 61 (1936).

²⁾ H. Staudinger u. H. v. Becker, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 889 (1937).

³⁾ Die Viscositätszahlen einer Reihe von Säureamiden in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff konnten wegen ihrer geringen Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln nicht ermittelt werden.

bei allen Säureamiden unabhängig von ihrem Bau die gleiche wäre, dann sollte die Viscositätszahl dieser Säureamide auf Grund folgender Gleichung berechnet werden.

$$(2) \quad Z_{\eta} = K_{\text{äqu}} \cdot n + y.$$

Dabei wäre y der Viscositätsbetrag, den die Säureamidgruppe infolge ihrer Solvation hervorruft. Man könnte dann y als das Inkrement der Säureamidgruppe bezeichnen. Aber schon die Tab.3 zeigt, daß die y -Werte nicht konstant sind.

3. Viscositätsmessungen an Diamiden und Tetraamiden

Wenn die in Gleichung (2) gemachte Annahme zutreffend wäre, daß die durch eine Säureamidgruppe hervorgerufene Viscositätserhöhung stets die gleiche ist, dann müßte bei Diamiden, Tetramiden und schließlich bei Polyamiden zwischen der Viscositätszahl Z_{η} , der Kettengliederzahl und der Anzahl der Säureamidgruppe in einem Fadenmolekül folgende Beziehung bestehen:

$$Z_{\eta} = K_{\text{äqu}} \cdot n + \frac{n}{a} \cdot y.$$

n ist dabei die Gesamtkettengliederzahl und a die Zahl der Kettenatome, auf die eine Säureamidgruppe kommt, so daß n/a die Zahl der Säureamidgruppen im Molekül ist.

Um zu prüfen, ob eine derartige Beziehung besteht, wurden Viscositätsuntersuchungen an Diamiden und Tetraamiden vorgenommen. Dazu wurde aus Hexamethyldiamin eine Reihe Säurederivate mit langkettigen Säuren hergestellt. Von diesen Produkten wurden die Viscositätszahlen in Chloroform und *m*-Kresol bestimmt. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Diamide in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff konnten die Viscositätszahlen in diesen unpolaren Lösungsmitteln nicht ermittelt werden.

Nach Tab. 4 ist der y -Wert dieser Diamide in Chloroform nicht konstant, sondern er sinkt mit wachsender Kettenlänge. Die Temperaturabhängigkeit, also das Verhältnis $Z_{\eta} 40^{\circ}/Z_{\eta} 20^{\circ}$, ist bei allen Produkten ungefähr die gleiche.

Das gleiche Ergebnis erhält man aus Viscositätsmessungen einer größeren Reihe von Diamiden in *m*-Kresol. Da in diesem Lösungsmittel die Diamide viel leichter löslich sind, konnte dort eine größere Zahl von Verbindungen untersucht werden (Tab.5).

Tabelle 4

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen von Diamiden in Chloroform bei 20°

Substanz	n	a	c *)	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$		$y \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
					gef.	ber.		
Diheptylhexamethylendiamid	22	11	19,38	1,077	3,98		7,6	0,92
			19,84	1,079	3,98	2,51		0,92
Di-(ω -Bromundecyl)-hexamethylendiamid	32	16	7,63	1,035	4,59		4,9	0,92
			8,25	1,038	4,61	3,65		0,94
Dierucylhexamethylendiamid	52	26	13,32	1,081	6,05		0,9	0,95
			13,94	1,085	6,10	5,93		0,96

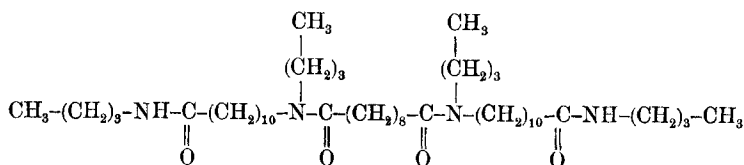
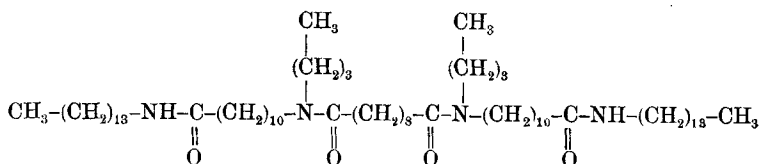
*) c in Gramm pro Liter

Tabelle 5

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen von Diamiden in m-Kresol bei 20°

Substanz	n	a	c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$		$y \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
					gef.	ber.		
Diheptylhexamethylendiamid	22	11	16,81	1,089	5,29		20,7	0,84
			20,87	1,111	5,33	1,19		0,82
Di-(ω -Bromundecyl)-hexamethylendiamid	32	16	16,12	1,073	4,53		13,7	0,85
			19,97	1,088	4,41	1,73		0,85
Dipalmitylhexamethylendiamid	40	20	20,00	1,089	4,45		11,9	0,85
			21,38	1,098	4,58	2,16		0,88
			23,29	1,105	4,50			0,87
Distearylhexamethylendiamid	44	22	4,47	1,019	4,25		9,9	0,87
			5,78	1,026	4,50	2,38		0,85
			7,84	1,034	4,34			0,89
Dierucylhexamethylendiamid	52	26	15,66	1,071	4,54		8,9	0,91
			29,87	1,137	4,58	2,81		0,92
			32,04	1,148	4,62			0,91

Danach hat also y keinen konstanten Betrag. Um dieses Resultat noch weiter zu belegen, wurde eine Reihe von Tetraamiden hergestellt, und zwar wurden Tetraamide mit Seitenketten untersucht, um genügend lösliche Produkte zu erhalten. Dazu wurde ω -Butylaminoundecansäure-butylamid bzw. ω -Butylaminoundecansäure-myristylamid mit Sebazinsäurechlorid zur Reaktion gebracht und die beiden folgenden Tetraamide A und B gewonnen.


 A: Sebazinsäuredi-(ω -Butylaminoundecansäure-butylamid)

 B: Sebazinsäuredi-(ω -Butylaminoundecansäure-myristylamid)

Diese Produkte sind infolge der Seitenketten nicht nur in Chloroform, sondern auch in Benzol löslich, so daß die Viscositätszahlen in beiden Lösungsmitteln ermittelt werden konnten.

Aus der Tab. 6 erkennt man, daß der γ -Wert nicht konstant ist, sondern von der Kettenlänge dieser Verbindungen abhängt. Bei dem Tetraamid (B) mit der Kettengliederzahl 64 stimmen die nach Gleichung (1) berechneten Viscositätszahlen mit den gefundenen überein. Bei diesem Tetraamid ist also kein Inkrement für die Säure-amidgruppe mehr vorhanden, sondern es verhält sich wie ein Paraffinkohlenwasserstoff bzw. ein Ester gleicher Länge.

Tabelle 6

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen bei Tetraamiden in Benzol und Chloroform bei 20°

Substanz	n	a	Lösungsmittel	c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$		$y \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta}{Z_\eta^{40^\circ}}$	
						gef.	ber.		40°	20°
A	44	11	C ₆ H ₆	11,70	1,055	4,71	4,09	1,8	0,91	0,93
				14,10	1,068	4,82			0,93	
B	64	16	C ₆ H ₆	15,16	1,090	5,94	5,95	0	0,97	0,95
				16,16	1,095	5,88			0,95	
A	44	11	CHCl ₃	16,80	1,104	6,18	5,02	3,0	0,92	0,94
				16,91	1,105	6,20			0,94	
B	64	16	CHCl ₃	14,42	1,104	7,27	7,30	0	0,94	0,93
				19,02	1,139	7,31			0,93	

Die Gründe für dieses Verschwinden des Inkrementes bei Säureamiden von genügend hoher Gliederzahl lassen sich heute noch nicht angeben. Da mit den bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen und Estern gefundenen $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten die Kettengliederzahlen n von höhermolekularen Polyestern¹⁾ aus den Viscositätszahlen ermittelt werden können, so ist anzunehmen, daß sich auch mit den gleichen Konstanten die Kettengliederzahl von längerkettigen Polyamiden aus ihren Viscositätszahlen berechnen lassen; wie im folgenden Abschnitt nachgewiesen wird, ist diese Annahme berechtigt.

Anders verhalten sich die Tetraamide in m-Kresol (vgl. Tab. 7). Auch dort ist das Inkrement bei dem längerkettigen Tetraamid kleiner als bei dem kürzerkettigen. Aber die Viscositätszahl sinkt auch bei dem langkettigen Tetraamid mit der Kettengliederzahl 64 nicht auf den berechneten Wert, sondern hat ungefähr den doppelten Betrag desselben.

Tabelle 7

Gefundene und berechnete Viscositätszahlen an Tetraamiden in m-Kresol bei 20°

Substanz	n	a	c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$		$\gamma \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
					gef.	ber.		
A	44	11	15,51	1,125	8,05	2,38	14,4	0,86
			15,68	1,130	8,31			0,85
B	64	16	14,75	1,117	7,94	3,46	11,2	0,87
			16,76	1,132	7,94			0,88

Berechnet man den $K_{\text{äqu}}$ -Wert für m-Kresol, so beträgt dieser bei dem langkettigen Tetraamid B $1,2 \cdot 10^{-4}$, ist somit über doppelt so groß, als er für Ester in diesem gleichen Lösungsmittel gefunden wurde (vgl. Tab. 1).

Es ist nicht sicher, ob man mit dieser $K_{\text{äqu}}$ -Konstante die Kettenlänge der Polyamide berechnen kann; denn mit steigender Kettenlänge könnte der γ -Wert für m-Kresol noch weiter absinken, also die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante noch niedriger werden. Wie aber die folgende Untersuchung zeigt, ist diese $K_{\text{äqu}}$ -Konstante

¹⁾ H. Staudinger u. H. Schmidt, J. prakt. Chem. [2] 155, 129 (1940); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] 157, 284 (1941).

$1,2 \cdot 10^{-4}$ auch für die Berechnung der Kettengliederzahl n der Polyamide aus den Viscositätszahlen zu verwenden.

Daß sich *m*-Kresol anders als Chloroform verhält, hängt möglicherweise damit zusammen, daß das erstere Lösungsmittel ein viel größeres Dipolmoment als das letztere hat.

Die folgende Tab. 8 gibt noch einmal eine Übersicht über die Abhängigkeit der y -Werte von der Kettenlänge bzw. von der Zahl a , also der Zahl der Kettenglieder, die auf eine Säureamidgruppe entfallen. Danach sinken die y -Werte bei gleichem a mit steigender Kettenlänge n ; sie nehmen weiter ab mit zunehmender Größe von a . Im günstigsten Fall wird der y -Wert in Chloroform 0, so daß sich das Tetraamid in diesem Lösungsmittel wie ein Kohlenwasserstoff oder ein Ester mit Fadenmolekülen verhält.

Tabelle 8
Vergleich der y -Werte von Mono-, Di- und Tetraamiden

	n	$a = 11$		n	$a = 16$	
		$y \cdot 10^4$ in CHCl_3	$y \cdot 10^4$ in <i>m</i> -Kresol		$y \cdot 10^4$ in CHCl_3	$y \cdot 10^4$ in <i>m</i> -Kresol
Monoamid	11	16,1	—	16	8,9	—
Diamid	22	7,6	20,7	32	4,9	13,7
Tetraamid	44	3,0	14,4	64	0	11,2

4. Bestimmung der Kettenlänge von Polyamiden

Auf Grund der Untersuchungen des vorhergehenden Abschnittes kann bei chloroformlöslichen Polyamiden aus ihren Viscositätszahlen die Kettenlänge n nach Gleichung (1) berechnet werden. Die Polyamide aus primären Diaminen und Dicarbonsäuren sind aber ebenso wie die aus Aminocarbonsäuren — wie z. B. aus Aminocaprinsäure — in Chloroform unlöslich. Um lösliche Polyamide herzustellen, wurden Seitenketten eingeführt, da nach zahlreichen Erfahrungen solche Seitenketten die Löslichkeit von Fadenmolekülen beträchtlich erhöhen¹⁾. Zur Gewinnung solcher löslichen Polyamide konden-

¹⁾ Vgl. die Unterschiede in der Löslichkeit von Kautschuk, Hydrokautschuk und Polyisobutylen von normalen Paraffinkohlenwasserstoffen. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, Verlag Springer 1932, S. 39; H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 225 (1932).

sierten wir sekundäre Diamine mit Sebazinsäure, und zwar verwandten wir das Diisobutylhexamethyldiamin. Die Kondensation der Dicarbonsäure mit solchen sekundären Diaminen verläuft schwerer als die mit primären; die entstehenden Polyamide sind nicht so hochmolekular wie die aus den primären Diaminen unter gleichen Bedingungen gewonnenen. Das aus Diisobutylhexamethyldiamin und Sebazinsäure erhaltene Polyamid ist eine klebrige, zähe, fadenziehende Masse, die in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Petroläther leicht löslich ist.

Es konnte an diesem Polyamid das Molekulargewicht in Chloroform nicht nur viscosimetrisch, sondern auch nach der osmotischen Methode ermittelt werden. Diese osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen wurden bei 27° in dem von G. V. Schulz beschriebenen Osmometer¹⁾ vorgenommen. Ein geringer Teil des Polyamids diffundierte durch die Membranen, obwohl die allerfeinsten Membrane verwandt wurden²⁾, und obwohl durch Fraktionieren die niedermolekularen Anteile vorher abgetrennt wurden. Es wurde deshalb so vorgegangen, daß nach Einstellung einer konstanten Steighöhe eine abgemessene Menge des Inhaltes der Osmometerzelle eingedampft und durch Wägen des Rückstandes die Konzentration der Lösung bestimmt wurde. Es wurden dann die p/c -Werte ermittelt und aus diesen das Molekulargewicht errechnet unter der Voraussetzung, daß für verd. Lösungen dieser Polyamide das van't Hoff'sche Gesetz gültig ist. Dies ist aber bei Linearkolloiden³⁾ nicht der Fall; denn bei diesen sind die p/c -Werte nicht konstant, sondern nehmen mit wachsender Konzentration zu, so daß zu der Bestimmung des Molekulargewichtes die $\lim_{c \rightarrow 0} p/c$ -Werte zugrunde gelegt werden müßten⁴⁾. Diese \lim -Werte lassen sich aber aus den Messungen der Tab. 9 nicht durch graphische Extrapolation ermitteln; denn die Membrane der verschiedenen Zellen sind nicht gleich durchlässig; deshalb haben die nicht diffun-

¹⁾ Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

²⁾ Ultrazellfilter der Membrangesellschaft Göttingen.

³⁾ H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

⁴⁾ Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **49**, 60 (1929).

dierenden Anteile — wie Viscositätsmessungen zeigen — verschieden hohe Molekulargewichte. Bei diesen relativ niedermolekularen Substanzen kann man auf die Berechnung dieses $\lim p/c$ -Wertes verzichten; denn in verd. Lösungen sind die gefundenen p/c -Werte nur wenig höher als die \lim -Werte; die wirklichen Molekulargewichte der Polyamide sind darum nur etwas niedriger als die in Tab. 9 aus den p/c -Werten errechneten.

Tabelle 9

Osmotische Bestimmung des mittleren Molekulargewichts \bar{M} des Polyamids aus Diisobutylhexamethylendiamin und Sebazinsäure durch Messungen in Chloroform bei 27°

Osmometer	c in g/Liter	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	\bar{M}
1	9,12	33,9	3,72	6600
2	3,09	10,5	3,39	7300
3	12,26	37,6	3,07	8000
4	7,28	20,8	2,86	8600

Von den durch Eindampfen des Osmometerinhaltes gewonnenen Polyamiden wurden die Viscositätszahlen in Chloroform bestimmt und daraus die Kettenlänge dieser Polyamide mittels der K_{aqu} -Konstante $1,14 \cdot 10^{-4}$ berechnet (Tab. 10). Durch Multiplikation der Kettengliederzahl n mit dem Kettenäquivalentgewicht (21,9) erhält man das Durchschnittsmolekulargewicht. Das Kettenäquivalentgewicht ist der Quotient aus dem Grundmolekulargewicht 394 und der Zahl der Kettenglieder im Grundmolekül (18), also = 21,9.

Tabelle 10

Viscositätsmessungen in Chloroform bei 20° an den durch Eindampfen des Osmometerinhaltes erhaltenen Fraktionen des Polyamids aus Diisobutylhexamethylendiamin und Sebazinsäure

Probe aus Osmometer	c in g/Liter	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	n	DM
1	4,07	1,131	32,2	283	6200
2	3,97	1,136	34,5	302	6600
3	3,14	1,121	38,8	341	7500
4	2,45	1,098	40,4	352	7700

Nach der Tab. 11 sind die osmotischen Molekulargewichte — wie zu erwarten war — etwas höher als die viscosimetrischen. Aber aus der trotzdem noch günstigen Übereinstimmung erkennt man, daß die im vorstehenden Abschnitt gemachte Annahme zutreffend ist, so daß man mit der K_{aqu} -Konstante $1,14 \cdot 10^{-4}$ in Chloroform die Kettengliederzahl dieser Polyamide berechnen kann.

Tabelle 11

Vergleich der osmotischen mittleren Molekulargewichte mit den viscosimetrischen Durchschnittsmolekulargewichten

Methoden	Molekulargewichte			
viscosimetrisch	6200	6600	7500	7700
osmotisch	6600	7300	8000	8600

Um die Kettengliederzahl von den in Chloroform unlöslichen, technisch wichtigen Polyamiden aus ihren Viscositätszahlen ermitteln zu können, mußte die K_{aqu} -Konstante dieser Polyamide in *m*-Kresol bestimmt werden. Dazu wurden durch eine Messung an einem weiteren Produkt des leicht löslichen Polyamids die Viscositätszahlen in Chloroform und in *m*-Kresol ermittelt. Aus der Viscositätszahl in Chloroform wurde die Kettengliederzahl (n) berechnet (vgl. Tab. 12).

Tabelle 12

Bestimmung der Kettengliederzahl des Polyamids aus Diisobutylhexamethyldiamin und Sebazinsäure aus der Viscositätszahl in Chloroform bei 20°

c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	n	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
5,11	1,157	30,8	270	0,94
6,07	1,181	29,8	262	0,93

Aus der Viscositätszahl dieses gleichen Polyamids in *m*-Kresol und seiner Kettengliederzahl (n) ergibt sich dann nach Gleichung (1) die K_{aqu} -Konstante dieses Polyamids für *m*-Kresol (Tab. 13).

Tabelle 13

 Berechnung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstante des Polyamids aus Diisobutylhexamethyldiamin für m-Kresol bei 20°

c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	n	$K_{\text{äqu}} \cdot 10^4$	$\frac{Z_\eta 40^\circ}{Z_\eta 20^\circ}$
3,016	1,096	31,8	266	1,2	0,88
3,964	1,132	33,3		1,2	0,89

Nach der Tab. 13 ist die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante für m-Kresol $1,2 \cdot 10^{-4}$; sie hat also für Polyamide denselben Betrag wie für das langkettige Tetraamid (vgl. S. 184); das gleiche ist auch für Chloroformlösung der Fall¹⁾.

Aus der Viscositätszahl eines Polyamids aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure (Nylonfaser, Personfaser) in m-Kresol ergeben sich also unter Benutzung der $K_{\text{äqu}}$ -Konstanten $1,2 \cdot 10^{-4}$ die Werte der Tab. 14.

Tabelle 14

Bestimmung der Kettenlänge des Polyamids aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure in m-Kresol bei 20°

c	η_r	$Z_\eta \cdot 10^3$	n	Mol.-Gew.
1,120	1,1029	91,7	764	12400

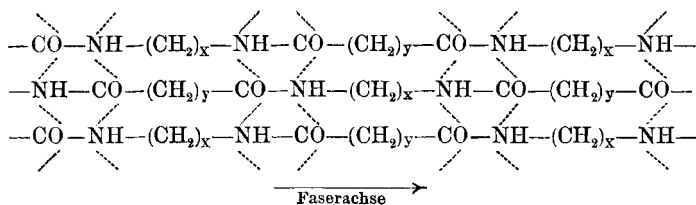
Das Molekulargewicht dieses Polyamids ergibt sich aus der Kettengliederzahl durch Multiplikation mit dem Kettenäquivalentgewicht 16,2; denn das Grundmolekulargewicht dieses Polyamids ist 226,2 und die Kettengliederzahl des Grundmoleküls ist gleich 14.

Die in einer früheren Arbeit²⁾ geschätzten Größen für die Kettengliederzahl und das Molekulargewicht dieser Polyamidfaser ist also von dem durch diese Untersuchungen erhaltenen Wert nicht sehr verschieden. Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen besteht somit in dem nun gesicherten Nach-

¹⁾ Möglicherweise ist bei den Polyamiden die $K_{\text{äqu}}$ -Konstante etwas abhängig von a , also von der Zahl der Kettenglieder, die auf eine Säureamidgruppe entfallen; bei Polyamiden mit höherem a kann $K_{\text{äqu}}$ etwas niedriger sein als bei solchen mit kleinerem a .

²⁾ H. Staudinger, Melliand Textilber. 20, 634 (1939).

weis, daß diese Polyamide trotz ihrer außerordentlichen Festigkeit und trotz des hohen Gebrauchswertes ihrer Fasern relativ kurzkettige Fadenmoleküle haben; ihr Molekulargewicht liegt an der Grenze zwischen Hemikolloiden und Mesokolloiden. Diese hohe Festigkeit der Polyamidfasern fällt besonders auf, wenn man sie mit der von Cellulosefasern von gleicher Kettengliederzahl 750 vergleicht. Eine solche Cellulosefaser hat einen Polymerisationsgrad von 150; es ist bekannt, daß derart stark abgebaute Cellulosen keinen Gebrauchswert mehr besitzen¹⁾. Die hohe Festigkeit der Polyamidfasern kann deshalb auf den besonderen Bau der Fadenmoleküle der Polyamide zurückgeführt werden; die Struktur des durch Strecken orientierten Polyamidfadens sind durch folgende Formel wiedergegeben.



In der Richtung der Faserachse sind also die Carbonylgruppen mit den —NH-Gruppen durch Hauptvalenzen verbunden. Senkrecht zur Faserachse besteht dagegen eine Verknüpfung der polaren —CO-Gruppen mit den polaren —NH-Gruppen durch Nebenvaleanzkräfte²⁾.

Zu dem gleichen Ergebnis ist auch A. Brill³⁾ gekommen, der es durch röntgenographische Untersuchungen gestützt hat. Mittlerweile wurde aber von H. Stock im hiesigen Laboratorium festgestellt, daß sich auch aus den relativ kurzkettigen Superpolyestern Fasern von hoher Festigkeit erhalten lassen, so daß diese obige Annahme über die Ursache der Festigkeit nicht in dieser Form zutreffend sein kann. Möglicherweise ist die hohe Festigkeit dieser Fasern auf die besonderen Spinnbedingungen zurückzuführen, also darauf, daß sich hier der Faden aus dem Schmelzfluß bildet. Bei der Herstellung von

¹⁾ H. Staudinger, M. Sorkin u. E. Franz, *Melliand Textilber.* 18, 681 (1937).

²⁾ Zitiert aus der Diss. von H. Jörder vom 25. Februar 1941, S. 75.

³⁾ A. Brill, *Naturwiss.* 29, 220 und 337 (1941).

Cellulosefasern wurde festgestellt, daß mit steigender Konzentration der Spinnlösung Fäden mit besseren Festigkeitseigenschaften erhalten werden¹⁾. So sollte man erwarten, daß sich auch aus relativ niedermolekularen Cellulosen Fäden von einem guten Gebrauchswert gewinnen lassen müßten, wenn man diese aus geschmolzenem Zustand verspinnen würde. Dies ist aber nicht möglich, da die Cellulose nicht unzersetzt schmelzbar ist. Wohl aber kann Äthylcellulose aus dem Schmelzfluß versponnen werden²⁾. Ein so gewonnener Faden aus stark abgebauter Äthylcellulose vom Polymerisationsgrad 100 besitzt noch relativ gute Festigkeitseigenschaften. Es ist deshalb die Frage weiter zu untersuchen, wie weit der Aufbau der Fadenmoleküle für die Festigkeitseigenschaften einer Faser von Bedeutung ist und wie weit die Brauchbarkeit einer Faser durch das Spinnverfahren bedingt ist. Ist letzterer Faktor vor allem maßgebend, so könnte man den Gebrauchswert der Fasern aus abgebauter Cellulose durch Verbesserung der Spinnbedingungen ganz wesentlich erhöhen.

Versuchstell

Darstellung von Diacylhexamethyldiamiden

1 Mol Hexamethyldiamin³⁾ wurde mit 2 Mol Monocarbonsäure in ungefähr der gleichen Menge m-Kresol 4 Stunden bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Durch Eingießen der noch warmen Lösung in Äthylalkohol wurden die Diamide ausgefällt und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt; das in Eisessig leicht lösliche Diheptylhexamethyldiamid wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert (Tab. 15 u. 16).

Di-(ω -Bromundecansäure)-hexamethyldiamid

Aus ω -Bromundecansäure⁴⁾ wurde mit Thionylchlorid das ω -Bromundecansäurechlorid erhalten (Sdp. 123—124° bei 0,09 mm).

$C_{11}H_{20}OClBr$	Ber. C 46,55	H 7,11;	AgCl + AgBr 4,35 mg
	Gef. „ 46,71	„ 7,23;	„ 4,09 mg

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Stock.

²⁾ H. Staudinger, K. F. Dämisch u. H. Stock, *Melliand Textilber.* 22, 620 (1941).

³⁾ Hexamethyldiamin wurde uns in entgegenkommender Weise von der I. G.-Farbenindustrie A.-G., Wolfen, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

⁴⁾ Darstellung nach Ronald Ashton u. J. C. Smith, *J. chem. Soc. (London)* (1934) 1308.

Tabelle 15
Schmelzpunkt und Löslichkeit der Diamide

Stoff	Schmp.	Löslichkeit in					
		Benzol		CHCl ₃		m-Kresol	
		K.	H.	K.	H.	K.	H.
Diheptyl-hexamethylen-diamid	138,5°	l.	ll.	ll.	ll.	ll.	ll.
Dipalmityl-hexamethylen-diamid	144,5°	wl.	l.	wl.	ll.	l.	ll.
Distearyl-hexamethylen-diamid	145°	unl.	wl.	unl.	l.	wl.	ll.
Dierucyl-hexamethylen-diamid	114°	l.	ll.	ll.	ll.	ll.	ll.

K. = Kälte; H. = Hitze; ll. = leicht löslich; l. = löslich;
wl. = wenig löslich; unl. = unlöslich

Tabelle 16
Analysen der Diamide¹⁾

Stoff	Formel	% N ber.	% N gef.
Diheptyl-hexamethylen-diamid	C ₂₀ H ₄₀ N ₂ O ₂	8,23	8,23
Dipalmityl-hexamethylen-diamid	C ₃₈ H ₇₆ N ₂ O ₂	4,73	4,88
Distearyl-hexamethylen-diamid	C ₄₂ H ₈₄ N ₂ O ₂	4,32	4,52
Dierucyl-hexamethylen-diamid	C ₅₀ H ₉₈ N ₂ O ₂	3,70	3,78

1 Mol Hexamethylen-diamin wurde mit 1 Mol ω -Bromundecansäurechlorid in Benzol bei etwa 10° umgesetzt. Gute Kühlung und große Verdünnung sind erforderlich, weil sonst das Bromatom des ω -Bromundecansäurechlorid mit dem Hexamethylen-diamin reagiert und so höhermolekulare Nebenprodukte entstehen, die durch Umkrystallisieren schwer zu entfernen sind. Das neben dem Diamid gebildete salzsaure Salz des Hexamethylen-diamins wurde mit heißem Wasser ausgezogen und das Diamid aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 127—128°.

C₂₈H₅₄O₂N₂Br₂ Ber. N 4,59 Br 26,19 Gef. N 4,81 Br 25,98

Darstellung der Tetraamide

Durch Umsetzung von ω -Bromundecansäurechlorid mit Butylamin bzw. mit Myristylamin wurde — in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Di-(ω -Bromundecyl)-hexamethylen-diamids beschrieben — das ω -Bromundecansäurebutylamid bzw. das ω -Bromundecan-

¹⁾ Die Analysen wurden von Herrn Dr. S. Kautz im hiesigen Institut ausgeführt.

säuremyristylamid erhalten. Das ω -Bromundecansäure-butylamid wurde mehrfach aus Aceton umkrystallisiert, das ω -Bromundecansäuremyristylamid aus Alkohol und aus Aceton.

Je 1 Mol dieser beiden Amide wurde nun im Bombenrohr 6—8 Stunden mit 2—3 Molen Butylamin auf 120° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden in Alkohol gelöst und das ω -Butylaminoundecansäurebutylamid bzw. das ω -Butylaminoundecansäuremyristylamid durch Zugabe von verdünnter Natronlauge ausgeschieden. Beide Verbindungen wurden aus Aceton umkrystallisiert.

Aus den beiden Aminoamiden wurde mit Sebazinsäurechlorid der Tetraamide der Formel A und B erhalten (vgl. S. 183).

1 Mol Sebazinsäurechlorid wurde in Benzollösung mit 4 Mol der beiden Aminoamide in der Kälte versetzt. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde das gebildete salzsaure Salz der Aminoamide in der Kälte abfiltriert. Das Benzol wurde dann fast völlig abgedampft und der Rückstand mit Petroläther (Sdp. 40°) versetzt. Die Tetraamide schieden sich zunächst flüssig ab, wurden erst beim Stehen im Eisschrank nach einigen Stunden fest. Das Sebazinsäure-di-(ω -Butylaminoundecansäurebutylamid) (=A) wurde mehrmals in wenig Aceton gelöst und mit viel Äther bei 0° wieder gefällt.

Das Sebazinsäure-di-(ω -butylaminoundecansäuremyristylamid) (=B) wurde aus Aceton bei 0° umkrystallisiert.

Die Tetraamide sind durch den Einbau der Seitenketten in Benzol und Chloroform leicht löslich und besitzen niedrige Schmelzpunkte.

Tabelle 17

Schmelzpunkte und Analysen der Tetraamide und ihrer Ausgangsstoffe

Substanz	Formel	Schmp. in $^\circ$	Berechnet in %				Gefunden in %			
			C	H	N	Br	C	H	N	Br
ω -Bromundecylbutylamid	} $C_{15}H_{30}NOBr$	58,5—59			4,38	24,96			4,18	24,62
ω -Bromundecylmyristylamid		78,5			3,04	17,36			3,01	16,97
ω -Butylaminoundecylbutylamid	} $C_{19}H_{40}N_2O$	65,5—66	73,00	12,81	8,97		72,78	12,76	8,89	
ω -Butylaminoundecylmyristylamid		81,5—82	76,91	13,36	6,19		77,04	13,15	6,10	
Tetraamid A	$C_{48}H_{94}O_4N_4$	47—48	72,84	11,98	7,09		72,56	11,87	7,09	
Tetraamid B	$C_{68}H_{134}O_4N_4$	47,5—48,5	76,18	12,51	5,23		75,85	12,46	5,21	

Darstellung des Diisobutylhexamethyldiamins

1 Mol Hexamethyldiamin wurde mit 2 Mol Isobutylaldehyd umgesetzt, und die so entstandene Schiffsche Base durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Durch Reduktion der Schiffschen Base mit Natrium in alkoholischer Lösung wurde das Diisobutylhexamethyldiamin erhalten ¹⁾.

Tabelle 18

Siedepunkt und Analyse der Schiffschen Base aus Hexamethyldiamin und Isobutylaldehyd und des Diisobutylhexamethyldiamins

Substanz	Formel	Siedepunkt	Berechnet			Gefunden		
			% C	% H	% N	% C	% H	% N
Schiffsche Base	$C_{14}H_{28}N_2$	112—113 ° p : 0,1 mm	—	—	12,49	—	—	12,33
Diamin	$C_{14}H_{32}N_2$	96—97 ° p : 0,04 mm	73,60	14,13	12,27	73,80	14,17	12,14

¹⁾ O. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 241, 330 (1887).