

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(nach im Forschungslaboratorium Oppau der I. G. ausgeführten Versuchen)

Über das Verhalten von Polyamiden beim Erhitzen

Von **R. Brill**

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Mai 1942)

Eine Arbeit von Fuller, Baker und Pape¹⁾ über „Das kristalline Verhalten von linearen Polyamiden, Einfluß der Wärmebehandlung“, die erst jetzt zu meiner Kenntnis gelangt, gibt mir Veranlassung, über Versuche zu berichten, die ich im letzten Drittel des Jahres 1940 im Oppauer Forschungslaboratorium der I. G. ausgeführt habe. Die genannten amerikanischen Autoren gehen bei ihren Versuchen so vor, daß sie Polyamide aus Hexamethyldiamin und Sebazinsäure bzw. Adipinsäure schmelzen, die Schmelze unter Vermeidung von Oxydation auf 260—280° erhitzen und dann in geeigneter Weise einen Teil solcher Schmelze auf einen mikroskopischen Objektträger als dünnen Film aufbringen. Der Objektträger mit dem Film wird dann auf bestimmte Temperaturen (20, 96, 180, 190 und 204°) abgekühlt, 40 Minuten auf dieser Temperatur belassen und dann nach Abkühlung auf Zimmertemperatur der röntgenographischen Untersuchung unterworfen. Andere Proben werden direkt auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann durch Erhitzen auf höhere Temperaturen (100, 160, 190, 200°) angelassen. Die Verfasser finden, daß die Schärfe der Linien der Röntgendiagramme mit steigender Abkühlungs- bzw. Anlaßtemperatur zunimmt, jedoch wird durch Anlassen eines vorher auf 20° abgekühlten Präparates niemals die gleiche Linienschärfe erzielt, als wenn beim Abkühlen bei der gleichen Temperatur

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 65, 3275 (1940).

40 Minuten lang gehalten wurde. Die Verfasser schließen aus diesen Untersuchungen, die noch durch mechanische Messungen (Youngscher Modul bzw. Kontraktion beim Erhitzen) ergänzt werden, daß man die linearen Kettenmoleküle betrachten kann als zusammengesetzt aus Molekülteilen (von den Verfassern als Segmente bezeichnet), die verhältnismäßig unabhängig voneinander sind und die Tendenz aufweisen, sich wie übliche Mikromoleküle zu benehmen. Sie weisen bei hoher Tempe-

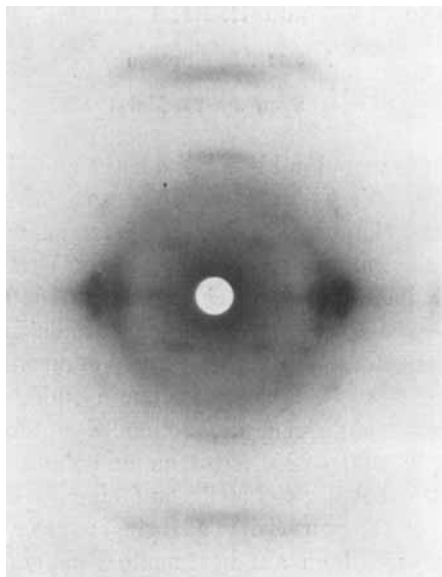


Abb. 1. Röntgenogramm gedehnter Fasern eines Polyamids aus Hexamethyldiamin + Adipinsäure

ratur Rotationen auf, und je geringer die Ordnungsgeschwindigkeit ist (Abkühlung bei hohen Temperaturen), um so besser wird das Krystallgitter ausgebildet. Desgleichen findet beim Anlassen auf höhere Temperaturen eine Art Rekrystallisation statt.

Da aber zur Klärung von Fragen, die mit dem Verhalten von Polyamiden bei höheren Temperaturen zusammenhängen und die bei der Verarbeitung eine Rolle spielen, der Zustand interessiert, in dem sich diese Substanzen bei erhöhter Tempe-

ratur befinden, haben wir selbst Röntgenuntersuchungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt, die nachstehend beschrieben werden sollen. Untersuchungsobjekte waren dünne Borsten aus Kondensaten von 1.) Adipinsäure + Hexamethyldiamin und 2.) ϵ -Amino-capronsäure.

Die Experimente wurden folgendermaßen ausgeführt: In einem Metallzylinder, der an der einen Längsseite ein Loch zum Eintritt des ausgeblendeten Röntgenstrahls und an der

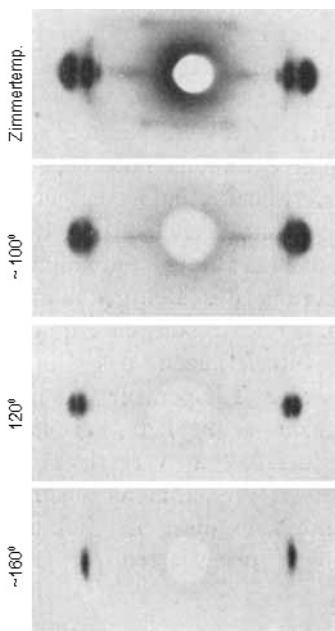


Abb. 2. Röntgenogramm vom Präparat der Abb. 1, bei verschiedenen Temperaturen erhalten (es ist nur Wert gelegt auf die Reproduktion der starken Äquatorinterferenzen)

gegenüberliegenden Seite einen größeren Ausschnitt zum Austritt der gebeugten Strahlung besaß, welcher letzterer mit einem dünnen Cellophanfenster verschlossen war, befand sich das Präparat. In der einen (unten befindlichen) Stirnwand des Zylinders war ein Rohr eingelötet, dessen Stutzen bis dicht unter das Präparat reichte, und der zum Einleiten von auf definierte Temperaturen erhitztem, bei einer Reihe von Ver-

suchen auch mit Wasserdampf gesättigtem Stickstoff diente, der aus einer Öffnung in der oberen Stirnwand des Zylinders entweichen konnte. Die am Orte des Präparates herrschenden Temperaturen wurden mittels eines Thermoelementes, das sich ganz dicht neben dem Präparat an der Auftretsstelle der Röntgenstrahlung befand, gemessen. In geeigneter Entfernung vom Präparat (5 cm) war außerhalb des Zylinders die photographische Platte zur Registrierung der Röntgeninterferenzen aufgestellt.

Die Untersuchungen wurden an Produkten ausgeführt, die eine ausgezeichnete Faserstruktur aufwiesen. Insbesondere war das Präparat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin (im folgenden zur Abkürzung als Präparat *A* bezeichnet) kalt gezogen und dann unter Spannung mit kochendem Wasser nachbehandelt¹⁾. Es liefert bei Zimmertemperatur ein gut ausgebildetes Faserdiagramm gemäß Abb. 1. Die bei höheren Temperaturen gewonnenen Röntgenaufnahmen lassen nun eine interessante Veränderung des Röntgendiagramms insofern erkennen, als die beiden sehr starken Äquatorinterferenzen — die die stärksten Interferenzen des Diagramms überhaupt sind — mit steigender Temperatur einander immer näher kommen, bis sie sich schließlich bei etwa 160° in einer einzigen scharfen Interferenz vereinigen. In Abb. 2 sind einige der erhaltenen Aufnahmen zusammengestellt. Besonders deutlich kann man diese Erscheinung auf Röntgenaufnahmen von höher orientierten Präparaten beobachten, wie man sie z. B. durch Walzen herstellen kann (Abb. 3). Hier erscheinen die beiden Äquatorreflexe unter verschiedenen Azimuten, der innere ist außerdem aufgespalten. Abb. 3a zeigt eine Röntgenaufnahme der gleichen Folie bei 200° . Man sieht sehr schön, daß jetzt alle Reflexe auf dem gleichen Debye-Scherrer-Kreis liegen²⁾.

Die Deutung dieses Temperatureffektes ist einfach. Jedes Zusammenfallen von Interferenzen bedeutet eine Symmetrie-

¹⁾ Erfahrungsgemäß erhält man auf diese Weise besonders gut orientierte Präparate.

²⁾ Die genaue Vermessung des Diagramms zeigt allerdings, daß die Beugungswinkel der beiden Interferenzen bei dieser Aufnahme noch nicht völlig gleich sind.

erhöhung. Die Auswertung von Polyamiddiagrammen unter Zuhilfenahme höher orientierter Präparate zeigt, daß das Krystallgitter von *A* triklin und das von *B* monokline Symmetrie besitzt mit ganz ähnlichen Abmessungen der Elementar-

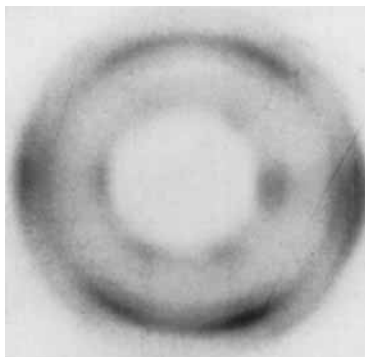


Abb. 3. Röntgenogramm eines gewalzten Films aus Hexamethylen-diamin-Adipinsäure-Kondensat. Primärstrahl parallel zur Walzrichtung

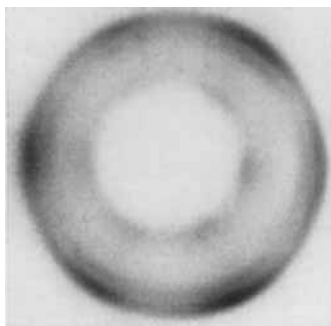


Abb. 3a. Präparat der Abb. 3, jedoch bei 160° aufgenommen

körper. Die beiden starken Äquatorreflexe sind in beiden Fällen als 200 und $\begin{Bmatrix} 220 \\ 020 \end{Bmatrix}$ zu indizieren.

In diesem Zusammenhang ist eine eingehende Betrachtung des Gitterbaues nicht notwendig. Es genügt darauf hinzuweisen, daß in beiden Substanzen die fadenförmigen Makromoleküle parallel zur Faserachse liegen und daß bei Präparat *B* die Basis senkrecht

zur Faserachse steht, während das bei Präparat A nicht der Fall ist. Dieser Unterschied ist aber für unsere weiteren Betrachtungen belanglos. Die Tatsache, daß eine höhere Orientierung durch Walzen zu erzielen ist, ist ein Ausdruck dafür, daß bevorzugte Ebenen im Krystallgitter existieren, die die Wasserstoffbindungen¹⁾ enthalten und in denen auch mit großer Näherung die Zickzackketten der paraffinartig gebauten Moleküle liegen. Bei beiden Präparaten durchstoßen die Fadenmoleküle eine auf der Molekülachse senkrecht stehende Ebene in nahezu gleichen Punkten. Diese Durchstoßpunkte bilden Netze gemäß Abb. 4, wobei wir unberücksichtigt lassen, daß die Moleküle, die durch A und D gehen, nicht völlig identisch sind. Wahrscheinlich liegen beide mit ihrer Zickzackebene nicht exakt in der die Strecke *a* enthaltenden Ebene, sondern sind ein wenig dagegen geneigt, und zwar nach ver-

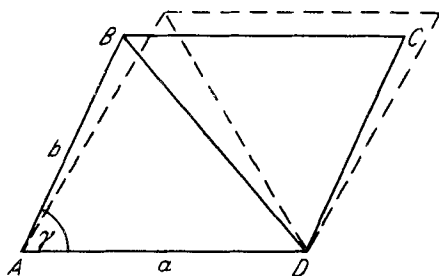


Abb. 4. Erläuterungen vgl. Text

schiedenen Seiten. Ebenso sind die durch B gehenden Moleküle relativ zu den durch A gehenden verschoben.

Das Zusammenfallen der beiden Diagrammpunkte, also die Tatsache, daß $i_{\left\{ \begin{smallmatrix} 220 \\ 020 \end{smallmatrix} \right\}} = i_{200}$ wird, bedeutet, daß das vorhandene monokline Netz der Durchstoßpunkte der Molekülachsen in das — gestrichelt gezeichnete — hexagonale Netz übergeht.

Analoge Verhältnisse finden sich nach Untersuchungen von A. Müller²⁾ bei Paraffinkohlenwasserstoffen. Man betrachtet dies als Ausdruck von Rotationsschwingungen der

¹⁾ Vgl. R. Brill, Nat. 29, 220 u. 337. Anm. b. d. Korr.: Zu der Bemerkung bei Staudinger u. Jörder, diese Z. 160, 176 (1942) über die in der Diss. von Jörder enthaltenen Ausführungen über Nebervalenzkräfte zwischen NH- und CO-Gruppen benachbarter Moleküle sei angeführt, daß ich den Gegenstand meiner Publikation in den Naturwiss. spätestens am 7. Mai 1940 in internen J. G.-Berichten schriftlich niedergelegt habe.

²⁾ Proc. Roy. Soc. London (A) 138, 514 (1932); 166, 316 (1938).

Moleküle um ihre Längsachse, die dem Molekül, das vorher eine ebene Zickzackkette war, Zylindersymmetrie verleihen. Auch bei den Polyamiden muß die Umwandlung mit Rotationsschwingungen der Kettenmoleküle gedeutet werden, die hier unter Lösung der H-Bindung erfolgt.

Von besonderem Interesse ist nun eine quantitative Verfolgung dieses Überganges. Zu diesem Zwecke wurden die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Diagramme auf dem Äquator vermessen und so die Abmessungen a , b und γ (Abb. 4) bestimmt. Trägt man die erhaltenen Zahlenwerte als Funktion

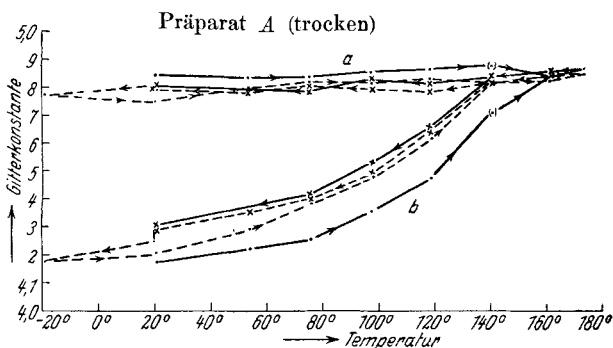


Abb. 5. Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur bei einem Polyamid aus Hexamethylendiamin + Adipinsäure. Die ausgezogenen Kurven verbinden die bei der ersten Heizung bzw. Abkühlung, die gestrichelten die bei der zweiten Heizung bzw. Abkühlung erhaltenen Meßpunkte. Durch Pfeile ist die Richtung der Temperaturänderung angedeutet.

der Temperatur auf, so erhält man für Präparat A das Schaubild der Abb. 5. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die Länge der Kanten a und b dargestellt. Die Meßpunkte sind durch Kurven miteinander verbunden und der Richtungssinn der Temperaturänderung ist durch Pfeile an den Kurven gekennzeichnet. Die ausgezogenen Kurven betreffen das erste Aufheizen und Abkühlen, die punktierten Kurven das zweite. Man entnimmt der Abbildung, daß sich die a -Achse praktisch nicht in ihrer Größe ändert und die b -Achse ganz allmählich bis auf die Größe der a -Achse anwächst. Der Umwandlungspunkt ist etwa bei 161° erreicht. Oberhalb dieses Punktes

finden wir noch eine schwache Zunahme der Gitterdimensionen, die als normale thermische Ausdehnung anzusprechen ist.

Beim Abkühlen findet man nun eine sehr ausgeprägte Hysterese. Der Umwandlungspunkt verschiebt sich herunter bis zu 140° . Die Hysterese, die natürlich insbesondere bei der *b*-Achse auffallend ist, läßt sich folgendermaßen deuten: Die Größe der Amplitude der thermischen Schwingung hängt ab von der Tiefe der Potentialmulde, in der sich die Moleküle befinden. Es ist ohne weiteres verständlich, daß in einem gut ausgebildeten Krystallgitter die Potentialmulde tiefer ist als in einem schlecht ausgebildeten Gitter, das z. B. irgendwelche Störungen im regelmäßigen Aufbau besitzt. Beim aufsteigenden Ast der schwarzen Kurve in Abb. 5 ist das Gitter noch sehr gut ausgebildet, da die Versuche — wie erwähnt — an einer unter Spannung in Wasser gekochten Borste angestellt wurden. Infolgedessen ist die Potentialmulde ziemlich tief, was bedingt, daß die Schwingungsamplitude relativ klein ist. Anders liegen die Verhältnisse auf dem absteigenden Ast. Hier ist das Gitter gestört, weil es auf Temperaturen, die oberhalb des Umwandlungspunktes liegen, erhitzt war. Das bedingt zunächst, daß der Umwandlungspunkt an sich herabgesetzt wird. Auch bei einer Temperatur von 140° haben wir wegen der relativen Kleinheit der Potentialmulde noch verhältnismäßig große Schwingungsamplituden. Bei weiterer Abnahme der Temperatur frieren nun manche Molekülteile falsch ein. Das bedeutet sinnfällig ausgedrückt, daß die Moleküle, da ja oberhalb des Umwandlungspunktes *a* und *b* gleich sind, sozusagen nicht wissen, welche Richtung beim Abkühlen *a*- bzw. *b*-Achse werden soll. Durch dieses falsche Einfrieren werden somit Störstellen im Gitter geschaffen, die nun wiederum bewirken, daß die Potentialmulde beim Abkühlen immer flacher ist als bei der gleichen Temperatur beim Aufheizen. Geringere Tiefe der Mulde bedeutet aber größere Schwingungsamplitude und infolgedessen finden wir auf dem absteigenden Ast die größeren *b*-Werte. Das Präparat besitzt also nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht mehr die gut ausgebildete Krystallstruktur wie im ursprünglichen Zustand. Man kann dies dem Röntgendiagramm ohne weiteres ansehen (Linienverbreiterung).

Durch längeres Liegen, insbesondere, wenn man das Präparat dabei noch auf tiefere Temperaturen abkühlt, heilen die Gitterstörungen ein wenig wieder aus, jedoch ist das nur geringfügig, denn beim erneuten Aufheizen erhält man nunmehr die punktierte Kurve, die sehr nahe an der beim Abkühlen erhaltenen ausgezogenen liegt. Der Umwandlungspunkt liegt jetzt auch beim Aufheizen schon bei 140° und bleibt beim erneuten Abkühlen an derselben Stelle. Die Hysterese ist praktisch verschwunden. Die durch Abb. 5 dargestellten Erscheinungen lassen sich also qualitativ gut verstehen.

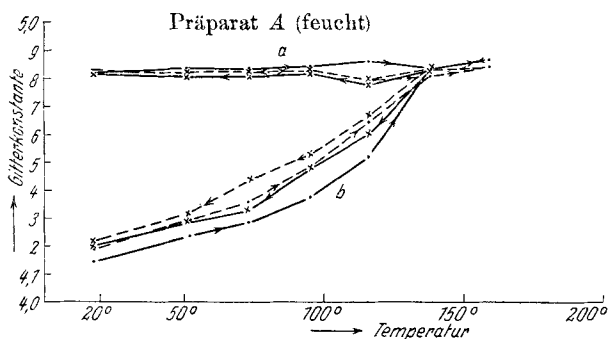


Abb. 6. Darstellung wie Abb. 5, jedoch bei Gegenwart von Wasserdampf

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn man die Temperatursteigerung in Gegenwart von Wasserdampf vornimmt. Feuchtigkeit vermag, wie an Hand anderer bisher unveröffentlichter Versuche gezeigt werden kann, die schon oben erwähnten intermolekularen Wasserstoffbindungen zu lockern¹⁾. Diese Tatsache macht sich nun ganz deutlich in dem Diagramm der Abb. 6 bemerkbar, das völlig analog zu dem der Abb. 5 erhalten wurde; nur wurde hier bei den zugehörigen Versuchen der Stickstoff mit Wasserdampf bis zur Sättigung vermischt. Die Lockerung der Wasserstoffbindungen erleichtert selbstverständlich die Rotationsbewegungen der Moleküle. In-

¹⁾ Dies ist kein katalytischer Vorgang. Das Wasser dringt vielmehr in das Polyamid ein und besetzt selbst das Sauerstoffatom der CO-Gruppe mit einer Wasserstoffbindung.

folgedessen finden wir in dieser Abbildung 1. von vornherein eine viel geringere Hysterese und 2. den erniedrigten Umwandlungspunkt von 140° auch schon auf der jungfräulichen Kurve.

Beim zweiten Aufheizen fällt die Kurve fast genau zusammen mit der der ersten Abkühlung. Immerhin erhält man auch bei der zweiten Abkühlung noch eine schwache Hysterese zum Zeichen dessen, daß das Gitter durch die Temperaturbehandlung noch etwas weiter verschlechtert wird. Schließlich werden in Abb. 7 die jungfräulichen Kurven, die einerseits

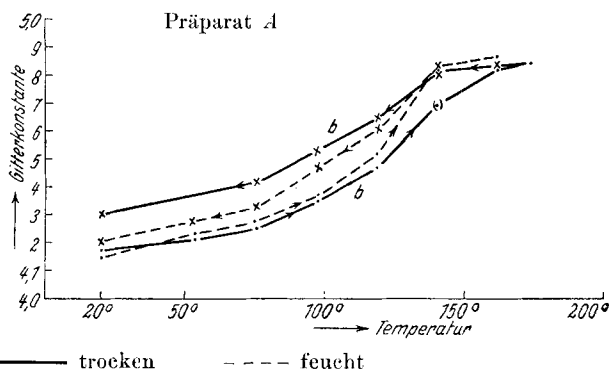


Abb. 7. Die ausgezogenen b-Kurven der Abb. 5 und 6 im gleichen Diagramm dargestellt. Die hier ausgezogenen Kurven beziehen sich auf das trockene, die gestrichelten auf das feuchte Präparat

ohne und andererseits mit Wasserdampf erhalten wurden, miteinander verglichen. Man erkennt dabei deutlich, daß die Anwesenheit von Wasserdampf sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen die Erreichung des Endzustandes erleichtert, so wie es zu erwarten ist, wenn das Wasser eine Lockerung der Wasserstoffbindungen hervorruft.

Etwas anders liegen nun die Verhältnisse bei Präparat B. Betrachten wir zunächst die Kurven, die wir bei diesem in Gegenwart von Wasserdampf erhalten (Abb. 8). Man sieht, daß hier nur eine außerordentlich geringe Hysterese beobachtet wird, daß aber im übrigen ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen

wie beim Präparat *A*. Ein grundlegender Unterschied ist nur darin zu sehen, daß der eigentliche Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunktes nicht erreicht wird. Das bedeutet offenbar, daß bei dieser Substanz die Rotationsschwingung in irgendeiner Weise behindert sein muß, so daß ein Schmelzen eintritt, bevor noch die Rotationsamplitude so große Werte angenommen hat, wie bei Präparat *A* am Umwandlungspunkt. Es ist beachtlich, daß diese Rotationsbehinderung da ist trotz der Gegenwart von Wasserdampf, und man könnte geneigt sein, daraus zu schließen, daß der Wasserdampf in

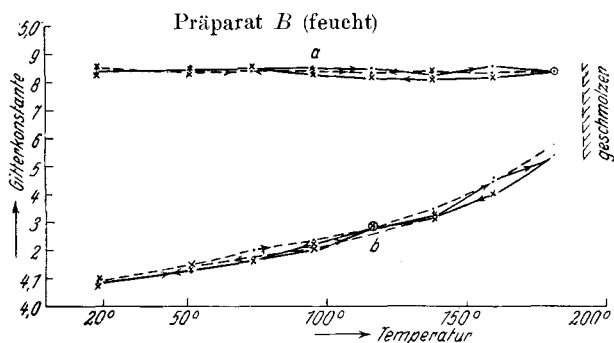


Abb. 8. Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur bei einem Polyamid aus ω -Amino-Capronsäure in Gegenwart von Wasserdampf. Die ausgezogenen Kurven verbinden die bei der ersten Heizung bzw. Abkühlung, die gestrichelten die bei der zweiten Heizung bzw. Abkühlung erhaltenen Meßpunkte. Durch Pfeile ist die Richtung der Temperaturänderung angedeutet

diesem Falle die Wasserstoffbindungen nicht oder nur schwach zu lockern vermag. Das ist aber sicher nicht der Fall, weil der röntgenographische Schmelzpunkt in Gegenwart von Wasserdampf bei 193° , bei Abwesenheit von Wasserdampf bei 221° liegt.

Die Rotationsbehinderung muß also einen anderen Grund haben, den wir allerdings noch nicht mit Sicherheit angeben können. Wahrscheinlich handelt es sich gar nicht um eine eigentliche Rotationsbehinderung, sondern der Grund für das abweichende Verhalten liegt eher in einer Verschiedenheit der Gitter der beiden Substanzen, die auf einer Verschiebung

benachbarter Moleküle relativ zueinander in Richtung der Längsachse der Moleküle beruht. Diese Verschiebung könnte bei beiden Körpern verschieden sein, und zwar derart, daß die Moleküle von Präparat *A* bei einer Drehung um 60° wieder Wasserstoffbindungen zum Nachbarn bilden können, bei Präparat *B* aber nicht, weil hier die Verschiebung eine solche Bindung nicht zuläßt (vgl. die schematische Zeichnung Abb. 9 und 9a). Eine solche Struktur würde bewirken, daß die Mole-

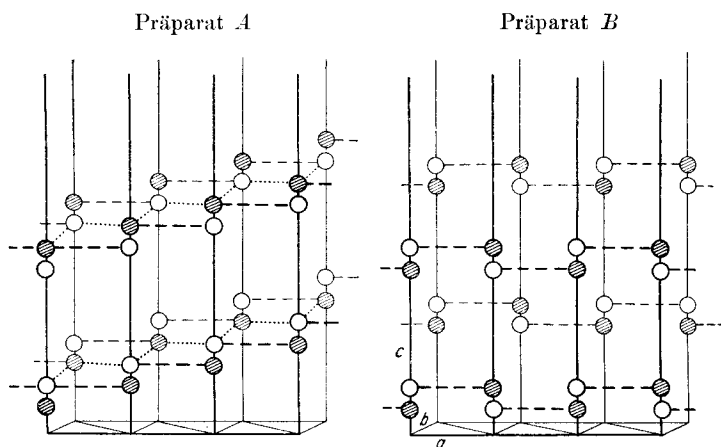


Abb. 9

Abb. 9a

Erläuterungen hierzu vgl. Text

küle von Präparat *B* bei hinreichend großer Rotationsschwingungsamplitude den Gitterzusammenhalt verlieren, während sie bei Präparat *A* bei der gleichen Amplitude wieder in den Bereich von H-Brücken-Möglichkeiten gelangen und infolgedessen noch nicht schmelzen. (Auch das oben erwähnte „falsche Einfrieren“ von Polyamid *A* wäre hiermit in gutem Einklang.) In Abb. 9 sind diese letzteren Bindungsmöglichkeiten punktiert eingezeichnet, während die normalen Wasserstoffbindungen durch gestrichelte Linien markiert sind. Die Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber durch gerade Linien, die Stellen der NH₂- bzw. CO-Gruppen durch offene bzw. gestrichelte Kreise gekennzeichnet.

Beim trockenen Erhitzen von Präparat *B* finden wir nun außer der bereits erwähnten Erhöhung des röntgenographischen Schmelzpunktes noch eine andere interessante Erscheinung

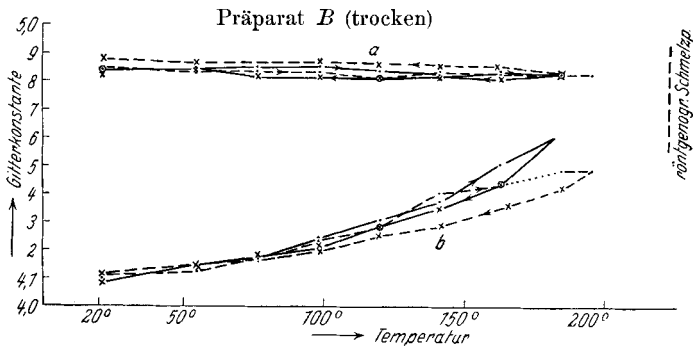


Abb. 10. Gleiche Darstellung wie bei Abb. 8, jedoch in Abwesenheit von Wasserdampf

(Abb. 10). Wir beobachten zunächst, daß der absteigende Ast der Kurven auf der zu dem Befund bei Präparat *A* entgegengesetzten Seite des aufsteigenden Astes liegt. Eine Aufklärung des Verhaltens gibt uns Abb. 11. Hier ist die Temperatur-

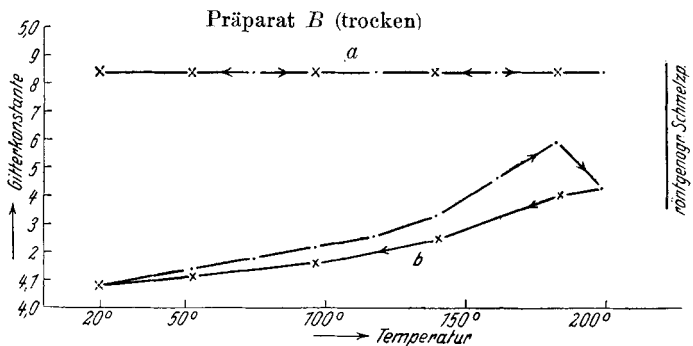


Abb. 11. Gleiche Darstellung wie bei Abb. 10, jedoch wurde das Präparat beim ersten Aufheizen bis auf 199° erhitzt

kurve einer Probe dargestellt, die bis auf 199° erhitzt wurde. Man bemerkt, daß nach Überschreiten des bei Gegenwart von Wasserdampf gefundenen Schmelzpunktes von 193° plötzlich

eine Abnahme der Gitterkonstanten b stattfindet. Diese Abnahme ist verknüpft mit einem Schärferwerden der Röntgeninterferenzen. Das bedeutet also, daß oberhalb von 193° eine Rekrystallisation eingesetzt hat. Innere Spannungen haben sich ausgeglichen und die Ausbildung des Gitters hat sich verbessert. Dieser Vorgang ist völlig analog zu der ganz bekannten Rekrystallisation der Metalle, bei denen man bei Erhitzung auf die sogenannte Rekrystallisationstemperatur eine Ausheilung der Gitterfehler findet, die im allgemeinen auch mit einem Krystallwachstum verbunden ist. Etwas Ähnliches liegt offenbar hier auch vor. Infolge der mit der Rekrystallisation verbundenen Gitterverbesserung werden natürlich die Potentialmulden wieder tiefer, so daß die Rotationsschwingungsamplitude abnimmt, was sich eben in der Abnahme der Gitterkonstanten b ausdrückt. In Abb. 10 war diese Rekrystallisation beim ersten Aufheizen nur schwach, beim zweiten aber erheblich stärker aufgetreten, so daß wir dort eine größere Hysterese beobachten¹⁾. Die Verbesserung des Gitters bleibt natürlich bei der Abkühlung erhalten, so daß wir durch Erhitzen von Präparat *B* auf Temperaturen bis in die Nähe von 200° im Gegensatz zu Präparat *A* eine Verbesserung der Gitterausbildung erhalten. Es ist noch zu erwähnen, daß die Rekrystallisation meist mit einer geringen Verschlechterung der Krystallitorientierung innerhalb der Borste verbunden ist.

Es zeigt sich also, daß zwei so ähnliche Produkte, wie die Polyamide aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure einerseits und aus ϵ -Aminocaprinsäure andererseits, in ihrem Gitterbau zwar in großen Zügen weitgehend übereinstimmen, jedoch in Feinheiten Unterschiede aufweisen, die auch wesentliche Verschiedenheiten im Verhalten bei hohen Temperaturen zur Folge haben. Insbesondere ergeben die Untersuchungen, daß im Einklang mit den Ergebnissen von Fuller, Baker und Pape die Polyamidmoleküle bei er-

¹⁾ Wahrscheinlich spielen hierbei auch die Zeitdauern der Erhitzung, die bei den verschiedenen Versuchsreihen nicht immer völlig gleich waren, eine Rolle.

höherer Temperatur Rotationsschwingungen ausführen, bei denen natürlich nicht das ganze Makromolekül als solches schwingt, sondern stets nur kurze Teile als zusammenhängendes Ganzes rotieren (die Segmente im Sinne der amerikanischen Autoren). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterscheiden sich aber von denen der Genannten — abgesehen davon, daß die Röntgenaufnahmen bei erhöhter Temperatur gemacht wurden — insofern, als hier der Temperatureinfluß auf ein bereits durch mechanische Behandlung vororientiertes Krystallgefüge untersucht wurde. Dabei zeigte sich, daß die durch mechanische Behandlung erzielte Orientierung bei Präparat *A* durch Erhitzung auf hinreichend hohe Temperaturen verschlechtert wird, während bei Präparat *B* eine Verbesserung, also eine Rekrystallisation im Sinne von Fuller, Baker und Pape erzielt wird.

Selbstverständlich verursacht die Rotationsschwingung eine Kontraktion der Moleküle. Diese ist aber nur verhältnismäßig gering und geht bei den hier beobachteten Amplituden nicht über einige wenige Prozente hinaus, wie sich röntgenographisch zeigen läßt. In der Praxis beobachtet man allerdings bei durch mechanische Behandlung gut orientierten Präparaten infolge von Erhitzung beträchtlich höhere Schrumpfungen bis zu 10% und darüber. Diese Schrumpfungen sind aber nicht auf Rotationsschwingungen von Molekülen zurückzuführen, sondern auf Transversalschwingungen jener Molekülteile, die außerhalb des verhältnismäßig geordneten Mizellbereiches liegen. Zweifellos haben wir in den Polyamidfasern eine Mizellarstruktur anzunehmen ähnlich wie bei Cellulose. Setzen wir voraus, daß die Molekülketten so, wie es jetzt wohl allgemein angenommen wird, in Form von Fransen mehreren Mizellen gleichzeitig angehören können, so wird der intermizellare „amorphe“ Anteil, der mit seinen Nachbarn nicht so fest verknüpft ist wie der mizellare Teil, in der Lage sein, transversal zu schwingen, wodurch natürlich eine erheblich größere Schrumpfung hervorgerufen wird, als durch Rotationsschwingungen allein. So ist denn der Betrag der Schrumpfung ein Maß für den Grad der Krystallinität oder genauer: für die Länge der im amorphen,

zwischenmizellaren Zustand vorhandenen Molekülteile. Hier eröffnet sich somit eine Möglichkeit, durch Schrumpfungsmessungen zu Aussagen über den Feinbau mizellarer Gebilde zu kommen, die geeignet sind, als Test für röntgenographische Messungen zu dienen und so darüber hinaus von Bedeutung für die Struktur anderer wichtiger Natur- und Kunststoffe werden können.