

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium für Kunstseide der
I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Wolfen, Kreis Bitterfeld

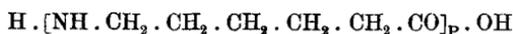
Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung und gestaltliche Verhältnisse der Polyamide in Lösung

Von A. Matthes

Mit 15 Abbildungen und einem Nomogramm

(Eingegangen am 14. Februar 1943)

Unter den Carother'sschen Kondensationspolymeren beanspruchen die Polyamide seit einiger Zeit ein besonderes technisches Interesse. Die hauptsächlichlichen Vertreter dieser Stoffgruppe sind unter dem Namen Nylon und Perlon in der Industrie eingeführt. Vorliegende Untersuchung gilt speziell dem Perlon L. Diesem Polymeren der ϵ -Aminocapronsäure bzw. des ϵ -Caprolactams teilt man die lineare Struktur



zu, wobei der Polymerisationsgrad P sehr groß ist und weit über 100 liegt¹⁾. Allerdings ist eine direkte Bestimmung dieser Teilchengröße, wofür praktisch nur die osmotische Methode in Frage kommt, bisher noch nicht durchgeführt worden, da alle bis jetzt bekannten Lösungsmittel des Perlons L zur Durchführung osmotischer Messungen wenig geeignet sind²⁾. Damit

¹⁾ Dieses Polymere wird von der I. G. Farbenindustrie in Form von Seide, Fäden und Borsten unter dem Namen Perlon L in den Handel gebracht, wogegen das dem amerikanischen Nylon analoge Kondensat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin den Namen Perlon T führt.

²⁾ Vgl. Staudinger und K. Jörder, J. prakt. Chem. [2] **160**, 176 (1942).

bestehen auch für die indirekte Methode der viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung bislang keine gesicherten Grundlagen.

Wir haben versucht, hierin eine Änderung herbeizuführen, indem wir für die niederen Polymeren der ϵ -Aminocapronsäure auf die rein chemische Methode der Endgruppenbestimmung zurückgriffen. Allerdings bestand keinerlei Hoffnung, mit dieser Methode bis in das Gebiet der technisch wertvollen Polymeren selbst vorzudringen, da die Konzentration der Endgruppe dort so klein wird, daß sie sich einer genügend genauen Bestimmung entzieht. Immerhin müssen durch ein genaues Studium der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion im niederen Gebiet Schlüsse auf deren Verlauf im höheren Gebiet gezogen werden können. Gelingt es, die damit vorgenommene Extrapolation auf ihre Zuverlässigkeit durch zusätzliche Momente zu kontrollieren, so wird dadurch die viscosimetrische Polymerisationsgradbestimmung der technischen Produkte zumindest einigermaßen fundiert und damit ein Fortschritt erzielt.

Eine solche Kontrolle konnte durchgeführt werden, und zwar mit Hilfe des Depolymerisationsverlaufes der Perlonprodukte³⁾ im homogenen Medium von wäßriger Schwefelsäure. Der Gedanke, der dieser Kontrolle zugrunde gelegt wurde, besteht darin, daß von zwei in Frage kommenden Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen diejenige als vorläufig gesichert betrachtet werden muß, bei deren Verwendung zur Polymerisationsgradberechnung ein sinnvoller Verlauf der Depolymerisation nachgewiesen werden kann, und diejenige verworfen werden muß, bei deren Verwendung zur Polymerisationsgradberechnung sich im Gegensatz dazu ein unverständlicher Verlauf der Depolymerisation zeigt.

Der Anwendung eines solchen Kriteriums könnte entgegen gehalten werden, daß beim Depolymerisationsvorgang Teilchengrößengemische entstehen, bei denen das Verhältnis von viscosimetrischem zu wahren Polymerisationsgrad⁴⁾, wie er durch Endgruppenbestimmung erhalten wird, eine Verschiebung er-

³⁾ Vgl. Anm. 1.

⁴⁾ Vgl. A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942), wo sich weitere Literaturangaben finden.

leidet. Diese mögliche Störquelle wurde dadurch ausgeschaltet, daß für die Endgruppenbestimmung und Viscosimetrierung bewußt keine umkrystallisierten Produkte Verwendung fanden, sondern stets das natürliche Polymerisat, dem lediglich nicht umgesetztes Lactam durch Extraktion entzogen war. Der Verteilungsgrad dieser bei Gegenwart von Wasser polymerisierten Produkte muß aller Voraussicht nach dem Verteilungsgrad eines Depolymerisates desselben Durchschnittspolymerisationsgrades so weit ähneln, daß eine praktische Differenz im Verhältnis des viscosimetrischen zum wahren Polymerisationsgrad nicht besteht. Die hier in Frage gezogene Viscositäts-Teilchengrößenfunktion bezieht sich also stets auf „natürliche“, d. h. praktisch im Teilchengrößengleichgewicht befindliche Polymerisate. Übrigens bietet die Heranziehung der natürlichen Mischungen an Stelle der einheitlichen Produkte bei der Teilchengrößemessung auch für den Praktiker, der es nur mit Mischungen zu tun hat, bestimmte Vorteile.

I. Die Aufstellung der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

1. Die Herstellung der niederpolymeren Polymerisate

Nach der herrschenden Vorstellung ist das Polyaminocaprinsäuremolekül durch eine endständige Aminogruppe ausgezeichnet, durch deren quantitative Bestimmung es möglich sein muß, den Polymerisationsgrad zu berechnen. Hierfür gilt die Formel

$$P = \frac{\frac{1400}{p} - 18}{113},$$

wenn p den Prozentgehalt des Polymerisats an Aminostickstoff bedeutet. Für die Bestimmung des Aminostickstoffs steht die auf der Diazotierungsreaktion beruhende gasvolumetrische Methode von van Slyke zur Verfügung, die insofern günstige Bedingungen bietet, als die doppelte Menge des vorhandenen Aminostickstoffs in Gasform zur Messung kommt. Trotzdem besteht keine Aussicht, Polymerisate mit einem wesentlich höheren Polymerisationsgrad als 50 erfassen zu können, weil der Aminostickstoffgehalt dort unter $1/4\%$ absinkt, wie folgende Reihe zeigt:

Polymerisationsgrad	% Aminostickstoff
1	10,69
2	5,74
3	3,92
4	2,98
5	2,40
10	1,219
20	0,615
30	0,411
40	0,309
50	0,247
100	0,124

Es ergab sich damit die Aufgabe, definierte Polymerisate vom Polymerisationsgrad unterhalb 50 herzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Kettenlängenverteilung im inneren Gleichgewicht befinden. Hierfür wurde die Lactampolymerisation in Gegenwart von mehr oder weniger großen Wassermengen angewendet⁵⁾ (10—300% auf Lactam berechnet), die bei Festhaltung des Wassers unter Druck in einigen Stunden zu einem Polymerisationsgleichgewicht führt. Das Reaktionsprodukt, das bei geringeren Wasserzugaben körnig, bei mittleren Zugaben als Brei, bei größeren Wasserzugaben z. T. als wäßrige Lösung anfiel, wurde mit Aceton angerührt, wobei aus der wäßrigen Phase weitere Substanz ausfiel, abgesaugt, getrocknet und im Soxhlet zur Entfernung der Lactamreste mit Aceton extrahiert, darauf endgültig getrocknet und im feinpulverisierten Zustande für die Untersuchung verwendet. Auf diese Weise wurden 12 Polymerisate steigender Teilchengröße hergestellt.

2. Die Ausführung der Endgruppenbestimmung

Die Aminostickstoffbestimmung nach van Slyke wurde in Form der Mikroausführung verwendet⁶⁾. Es war jedoch eine Einstellung der Methode auf die hier speziell geltenden Verhältnisse notwendig. Infolge der ϵ -Ständigkeit der Aminogruppe mußte die Reaktionsdauer auf 2 Stunden verlängert werden. Größere Schwierigkeiten machte das Einbringen der Substanz in Lösung und die Aufrechterhaltung des gelösten Zustandes während der Diazotierungsreaktion. Anorganische

⁵⁾ Franz. Pat. 860 533.

⁶⁾ Vgl. Hoppe-Seyler-Thierfelder, Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse 1924, S. 585.

und organische Säuren kamen als Lösungsmittel nicht in Frage, da die übermäßige Ansäuerung der Reaktionsflüssigkeit Zersetzung der Salpetrigsäurekomponente hervorruft. Auch das für Perlon sehr gebräuchliche Lösungsmittel m-Kresol war hier unbrauchbar, da es mit der Diazotierungsflüssigkeit reagiert. Wir benutzten als Lösungsmittel für die Polymerisate eine 70%-ige wäßrige Lösung von Chloralhydrat. Um das Ausflocken der Substanz bei der Vermischung mit der Diazotierungsflüssigkeit zu verhindern, gaben wir der Kaliumnitritlösung einen Chloralhydratzusatz. Sie bestand aus

49% Chloralhydrat, 21% Wasser, 30% Kaliumnitrit.

Durch entsprechenden Substanzeinsatz hielten wir die entwickelte Stickstoffmenge auf 1,0—1,3 ccm. Da der Blindwert infolge der langen Schüttelzeit ungefähr 0,60 ccm betrug, wurde die Kapazität des Apparates, die 2 ccm beträgt, dabei annähernd ausgenutzt.

Das Resultat der einzelnen van Slyke-Bestimmung setzt sich aus der Differenz von Rohwert und Blindwert zusammen. Da in einem solchen Fall im Resultat sich die Streuungen von Rohwert und Blindwert nach der Wurzel aus der Fehlerquadratsumme der Komponenten⁷⁾ addieren, ist die Genauigkeit der einzelnen Bestimmung nicht sehr hoch. Zur Erreichung zuverlässiger Werte für das einzelne Polymerisat nahmen wir deshalb durchschnittlich 16 van Slyke-Bestimmungen vor.

Die an den Polymerisaten 1—12 erhaltenen Aminostickstoffgehalte, sowie die aus ihnen errechneten Polymerisationsgrade, sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Polymerisationsgrade umfassen das Teilchengrößengebiet $P = 3,5$ bis $P = 43,5$.

3. Die viscosimetrischen Messungen in konzentrierter Schwefelsäure

Wir haben uns für die normale viscosimetrische Charakterisierung der Polyaminocaprinsäure ganz auf reine Schwefelsäure als Lösungsmittel eingestellt, da dieses Polyamidlösungsmittel immer in gleicher Qualität beschaffbar ist. Dieses

⁷⁾ Vgl. Küster-Thiel, Logarithm. Rechentafeln 1940, S. 188.

Tabelle 1

Polymerisat Nr.	Amino- stickstoff %	Polymeri- sationsgrad <i>P</i>	Rel. Viscosität in reiner Schwefelsäure (1 g in 100 ccm)	Viscositäts- kennzahl [η]
1	3,35	3,53	1,063	0,062
2	2,70	4,43	1,071	0,070
3	1,96	5,40	1,107	0,104
4	1,47	8,29	1,105	0,102
5	1,60	7,56	1,105	0,102
6	1,06	10,2	1,150	0,145
7	0,74	16,5	1,172	0,165
8	0,84	14,6	1,198	0,189
9	0,54	21,0	1,247	0,239
10	0,318	38,9	1,329	0,306
11	0,306	40,4	1,361	0,333
12	0,284	43,5	1,366	0,337

Moment ist insofern sehr wichtig, als z. B. beim gern benutzten m-Kresol die absoluten als auch relativen Viscositäten bei einer kleinen Zunahme des Wassergehaltes des m-Kresols sich stark verändern. Die abbauende Wirkung reiner Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf Polyaminocaprinsäure ist so gering, daß man nach 24 Stunden eine leichte Erniedrigung der Viscosität der Lösung eben feststellen kann. Reine Schwefelsäure ist gegenüber Polyamiden nicht die aggressive Substanz, als die wir sie sonst kennen. Sie kann wegen des paraffinischen Charakters der Substanz weder ihre wasserentziehenden Eigenschaften, noch wegen der Abwesenheit von Wasser ihre hydrolytischen Eigenschaften entfalten.

Die Viscositätskennzahlen der Polyaminocaprinsäure in reiner Schwefelsäure sind fast eben dieselben wie in m-Kresol. Auch die Viscositätskonzentrationskurve ist in beiden Lösungsmitteln sehr ähnlich. Wir stellten fest, daß bei Schwefelsäure in allen Polymerisationsstufen die Viscositätskonzentrationsformel

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{2} c\right)^2$$

sehr gut brauchbar ist. Hierbei ist die Konzentration c in Gramm pro 100 ccm gemessen und $[\eta]$ der als Grundviscosität⁸⁾

⁸⁾ Vgl. A. Matthes, Angew. Chem. 54, 567 (1941). Für die Grundviscosität bzw. Viscositätskennzahl gilt im Vergleich mit der Staudingerschen Viscositätszahl $[\eta] = 10 \cdot Z_\eta$.

oder Viscositätskennzahl bezeichnete Richtungstangens im Punkte $c = 0$ der Viscositätskonzentrationskurve. Mißt man die Lösungen bei $c = 1$, so ergibt sich aus der anfallenden relativen Viscosität η/η_0 die Viscositätskennzahl nach der Formel

$$[\eta] = 2 \left(\sqrt{\frac{\eta}{\eta_0}} - 1 \right).$$

Unsere 12 Polymerisate wurden in solchen 1 vol-%-igen Lösungen im Ubbelohde-Viscosimeter mit hängendem Niveau gemessen und die Viscositätskennzahlen in der angegebenen Weise berechnet. Die Resultate sind in Tab. 1 aufgeführt und in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad dargestellt.

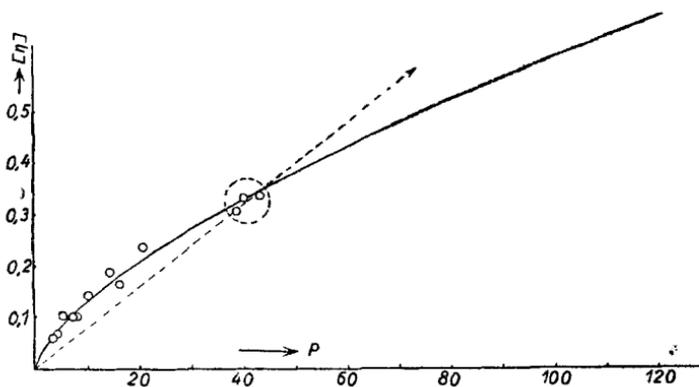


Abb. 1. Viscositätskennzahl (konz. H_2SO_4) und Polymerisationsgrad

4. Die viscosimetrischen Messungen in 40%-iger Schwefelsäure

Zum Zwecke des geplanten Hydrolyseversuchs am Perlon L war es notwendig, zusätzlich die Beziehung zwischen Viscositätskennzahl und Polymerisationsgrad der Homologenreihe in 40%-iger Schwefelsäure zu ermitteln. Die viscosimetrische Ausmessung der Polymerisate wurde wieder in 1 vol-%-igen Lösungen vorgenommen und dabei berücksichtigt, daß im Gegensatz zu den Lösungen in konz. Schwefelsäure die Viscositätskonzentrationsformel der Polymerisate hier durch den Ausdruck

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{6} \cdot c \right)^6$$

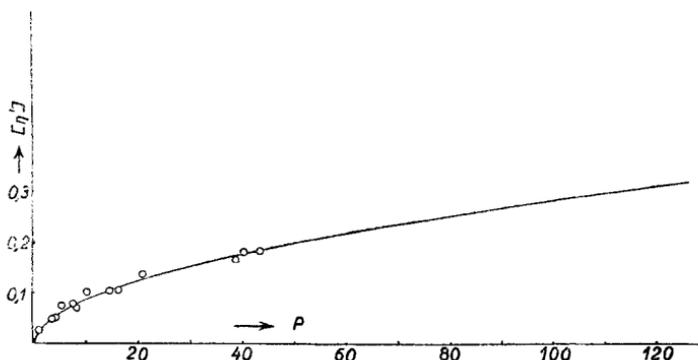
wiedergegeben wird, so daß sich die Viscositätskennzahl $[\eta']$ aus der Messung in 1 vol.-%-iger Lösung nach

$$[\eta'] = 6 \left(\sqrt[6]{\frac{\eta}{\eta_0}} - 1 \right)$$

errechnet. Die Resultate sind in Tab. 2 aufgeführt und in Abb. 2 in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad dargestellt.

Tabelle 2

Polymerisat Nr.	Polymeri- sationsgrad <i>P</i>	Rel. Viscosität in 40%-iger Schwefelsäure (1 g in 100 ccm)	Viscositäts- kennzahl $[\eta']$
1	3,53	1,050	0,049
2	4,43	1,052	0,051
3	5,40	1,076	0,074
4	8,29	1,072	0,080
5	7,56	1,081	0,078
6	10,2	1,105	0,101
7	16,5	1,110	0,105
8	14,6	1,109	0,104
9	21,0	1,144	0,136
10	38,9	1,176	0,164
11	40,4	1,193	0,179
12	43,5	1,195	0,181

Abb. 2. Viscositätskennzahl (40%-ige H_2SO_4) und Polymerisationsgrad

5. Auswertung

Aus der Darstellung der Viscositätskennzahlen $[\eta]$ und $[\eta']$ in Abb. 1 und 2 geht hervor, daß die Beziehung zu den durch Endgruppenbestimmung ermittelten Polymerisationsgraden nicht wiedergegeben wird durch eine Proportionalität, also eine durch

den Nullpunkt gehende Gerade, sondern in beiden Fällen durch eine vom Nullpunkt ausgehende gekrümmte „adsorptionsisothermenähnliche“ Kurve. Versucht man, diesen Verlauf durch einen mathematischen Ausdruck wiederzugeben, so findet man eine den Umständen nach ziemlich gute Übereinstimmung mit der Potenzfunktion

$$[\eta] = K \cdot P^\alpha \quad \text{bzw.} \quad [\eta'] = K' \cdot P^{\alpha'},$$

wo K bzw. K' einen konstanten Faktor, α bzw. α' einen konstanten Exponenten bedeutet. Durch Logarithmierung dieser Ausdrücke entsteht

$$\log [\eta] = \alpha \cdot \log P + \log K$$

bzw.

$$\log [\eta'] = \alpha' \log P + \log K'.$$

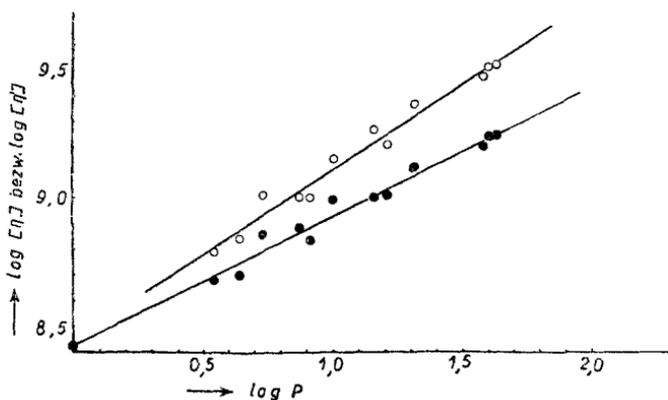


Abb. 3. Logarithmische Darstellung von $[\eta]$ bzw. $[\eta']$ und P

Das ist eine lineare Gleichung zwischen $\log [\eta]$ und $\log P$ bzw. $\log [\eta']$ und $\log P$, d. h. die logarithmische Darstellung der Beziehung muß in beiden Fällen eine Gerade liefern, was man in Abb. 3 hinreichend bestätigt findet. An Anbetracht der langwierigen Versuchsarbeit der Endgruppenbestimmung haben wir die verständlicherweise etwas streuenden Punkte der logarithmischen Darstellung nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet.

Die Auswertung ergab als zahlenmäßige Funktion größter Anpassung für die jeweilig vorhandenen 12 Punkte:

beim Lösungsmittel konz. Schwefelsäure

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log [\eta] = 0,668 \cdot \log P - 1,55160, \\ \text{bzw.} \quad [\eta] = 0,0281 \cdot P^{0,668}, \\ \text{oder} \quad P = 211 \cdot [\eta]^{1,500}; \end{array} \right.$$

beim Lösungsmittel 40⁰/₀-ige Schwefelsäure

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \log [\eta'] = 0,510 \log P - 1,57187, \\ \text{bzw.} \quad [\eta'] = 0,0268 \cdot P^{0,510}, \\ \text{oder} \quad P = 1210 \cdot [\eta']^{1,961}. \end{array} \right.$$

Die in den Abb. 1, 2 und 3 vorhandenen ausgezogenen Kurven und Geraden sind nicht nach Abschätzung eingezeichnet, sondern nach der jeweilig in Frage kommenden Formel der obigen Zusammenstellung konstruiert. Aus der erreichten Erfassung der experimentellen Punkte ist damit gleichzeitig das Maß der Brauchbarkeit der formelmäßigen Darstellung zu ersehen.

6. Die Beziehung zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$

Zieht man die beiden Gleichungen (1) und (2) zusammen, indem man die Variable P eliminiert, so erhält man für die Beziehung der Viscositätskennzahl in 40⁰/₀-iger Schwefelsäure zur Viscositätskennzahl in konz. Schwefelsäure die neue Gleichung

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\eta'] = 0,4106 \cdot [\eta]^{0,764} \\ \text{bzw.} \quad \log [\eta'] = 0,764 \log [\eta] - 0,38656. \end{array} \right.$$

Es ist dies dieselbe Formel, auf die man stößt, wenn man, unabhängig von den vorgenommenen Polymerisationsgradbestimmungen nach der Endgruppenmethode, die korrespondierenden $[\eta]$ - und $[\eta']$ -Werte der polymerhomologen Reihe in direkte Beziehung setzt und ihre Logarithmen nach der Methode der kleinsten Quadrate auswertet. Gleichung (3) würde also auch gelten, wenn unsere Endgruppenbestimmungen mangelhaft wären, da sich die Formel ausschließlich auf die Viscositätsmessungen in konz. und 40⁰/₀-iger Schwefelsäure stützt. Aus der logarithmischen Darstellung in Abb. 3a ist die recht befriedigende $[\eta]$, $[\eta']$ -Beziehung, welche durch die eingezeichnete Gerade wiedergegeben wird, zu erkennen. Daraus geht hervor,

daß die Streuungen in den beiden vorher behandelten $[\eta]$, P - und $[\eta']$, P -Beziehungen hauptsächlich auf die Endgruppenbestimmung und weniger auf die Viscositätsmessungen zurückzuführen sind.

Die Verlässlichkeit der Gleichung (3), die lediglich durch Viscosimetrierung unserer 12 niederpolymeren Substanzen erhalten wurde, läßt sich prüfen, indem man an beliebigen, auch

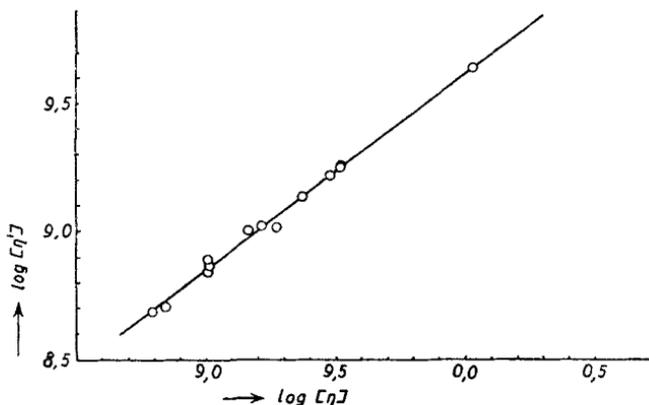


Abb. 3 a. Beziehung zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$

hochpolymeren Perlon-L-Homologen die Viscositätskennzahlen in konz. und verdünnter Schwefelsäure bestimmt, und das Verhältnis beider nach Gleichung (3) nachkontrolliert. So fanden wir z. B. experimentell an technischem Perlon L:

in konz. Schwefelsäure

$$[\eta] = 1,0826, \quad \left(\frac{\eta}{\eta_0} = 2,3756\right),$$

in 40⁰/₀-iger Schwefelsäure

$$[\eta'] = 0,4367, \quad \left(\frac{\eta}{\eta_0} = 1,5243\right),$$

während nach Formel (3) zu einem

$$[\eta] = 1,0826 \quad \text{ein} \quad [\eta'] = 0,4364$$

gehört. Infolge dieser starken Annäherung liegt in Abb. 3 a der Punkt für technisches Perlon L vollständig auf der konstruierten Geraden. Die Übereinstimmung zwischen Formel und Befund ist damit auch im hochpolymeren Gebiet ganz vorzüglich.

7. Diskussion

H. Staudinger und K. Jörder²⁾ haben für Polyamide ganz allgemein folgende Viscositäts-Teilchengrößenfunktion aufgestellt, die sie auf Nylon und Perlon anwenden:

$$[\eta] = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot N,$$

wo N die Kettengliederzahl bedeutet. In Polymerisationsgraden ausgedrückt, nimmt diese Formel für die erwähnten beiden Polyamide die Gestalt

$$[\eta] = 0,0084 \cdot P \quad \text{bzw.} \quad P = 119,1 \cdot [\eta]$$

an. Sie ist für die viscosimetrische Bestimmung in *m*-Kresol gedacht. Die beiden Autoren haben an Homologen des Nylons oder Perlons keine direkten Polymerisationsgradbestimmungen vorgenommen, da für die osmotische Methode hier mindestens Chloroformlöslichkeit notwendig ist und chloroformlösliche Produkte dort nicht zu finden waren. Sie untersuchten dafür vier chloroformlösliche Polymerhomologe der Diisobutyl-hexamethylendiamin-sebacinsäure osmotisch und viscosimetrisch, die nach ihrer Kettengliederzahl einem Polyaminocaprinsäurepolymerisationsgrad von 40,4, 43,1, 48,7 und 50,3 entsprachen. Es wurde also hier mit der osmotischen Methode nur unwesentlich weiter ins höhere Teilchengrößengebiet der Polyamide vorgestoßen, als wir mit der Endgruppenmethode realisieren konnten. Dabei wurde die Gültigkeit des sogenannten „Viscositätsgesetzes“ praktisch vorausgesetzt, denn das geprüfte kleine Teilchengrößenintervall erlaubt keine Entscheidung darüber, ob die Proportionalitätsbeziehung tatsächlich gültig ist. Die solcherweise erschlossene und durch vergleichende Viscositätsmessung auf *m*-Kresol umgerechnete $K_{\text{äqu}}$ -Konstante liefert für ein Perlon L der relativen Viscosität 2,37 bzw. der Viscositätskennzahl 1,08, einen errechneten Polymerisationsgrad von 129.

Da die Viscositätskennzahlen beim Perlon L in *m*-Kresol und konz. Schwefelsäure nur sehr wenig verschieden sind, können wir unsere für konz. Schwefelsäure ermittelte Potenzformel der Proportionalformel von H. Staudinger direkt gegenüberstellen. Aus dieser Potenzformel errechnet sich für dasselbe Perlon L ein Polymerisationsgrad von 238. Nach unseren Untersuchungen

kommt also für das technische Perlon eine fast doppelt so hohe Teilchengröße in Betracht, wie nach der anders garteten Auswertung H. Staudingers.

Während einerseits die beiden gegenübergestellten Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen mit wachsender Viscositätskennzahl zu immer größeren Unterschieden in der Polymerisationsgradbestimmung führen, gibt es interessanterweise ein Teilchengrößengebiet, in dem die beiden Berechnungsweisen praktisch dasselbe Ergebnis liefern. Es ist dies dasjenige vom Polymerisationsgrad reichlich 40, wo also sowohl von H. Staudinger als auch von uns direkte Polymerisationsgradbestimmungen vorliegen. Wenn wir uns nämlich bei unseren Endgruppenbestimmungen auf die Polymerisate 10, 11 und 12 beschränkt hätten, die Polymerisationsgrade von 40—43 gegeben haben, so würden wir bei Annahme der Gültigkeit des Proportionalitätsgesetzes zu der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

$$[\eta] = 0,00795 \cdot P$$

gekommen sein. In Abb. 1 ist dies durch den gestrichelten Kreis und den gestrichelten Strahl angedeutet. Die kleine Differenz in der Konstanten von rund 5% mit H. Staudinger könnte durch die bei ihm und uns verschiedene Methodik der Viscositätskennzahlermittlung voll und ganz erklärt werden.

Die Tatsache, daß wir, soweit wir das von H. Staudinger untersuchte Teilchengrößenintervall berühren, nach der Endgruppenmethode zu praktisch denselben Polymerisationsgraden kommen wie H. Staudinger nach der osmotischen Methode, macht offenbar wahrscheinlich, daß die rein experimentellen Feststellungen auf beiden Seiten einigermaßen richtig sind. Damit wird gleichzeitig die Vertrauenswürdigkeit unserer übrigen Bestimmungen, die auf einen krummlinigen Gang der Viscositäts-Teilchengrößenfunktion hinweisen, unterstrichen. Ferner wird durch die nahe beieinander liegenden Resultate der osmotischen Methode und der Endgruppenmethode auf eine Unverzweigtheit der Polymerisate hingewiesen.

Man kann nun noch eine Überlegung anstellen, welche die Wahrscheinlichkeit, daß das Proportionalitätsgesetz für die betrachteten Polyamide Gültigkeit hat, stark herabsetzt. Angenommen, dieses Gesetz hätte hier Geltung, dann sollte es nicht

nur für konz. Schwefelsäure, sondern auch für 40%-ige Schwefelsäure Geltung haben. In diesem Falle müßte aber das Verhältnis von $[\eta]$ und $[\eta']$ über das gesamte Teilchengrößengebiet hinweg konstant sein. Das ist mit Sicherheit nicht der Fall, vielmehr ist die Beziehung zwischen beiden Größen eine Potenzfunktion, wie Gleichung (3) anzeigt. Diese Gleichung ist unabhängig von den Resultaten der Endgruppenbestimmung, und nicht nur bis zum Polymerisationsgrad 43, sondern bis zum technischen Perlon L hinauf experimentell durch Viscositätsmessungen gestützt. Es tritt also niemals so etwas wie eine Proportionalität von $[\eta]$ und $[\eta']$ auf. Daraus geht hervor, daß für mindestens eines der beiden Lösungsmittel das Proportionalitätsgesetz als Viscositäts-Teilchengrößenfunktion nicht gilt, womit die Aussicht, daß es auch nur in einem Falle gilt, offenbar sehr stark gemindert erscheint.

Wir suchen die Entscheidung über die Richtigkeit der beiden gegenübergestellten Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen nun durch das erwähnte neuartige Kriterium der Depolymerisationskinetik zum Abschluß zu bringen.

II. Die Kontrolle durch die Depolymerisationskinetik des Perlon L

1. Die Reaktionskinetik einer Depolymerisationsreaktion erster Ordnung

Die Beständigkeit der Polyamidmoleküle in 40%-iger Schwefelsäure ist geringer als in konz. Schwefelsäure. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser führt die starke Säure zu einer Aufspaltung der Amidbindungen. Immerhin ist bei Zimmertemperatur die Hydrolysegeschwindigkeit verhältnismäßig gering, so daß man Viscositätsmessungen in dieser wäßrigen Säure bequem und genau ausführen kann. Mit steigender Temperatur nimmt aber die Spaltungsgeschwindigkeit erheblich zu, so daß z. B. bei 50° die Teilchengröße von technischem Perlon L innerhalb 5 Stunden auf ungefähr die Hälfte absinkt. Da Abkühlung einer solchen hydrolysierenden Lösung auf Zimmertemperatur den Abbau stark verlangsamt, kann man den Depolymerisationsverlauf sehr bequem viscosimetrisch verfolgen und, falls die Grundlagen einer viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung für die betreffende Säure vorhanden

sind, den Gang des Durchschnittspolymerisationsgrades mit fortschreitender Reaktionszeit genau festlegen.

Das Maß für einen solchen Polyamidabbau ist offenbar in erster Linie die Zahl der in der Zeiteinheit aufgespaltenen Amidgruppen. Versucht man auf dieser Grundlage sich Rechenschaft darüber zu geben, welcher Verlauf für einen Abbau von Kettenmolekülen im homogenen Medium in Betracht kommen muß, so erweist sich der Polymerisationsgradbegriff hierzu recht unhandlich. Zweckmäßig bedient man sich dabei des Begriffs des Spaltungsgrades⁹⁾.

Denkt man sich ein Kettenmolekül vom Polymerisationsgrad P_0 durch n Bruchstellen in $(n + 1)$ Moleküle vom Polymerisationsgrad P gespalten, so gilt

$$P = \frac{P_0}{n + 1} \quad \text{oder} \quad n = \frac{P_0}{P} - 1.$$

Die Zahl der Bruchstellen, die bei dieser Spaltung anteilmäßig auf einen Kettenbaustein (Grundmolekül) entfallen, beträgt dann offenbar

$$\frac{n}{P_0} = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right).$$

Diesen Betrag der anteilmäßig oder stöchiometrisch auf ein Grundmol der Substanz entfallenden Bruchstellen

$$\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right)$$

nennt man den Spaltungsgradzuwachs und die den Anfangs- und Endzustand charakterisierenden Größen

$$\left(\frac{1}{P_0} \right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{P} \right)$$

die Spaltungsgrade S_0 und S der betreffenden Substanzen. Allgemein ist also der jeweilige Spaltungsgrad gleich dem jeweiligen reziproken Polymerisationsgrad:

$$S = \frac{1}{P},$$

und bei irgendeiner Depolymerisation von P_0 auf P ist die Zahl der auf das Grundmol berechneten neu gebildeten Bruchstellen stets gleich der Differenz der Spaltungsgrade

⁹⁾ Vgl. A. Matthes, Kolloid-Z. 98, 319 (1942) ff.

$$S - S_0 = \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0},$$

unabhängig davon, welchen Gang die Depolymerisation nimmt, also z. B. unabhängig davon, ob sie mit gleichbleibender, anwachsender oder abfallender Geschwindigkeit verläuft. Wir haben damit in dem Spaltungsgradzuwachs $\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}\right)$ ein Mittel an der Hand, Polymerisationsgradabstände im Bruchstellenmaß richtig zu vergleichen. Aus dem hier zum besseren Verständnis beigefügten „Nomogramm zum Vergleich von Polymerisationsgradabständen“, das für das früher behandelte Beispiel der Cellulose⁹⁾ konstruiert wurde, aber allgemein verwendbar ist, ersieht man z. B., daß die Polymerisationsgradabstände $250 \rightarrow 200$, $500 \rightarrow 367$, $1000 \rightarrow 500$, $5000 \rightarrow 750$, sowie $\infty \rightarrow 1000$ bruchstellenmäßig gleichwertig sind, indem der betreffende Übergang in jedem Falle dem gleichen Spaltungsgradzuwachs von 0,001 entspricht.

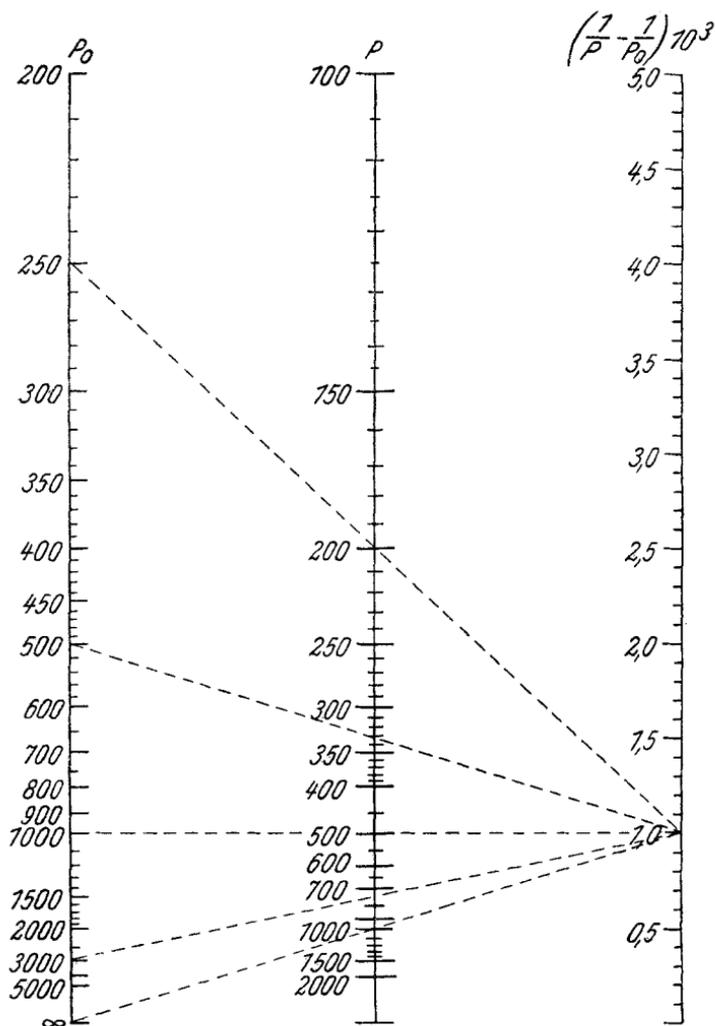
Der Spaltungsgrad S eines Kettenmoleküls kann zwischen den Grenzen Null und Eins variieren. $S = 0$ bedeutet eine über alle Maßen hohe Teilchengröße. $S = 1$ wird erreicht, wenn die Aufspaltung restlos bis zum Grundbaustein vorgeedrungen ist. Die Differenz $(1 - S)$ stellt damit stets das Maß für die noch vorhandenen spaltbaren Bindungen dar.

Da bei der Hydrolyse des Perlons L in beispielsweise 1 vol.-%-iger Substanzlösung in 40%-iger Schwefelsäure sowohl die Säure- als auch die Wasserkonzentration wegen des geringen Stoffumsatzes praktisch konstant bleiben, muß die Spaltungsgeschwindigkeit, worunter man in sinngemäßer Anwendung der vorangehenden Ausführungen den Differentialquotienten des Spaltungsgrades nach der Zeit versteht, allein von der jeweilig noch vorhandenen Anzahl spaltbarer Bindungen abhängen und dieser Größe $(1 - S)$ proportional sein:

$$\frac{dS}{dt} = k(1 - S).$$

Gleiche Zugänglichkeit und gleiche Bruchfestigkeit sämtlicher Bindungen wird dabei vorausgesetzt. Eine andere Annahme kann bei dem vorliegenden Bau des Makromoleküls kaum ernstlich in Betracht gezogen werden, auch deshalb nicht, weil bei einem solchen Kettensprengungsvorgang, der sich am

besten mit einem ortsmäßig nach den Regeln des Zufalls erfolgenden „Anbohren“ durch anrennende Moleküle bzw. Ionen



Nomogramm zum Vergleich von Polymerisationsgradabständen

vergleichen läßt, der übrige Kettenteil außerhalb der Wirkungssphäre eines monomolekularen Teilchens liegt.

Die hier vertretene Unabhängigkeit des Bruchvorganges von der Größe des betroffenen Kettenmoleküls und der Lage

der Bindung widerspricht nicht der oft erwähnten Beobachtung von der „größeren Empfindlichkeit“ der größeren Moleküle. Abgesehen davon, daß dieses Moment nicht im Polymerisationsgradmaß, sondern nur im Bruchstellenmaß, d. h. Spaltungsgradmaß beurteilt werden kann, was bei solchen Abschätzungen wohl meistens außer acht gelassen wurde, ist unserer Formulierung gleichbedeutend damit, daß der doppelten Kettenlänge die doppelte Empfindlichkeit zukommt, weil sie durch die doppelte Anzahl von Bindungen die doppelte Aussicht auf einen erfolgenden Bruch hat.

Aus unserer Geschwindigkeitsgleichung, die formal übereinstimmt mit derjenigen einer Reaktion erster Ordnung, folgt durch Integration für den Gang des Spaltungsgrades S mit fortschreitender Depolymerisationszeit t die Gleichung

$$\ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = kt.$$

Es muß für die Depolymerisation des Perlons in homogener Säurelösung und bei gleichbleibender Temperatur die Gültigkeit einer solchen Gleichung gefordert werden, welche Gültigkeit man in der Weise untersucht, daß man aus den ermittelten Polymerisationsgraden und Reaktionszeiten die Beträge $\frac{\ln \frac{1 - S_0}{1 - S}}{t} = k$ berechnet und auf ihre Übereinstimmung prüft.

3. Die Hydrolyse des Perlons L

Für die Umrechnung der beim Hydrolyseversuch anfallenden Viscositätskennzahlen gilt unsere Formel (2):

$$[\eta] = 0,0268 \cdot P^{0,510}.$$

Die Gleichung ergibt für $P = 1$, also für die monomolekulare ϵ -Aminocaprinsäure, die Viscositätskennzahl 0,0268. In der Tat fanden wir durch direkte Messung dieser Substanz in 40%iger Schwefelsäure den Betrag 0,0265, woraus hervorgeht, daß auch das erste Glied der polymerhomologen Reihe sich der aufgestellten Viscositäts-Teilchenbeziehung fügt. Dieser Befund erscheint für die Auswertung unseres Hydrolyseversuchs insofern von Bedeutung, als wir daraus schließen können, daß auch ein bei fortgeschrittener Hydrolyse auftauchender Gehalt der Polymerisate an ϵ -Aminocaprinsäure unsere Berechnungen nicht stören wird.

Will man im Hinblick auf die bei der konz. Schwefelsäure in einem bestimmten Teilchengrößengebiet beobachtete Überschneidung mit den experimentellen Versuchsergebnissen H. Staudingers analog wie dort aus den Daten der Polymerisate 10, 11 und 12 eine Proportionalformel für 40%-ige Schwefelsäure als Lösungsmittel aufstellen, so kommt man auf den Ausdruck

$$[\eta] = 0,00427 \cdot P.$$

Diese Beziehung müssen wir bei der Auswertung des Hydrolyseversuchs der Gleichung (2) gegenüberstellen, wenn wir die Entscheidung über die Gültigkeit der Potenzformel und der Proportionalformel fällen wollen.

Für das Studium des Depolymerisationsvorganges wurde technisches Perlon L in Faserform in 40%-iger Schwefelsäure gelöst, so daß eine 1 vol.-%-ige Lösung entstand, und in einer gut verschlossenen Flasche in einem Flüssigkeitsthermostaten auf eine Temperatur von 50° gesetzt. Sobald die Temperatur sich eingestellt hatte, wurde die erste Probe entnommen, abgekühlt und bei 20° auf Viscosität geprüft. Diese erste Messung gilt als Ausgangspunkt des Versuchs. Die Probeentnahme zwecks Viscositätsprüfung wurde in geeigneten Abständen wiederholt, wobei die gesamte Beobachtungszeit sich auf 8 Tage erstreckte. Die Resultate der Beobachtungen finden sich in den ersten drei Kolumnen der Tab. 3.

Tabelle 3

Beobachtungsdaten				Auswertung bei Berechnung von P nach Proportionalformel			Auswertung bei Berechnung von P nach Potenzformel		
Reaktionszeit (Std.)	Rel. Viscosit. in 40%-iger Schwefels. 1 g in 100ccm	Viscositätskennzahl $[\eta]$	Polymerisationsgrad P	Spaltungsgrad $S \cdot 10^3$	Depolymerisationskonst. $k \cdot 10^4$	Polymerisationsgrad P	Spaltungsgrad $S \cdot 10^3$	Depolymerisationskonst. $k \cdot 10^4$	
—	1,499	0,419	98,1	10,2	—	219,2	4,56	—	
5,5	1,319	0,284	66,5	15,0	8,8	102,2	9,79	9,6	
16,75	1,205	0,189	44,4	22,5	7,5	46,3	21,61	10,3	
40,75	1,138	0,131	30,7	32,6	5,6	22,4	44,60	10,1	
64,75	1,112	0,107	25,0	40,0	4,7	15,0	66,58	9,9	
87,75	1,097	0,093	21,8	45,9	4,2	11,5	87,18	9,9	
113,5	1,086	0,083	19,6	51,2	3,7	9,27	107,90	9,9	
136,75	1,080	0,077	18,1	55,2	3,4	7,98	125,4	9,5	
160,75	1,073	0,071	16,6	60,1	3,2	6,75	148,2	9,7	
184,75	1,069	0,067	15,7	63,8	3,0	6,01	166,4	9,6	

18*

In der Literatur wurde die Wiedergabe von Depolymerisationsvorgängen an Hochpolymeren bisher fast ausschließlich durch Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Polymerisationsgrades vorgenommen. Hierbei entsteht stets ein ähnliches und wenig charakteristisches Bild wie in Abb. 4, wo wir den Verlauf

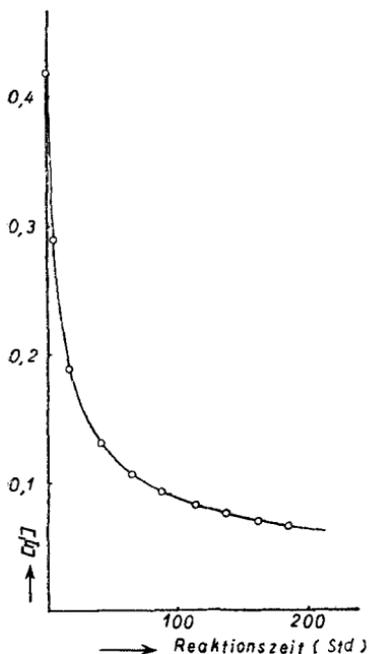


Abb. 4. Verlauf von $[\eta]$ bei der Hydrolyse

der Viscositätskennzahl mit der Hydrolysierzeit wiedergegeben haben. Der Fernerstehende ist hier leicht geneigt, dem maximalen Krümmungsgebiet der Kurve eine besondere Bedeutung beizumessen, was ganz unbegründet ist, da diese starke Krümmung lediglich durch eine hyperbolische Verzerrung des hier notwendigen Maßstabes zustande kommt, als welcher bei der Depolymerisation eben die Bruchstellenzahl bzw. der Spaltungsgrad zu gelten hat.

Bei der Aufgabe, das Versuchsergebnis nach zwei verschiedenen Polymerisationsgradberechnungen darzustellen, einmal mit Hilfe der Proportionalformel, das andere Mal mit Hilfe der Potenzformel, verzichten wir deshalb auf eine besondere Wiedergabe im Polymerisationsgradmaß und stellen das Resultat sogleich in dem dazu reziproken Spaltungsgradmaß dar.

Dies ist in Abb. 5 geschehen. Die aufsteigenden Kurven veranschaulichen das Anwachsen der Bruchstellenzahl im Depolymerisat mit fortschreitender Zeit, wenn für die Polymerisationsgradberechnung nacheinander die beiden verschiedenen Formeln benutzt werden. In dem einen Falle (nach Proportionalformel) beobachten wir eine starke Richtungsveränderung der Kurve mit zunehmender Zeit, im anderen Falle (nach Potenzformel) nur eine schwache Abweichung vom linearen Verlauf. Die Bruchgeschwindigkeit der Reaktion erleidet also unter Vor-

aussetzung der Gültigkeit der Proportionalformel mit zunehmender Zeit eine starke Veränderung (auf weniger als den 5. Teil), unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Potenzformel nur eine schwächere Verminderung, von der man vielleicht hoffen kann, daß sie die durch die allgemeine Abnahme der Zahl der spaltbaren Bindungen rechnerisch begründete Verminderung der Bruchgeschwindigkeit nicht überschreitet, die durch die eingangs aufgestellte Formel

$$\frac{dS}{dt} = k(1 - S)$$

ausgedrückt wird.

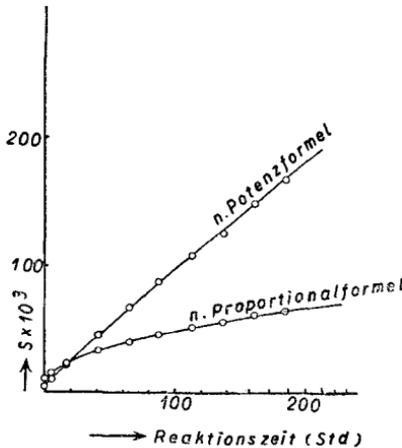


Abb. 5. Verlauf des Spaltungsgrades bei der Hydrolyse

Diese Frage wird geklärt, wenn man in jedem Falle nach der für den Depolymerisationsverlauf entwickelten Formel

$$(4) \quad \ln \frac{1 - S_0}{1 - S} = k \cdot t$$

die Depolymerisationskonstante k für die einzelnen Versuchsstadien errechnet. Dabei erhält man die in Tab. 3, Kolumne 6 und 9 aufgeführten Werte. Während die Konstante bei der Berechnung von P nach der Proportionalformel im Verlaufe der Reaktion von 8,8 auf 3,0, also auf fast 30% ihres Ausgangswertes absinkt, zeigt sie bei der Berechnung von P nach der Potenzformel eine recht befriedigende Konstanz, d. h. errechnet man die Polymerisationsgrade nach der Proportional-

formel, so stößt man bei unserem Depolymerisationsversuch auf eine unerklärliche starke Reaktionsbremsung mit fortschreitender Reaktionszeit, die weit über diejenige hinausgeht, welche die Abnahme der spaltbaren Bindungen hervorrufen kann, errechnet man dagegen die Polymerisationsgrade nach der Potenzformel, so stimmt die vorhandene kleine Reaktionsbremsung recht gut mit derjenigen überein, die durch die Abnahme der spaltbaren Bindungen eintreten muß.

Die für letzteren Fall in Abb. 5 eingezeichnete Kurve des Spaltungsgradverlaufs ist nach Gleichung (4) unter Einsetzung einer Konstanten $k = 0,000975$ konstruiert.

4. Diskussion

Wie man nachweisen kann, wird das Ergebnis mit der Proportionalformel auch durch jede andere eingesetzte K_m -Konstante nicht verändert, die Proportionalformel verlangt also unter allen Umständen aus unserem beobachteten Hydrolyseverlauf den Schluß, daß mit wachsender Reaktionszeit eine starke Abnahme der Spaltungsintensität eintritt. Eine solche als reell aufgefaßte Abnahme könnte nur durch das Vorhandensein von zweierlei Bindungen erklärt werden, von denen die eine Art eine ganz wesentlich höhere Bruchgeschwindigkeit besitzt wie die zweite Art, so daß der erste Teil der Depolymerisation hauptsächlich von den Bindungen erster Art, der zweite größere Teil von den Bindungen zweiter Art bestritten wird. Da für die Annahme solcher verschiedenartiger Bindungen im Perlon L bislang alle Voraussetzungen fehlen, wird man zweckmäßig die Potenzformel als zutreffende Viscositäts-Teilchengrößenfunktion dieser Substanz betrachten. Die derart vorgenommene Sicherung der aufgestellten Viscositäts-Teilchengrößenfunktion für 40%ige Schwefelsäure

$$[\eta'] = K' \cdot P^{\alpha'}$$

über das durch die Endgruppenmethode erfaßbare Gebiet hinaus erstreckt sich zwangsläufig auch auf die Viscositäts-Teilchengrößenfunktion für konz. Schwefelsäure

$$[\eta] = K \cdot P^{\alpha},$$

da zwischen $[\eta]$ und $[\eta']$ die vollkommen gesicherte Gleichung (3) besteht.

Es sei hier noch erwähnt, daß nach unseren Befunden der entsprechend vorgenommene Hydrolysierversuch an dem Kondensat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin bei Benutzung der Formel (2) für die Berechnung des Polymerisationsgrades aus der gefundenen Viscositätskennzahl dasselbe Spaltungsgesetz erkennen läßt und dieselbe Spaltungskonstante liefert, wie hier am Perlon L beobachtet wurde. Wir schließen aus dieser vollständigen Übereinstimmung, daß die Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen von Perlon T und Perlon L dieselben sind, die Formeln (1) und (2) also für die viscosimetrische Polymerisationsgradbestimmung beider Polyamidtypen brauchbar sind.

Das Auftreten einer parabolischen Viscositäts-Teilchengrößenfunktion ist nun in Wirklichkeit keine Seltenheit bei den synthetischen Hochpolymeren, wie die einschlägige Literatur der letzten Jahre zeigt. Längere Zeit hat man sich darauf beschränkt, diese Abweichungen von der Proportionalformel zur Grundlage besonderer Annahmen über die Gestaltlichkeit der Moleküle zu benutzen. Rein induktiv die gekrümmte Kurve zur Polymerisationsgradbestimmung zu verwenden, ist trotz des Aufsatzes von Houwink¹⁰⁾, der die hier herrschende Lage erkannte, bisher nur als Notbehelf betrachtet worden¹¹⁾. Außer der schon erwähnten Arbeit über Poly-diisobutyl-hexamethyldiamin-sebacinsäure existieren von H. Staudinger und Mitarbeiter noch zwei weitere Arbeiten über Carothersche Polymere, und zwar über Polyhexandiol-sebacinsäure [J. prakt. Chem. (2) 155, 150 (1940)] und Polyundecansäure [J. prakt. Chem. (2) 157, 283 (1941)]. Die Abb. 6 enthält einen Vergleich der von Staudinger mitgeteilten experimentellen Daten dieser drei Arbeiten mit dem von uns beim Perlon erschlossenen Kurvenverlauf der Viscositätskennzahl. Zu beachten ist dabei, daß die Staudingerschen Messungen sämtlich in Chloroform vorgenommen wurden, die unsrigen in konz. und 40%iger Schwefelsäure. Da es sich bei dem Vergleich um Polymere verschiedenen Grundmoleküls handelt, wurden die

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940).

¹¹⁾ W. Kern u. H. Fernow, J. prakt. Chem. [2] 160, 307 (1942); Staudinger u. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 161 (1939).

Polymerisationsgrade in Kettengliederzahlen umgerechnet. Nach der Betrachtungsweise H. Staudingers sollten die eingezeichneten Punkte die Tendenz erkennen lassen, auf einer einzigen Geraden durch den Nullpunkt zu liegen. Sie haben aber offensichtlich das Bestreben, eine adsorptionsisothermenähnliche Kurve zu liefern. Die rein experimentellen Daten Staudingers bei den Verwandten des Perlons stehen also der hier vertretenen Auffassungsweise nicht entgegen.

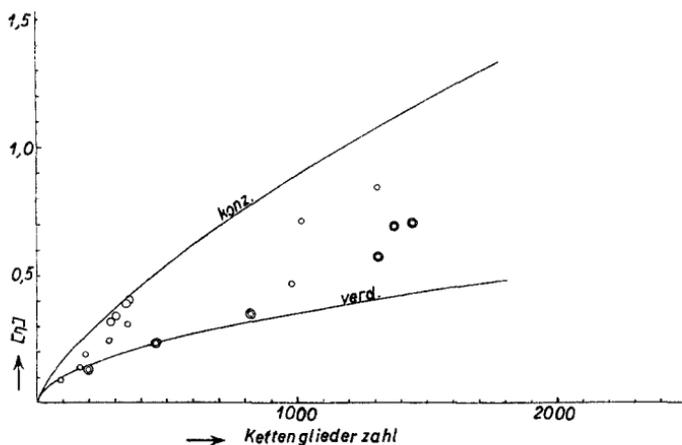


Abb. 6. Viscositätskennzahl und Kettengliederzahl bei Perlon in konz. und verd. Schwefelsäure im Vergleich zu Poly-diisobutyl-hexamethylen-diamin-sebacinsäure (—○—), Poly-hexandiol-sebacinsäure (—○—), Poly-oxy-undecansäure (—⊙—) nach Staudinger in Chloroform

Ferner seien als Beispiel aus dem Gebiet der übrigen synthetischen Hochpolymeren folgende Fälle von entsprechender Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung aufgezählt und figürlich dargestellt (vgl. Abb. 7—12).

Rechnet man weiter in der neueren Arbeit von W. Kern und H. Kämmerer [J. prakt. Chem. [2] 161, 100 (1942)] die Bromgehalte der mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten Polystyrolprodukte auf Polymerisationsgrade um, so erhält man für die Abhängigkeit dieser Polymerisationsgrade von den mitgeteilten Viscositätszahlen das in Abb. 13 wiedergegebene Bild. Die Auswertung der streuenden Punkte nach der Methode der kleinsten Quadrate zeigt mit großer Deutlichkeit, daß hier eine den Nullpunkt schneidende Gerade als Kurve bester Anpas-

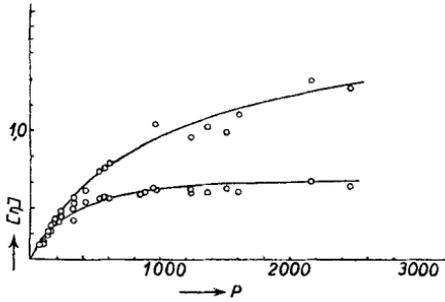


Abb. 7. Polyvinylchlorid nach Daten von Staudinger u. Schneiders, Lösungsmittel Dioxan und Tetrahydrofuran, Liebigs Ann. Chem. 541, 155 (1939).

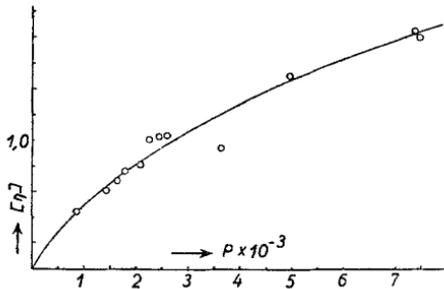


Abb. 8. Polyvinylacetat in Aceton, nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 278 (1940).

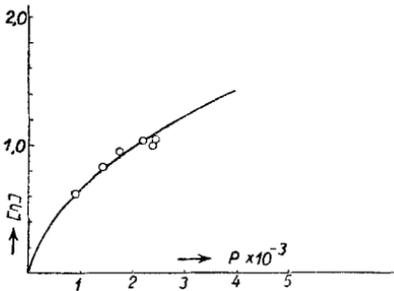


Abb. 9

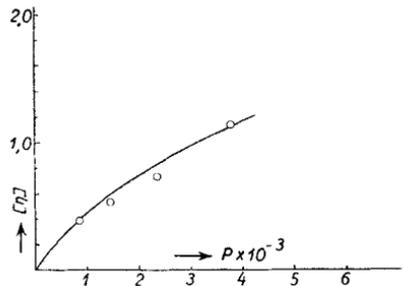


Abb. 10

Abb. 9. Polyvinylalkohol in Wasser nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 279 (1940).

Abb. 10. Polyacrylsäuremethylester in Aceton nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 285 (1940).

sung nicht in Frage kommt, sondern vielmehr eine allgemeine Parabel von der Form

$$[\eta] = K \cdot P^\alpha,$$

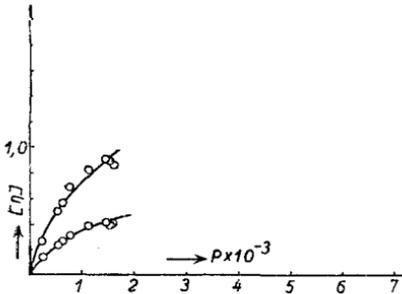


Abb. 11

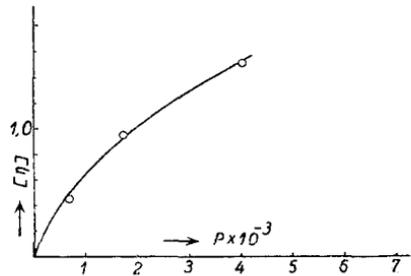


Abb. 12

Abb. 11. Polymethacrylsäuremethylester nach Daten von Staudinger u. Warth, J. prakt. Chem. [2] 155, 285 (1940).

Abb. 12. Polymethacrylnitril nach Daten von W. Kern u. H. Fernow, J. prakt. Chem. [2] 160, 307 (1942).

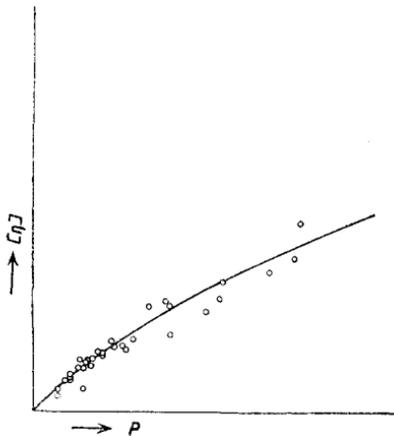


Abb. 13. Polystyrol

wobei der Exponent α den Wert 0,74 annimmt, also sehr beträchtlich von 1 abweicht. Die eingezeichnete Kurve ist nach diesem Betrag konstruiert.

Unabhängig davon, welche theoretischen Ursachen man für die aufgezählten Fälle in Frage zieht, ergibt sich die Folgerung, daß für die viscosimetrische Teilchengrößenmessung der synthetischen Polymeren der Potenzformel eine praktisch be-

deutende Rolle zukommt, da sie offensichtlich erlaubt, Polymerisatereien unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu betrachten, bei denen nach dem Proportionalitätsgesetz eine solche Möglichkeit nicht besteht.

III. Die gestaltlichen Verhältnisse des Perlonmoleküls in Lösung

Die geschilderten Beobachtungen legen bestimmte Annahmen über die gestaltlichen Verhältnisse des Perlonmoleküls in Lösung nahe, auf die hier kurz eingegangen werden soll.

Nach den allgemeinen Auffassungen H. Staudingers und seiner Mitarbeiter bedeutet die gefundene Abweichung vom Proportionalitätsgesetz eine Abweichung von der gestreckten Gestalt des Moleküls in Lösung, also Verzweigung oder Knäuelung. Verzweigung ist hier jedoch unwahrscheinlich, weil die osmotischen Messungen H. Staudingers an verwandten Substanzen zu praktisch denselben Teilchengrößen führen wie unsere Messungen durch Endgruppenbestimmung, so daß man auch allein im Rahmen der Betrachtungsweise H. Staudingers die Folgerung ziehen wird, daß beim Perlonmolekül in Lösung eine starke Knäuelung statthat.

Das Ergebnis unserer eigenen Argumentation lautet ebenfalls auf Knäuelung. Wir haben aber bei den diesbezüglichen Überlegungen das Kriterium des Proportionalitätsgesetzes absichtlich beiseite gestellt. Was uns vielmehr zuerst den Schluß auf Knäuelung nahe legte, war die außerordentlich verschiedene Größe der Viscositätskennzahlen der Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure einerseits und 40% -iger Schwefelsäure andererseits. Dieser Unterschied ist vor allen Dingen bei den technischen Polymeren geradezu erstaunlich. Diese Zahlen besitzen in 40% -iger Schwefelsäure nur knapp 40% der Größe als wie in konz. Schwefelsäure und bei noch höheren Polymeren arbeitet sich eine noch stärkere Differenz heraus^{11a)}. Diese Erscheinung ist unserer Meinung nach unter

^{11 a)} Herr Prof. Staudinger macht uns darauf aufmerksam, daß die Verhältnisse beim Polystyrol ähnlich liegen. Tatsächlich sind die dort beobachteten Differenzen in der Viscositätskennzahl (vgl. Z. physik. Chem. (A) 171, 150 ff. (1934)] zum Teil sogar noch größer als hier. Auch sonst zeigen sich in den Viscositätsverhältnissen Parallelen. Eine Übertragung der beim Polystyrol vorgenommenen Deutungen auf das Perlon erscheint uns allerdings nicht möglich.

der Annahme, daß in beiden Lösungsmitteln das Makromolekül in gestreckter Gestalt vorliegt, mit den gängigen Vorstellungen über Lösungen, speziell von Fadenmolekülen, nicht erklärbar. Man kann nicht annehmen, daß allein eine stärkere Solvatation des gestreckten Fadenmoleküls in der stärkeren Säure die Viscositätskennzahl auf das 2,5-fache bringt, wenn man bedenkt, daß die Viscosität sehr wenig von der Dicke des Fadens, außerordentlich aber von der Länge des Fadens festgelegt wird. Auch die Annahme, daß etwa die zweibasische Schwefelsäure bei höherer Konzentration eine nebervalenzchemische Brückenbildung zwischen den end- oder den mittelständigen Stickstoffgruppen der Moleküle herbeiführt, scheidet als Erklärungsmöglichkeit aus, wenn man sich die ungeheure Zahl der konkurrierenden Schwefelsäuremoleküle in diesen immer noch verdünnten Lösungen vor Augen hält (auf 1 Stickstoffatom kommen in 1 vol.-%-iger Lösung rund 180 Schwefelsäuremoleküle). Gänzlich außer Betracht kommt aber die eben diskutierte Annahme infolge der Tatsache, daß die geschilderte Erscheinung der starken $[\eta]$ -Unterschiede in reinem und wasserhaltigem Lösungsmittel auch bei einbasischen Säuren vorhanden ist. Konz. und wasserhaltige Ameisensäure, wasserfreies und wasserhaltiges m-Kresol zeigen ebenfalls ganz stark verschiedene Viscositätskennzahlen der Aminocaprinsäure-Polymerisate als auch der anderen Polyamide, wobei die Ausweitung der Erscheinung beim m-Kresol lediglich durch die geringe Löslichkeit des Wassers in diesem Mittel begrenzt wird. Allgemein zeigen also die Polyamide in ihren typischen Lösungsmitteln bei den reinen Flüssigkeiten sehr hohe Viscositätskennzahlen, wobei wasserfreie Ameisensäure an der Spitze steht, konz. Schwefelsäure und wasserfreies m-Kresol ziemlich dieselben Zahlen liefern. Mit zunehmendem Wassergehalt der Lösungsmittel sinkt in allen Fällen die Viscositätskennzahl ein und derselben Substanz kontinuierlich ab und strebt jeweilig einer unteren Grenze zu, die, soweit beobachtbar, für alle diese Lösungsmittel sehr ähnlich zu sein scheint.

Man wird bei diesem einheitlichen Bild nicht daran zweifeln, daß die konz. Säuren mit den Polyamidsubstanzen in Beziehung treten, die man als nebervalenzchemisch bezeichnen kann. Sicher ziehen dabei nicht nur die endständigen, sondern

auch die zwischenständigen Stickstoffgruppen die Säuremoleküle auf sich. Die Erklärung der Variabilität der Viscositätskennzahlen kann aber nur durch die zusätzliche Annahme erbracht werden, daß durch die angelagerten Säuremoleküle die Gestrecktheit der Polyamidmoleküle beeinflußt wird.

Wahrscheinlich sind die Fadenmoleküle der Polyamide in den wäßrigen Säuren geknäuel, und zwar stark geknäuel. In den konz. Säuren wird durch die angelagerten Lösungsmittelmoleküle die Knäuelungsmöglichkeit, vermutlich rein sterisch, eingeschränkt. Hier sind die Polyamidmoleküle gestreckter, deshalb geben sie die mehrfach größere Viscositätskennzahl als in den wäßrigen Säuren. Wahrscheinlich sind sie nicht gänzlich gestreckt, sondern immer noch merklich geknäuel. Alle Übergangsstufen werden durch die wachsende Dissoziation der Komplexverbindungen mit fallender Säurekonzentration erzeugt.

Einer solchen Annahme kommen die statistischen Berechnungen entgegen, die W. Kuhn¹²⁾ über die wahrscheinliche Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösung angestellt hat. W. Kuhn kommt zu dem Ergebnis, daß in unserer Ausdrucksweise die Viscositäts-Teilchengrößenfunktion

$$[\eta] = K \cdot P^\alpha$$

erwartet werden muß, wobei für den Exponenten α extrem Werte zwischen 0,5 und 2 in Betracht kommen, und zwar $\alpha = 0,5$ für eine „regellose“, d. h. maximale Knäuelung, $\alpha = 2$ für eine gänzlich gestreckte Gestalt der Fadenmoleküle. Für die Praxis diskutiert aber W. Kuhn nur Werte zwischen 0,5 und 0,9, hält also nur eine starke und etwas gemäßigte Knäuelung der Fadenmoleküle für real, nicht dagegen eine sehr schwache Knäuelung oder gar Gestrecktheit. Die Andeutung des Autors, daß man durch kleine einschränkende Annahmen für die Knäuelungsmöglichkeit zu Werten von 0,8—0,9 für α kommen muß, scheint von einigen anderen Autoren¹³⁾ dahin verstanden worden zu sein, daß diese Werte eine besondere

¹²⁾ Kolloid-Z. 68, 1 (1934); Angew. Chem. 48, 858 (1936).

¹³⁾ Houwink, J. prakt. Chem. [2] 157, 15 (1940); H. Staudinger, Organische Kolloidchemie S. 194 (1941).

Wahrscheinlichkeit besäßen und praktisch allein in Frage zu ziehen wären. Nach W. Kuhns eigenen Worten in der älteren der beiden Publikationen ist eine solche Auffassung jedoch irrtümlich. Im übrigen bedeutet der Exponent $\alpha = 1$, also das sogenannte Viscositätsgesetz, nach W. Kuhn immer noch eine starke Knäuelung.

Offensichtlich bilden die von uns am Perlon gefundenen beiden Viscositäts-Teilchengrößenfunktionen mit den α -Werten 0,51 und 0,67 eine Bestätigung der W. Kuhnschen Theorie, wobei besonderer Wert auf den Umstand zu legen ist, daß die beiden gefundenen Exponenten an ein und denselben Substanzen der Polymerisatreihe lediglich in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden worden sind. Daraus geht hervor, daß die Differenz der beiden verschiedenen Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz nicht als Ausfluß verschiedener Verzweigungsgrade aufzufassen ist. Wenn man aber den untersuchten Fadenmolekülen zur Hervorbringung der Differenz ($\alpha - \alpha'$) Knäuelungsmöglichkeit zubilligt, muß man sie ihnen prinzipiell zubilligen.

Für die Beurteilung der gestaltlichen Verhältnisse der Polyamide in Lösung ist es weiter von großem Interesse, daß mit der geschilderten Verschiebung der Viscositätskennzahl bei der Verwässerung des Lösungsmittels eine charakteristische Veränderung der Viscositätskonzentrationsfunktion Hand in Hand geht. In konz. Säure verändert sich die Viscosität mit steigender Substanzkonzentration nach einem anderen rechnerischen Gesetz als wie in verd. Säure. Für Schwefelsäure gelten dabei, wie erwähnt, die beiden Formeln

$$(5) \quad \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{2} c\right)^2$$

und

$$(6) \quad \frac{\eta_i}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{6} c\right)^6.$$

Diese Formeln, von denen Gleichung (6) die Bredée-de Booyssche Formel¹⁴⁾, die Gleichung (5) eine Abwandlung dieser Formel vorstellt, waren die einfachsten Ausdrücke, mit denen wir im hier interessierenden Konzentrationsgebiet die Viscosi-

¹⁴⁾ Kolloid-Z. 79, 1 (1937).

tätskennzahlen mit hinreichender Zuverlässigkeit ermitteln konnten. Wir möchten sie nicht als in jeder Beziehung gültige Formeln für die Polyamide herausstellen, jedoch läßt sich das Moment, um das es hier geht, an den beiden Formeln genügend deutlich demonstrieren.

Faßt man mit Bredée die Viscositätskennzahl $[\eta]$ als eine Maßzahl auf für das von einem gelösten Teilchen beanspruchte und bei unendlicher Verdünnung tatsächlich gehaltene Volumen, so ist das Produkt $[\eta] \cdot c$ eine Maßzahl für das bei der Konzentration c von der gelösten Substanz in Lösung angestrebte

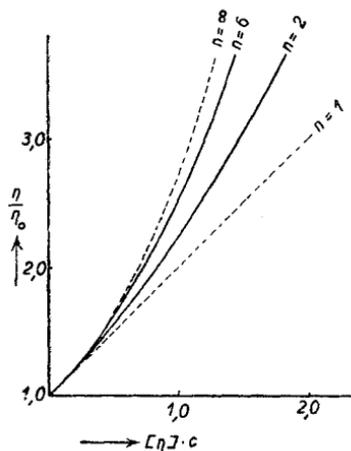


Abb. 14. Charakteristik der Viscositätskonzentrationsformeln

Volumen. Stellt man deshalb beliebige Viscositätskonzentrationsformeln nicht als Funktion von c , sondern als Funktion von $[\eta] \cdot c$ dar, so werden sie im höheren Sinne miteinander vergleichbar, weil dann die einander entsprechenden η/η_0 -Werte sich auf dieselbe von der gelösten Substanz angestrebte innere Raumerfüllung der Lösung beziehen.

Stellt man die beiden Formeln (5) und (6) in dieser Weise dar, so erhält man das in Abb. 14 wiedergegebene Bild, aus dem hervorgeht, daß bei gleicher angestrebter innerer Raumerfüllung die Viscositäten des Perlons in 40%iger Schwefelsäure (Exponent 6) bei steigender Konzentration erheblich höher anfallen als die Viscositäten in konz. Schwefelsäure (Exponent 2), während auf Gewichtskonzentration bezogen das Verhältnis um-

gekehrt ist. Man erklärt dies so, daß, um die Bredéeschen Formulierungen in plausibler Weise wiederzugeben und den entsprechenden Bredéeschen Ausdruck zu benutzen, die Voluminosität¹⁵⁾ der Teilchen in 40%-iger Schwefelsäure erheblich unnachgiebiger, sozusagen inkompressibler ist als die Voluminosität der Teilchen in konz. Schwefelsäure. Eine solche verschiedene Kompressibilität bei Fadenmolekülen läßt sich zwanglos interpretieren als eine verschieden starke Knäuelung, und zwar kommt nach dieser Vorstellung den Teilchen in 40%-iger Schwefelsäure die intensivere Knäuelung zu, die sich bei von außen einwirkenden Kräften nur noch wenig verstärken läßt. Für die Teilchen in konz. Schwefelsäure ergibt sich dagegen die geringere Knäuelung, so daß von außen kommende Kräfte sie entweder noch verstärken, oder was für das Knäuelungsvolumen auf dasselbe hinausläuft, benachbarte Moleküle bei genügendem Gedränge den Knäuelungsraum teilweise mitbenutzen können.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Darstellung der Viscositätskonzentrationsbeziehung von Fadenmolekülen nach Abb. 14 praktisch Kurven ergibt, die zwischen den gestrichelten Grenzen liegen. Die obere Grenze wird dargestellt durch die Kurve

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{[\eta]}{n} \cdot c \right)^n,$$

welche Beziehung identisch ist mit der an die Arrheniussche Formel erinnernde Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{[\eta] \cdot c} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] \cdot c.$$

Bredée und de Booy stellen jede Viscositätskonzentrationsbeziehung als eine Folgefunktion dieser oberen Grenze dar und nennen den dabei anfallenden Exponenten A den „Gestrecktheitsfaktor“.

Die untere Grenze bildet die Gerade

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 + \frac{[\eta]}{1} c \right).$$

Sie verkörpert in dem hier dargestellten Sinne eine solche extreme, praktisch nicht vorkommende Kompressibilität des

¹⁵⁾ Bredée setzt allgemein $[\eta] = 0,025 V_0$.

beanspruchten Teilchenvolumens, daß das gehaltene Teilchenvolumen bei jeder endlichen Konzentration praktisch als Kugel aufzufassen ist. In dieser Weise ist die formale Übereinstimmung des Ausdrucks mit der der sogenannten Einsteinschen Gleichung zu verstehen.

Zweifellos werden die Polyamide für weitere interessante Forschungen auf dem Viscositätskonzentrations-Gebiete sehr geeignet sein, weil bei diesen Stoffen die Möglichkeit besteht, durch entsprechende Einstellung des Lösungsmittels jede beliebige im Bereich der Möglichkeit liegende Viscositätskonzentrationsfunktion zu realisieren. Auch für die übrige Wissenschaft der Hochpolymeren sind die Polyamide ihrer idealen Fadenstruktur halber sehr interessant und dürften die in diesem Sektor herrschenden wissenschaftlichen Meinungen merklich beeinflussen.

Zusammenfassung

Die direkte Polymerisationsgradbestimmung niederer Homologen der Polyaminocapronsäure nach der Endgruppenmethode und deren viscosimetrische Prüfung in Schwefelsäure führte zu der Feststellung einer parabolischen Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung

$$[\eta] = K \cdot P^a,$$

die zur indirekten viscosimetrischen Polymerisationsgradbestimmung verwendet werden kann. Danach kommen dem technischen Polymeren, dem Perlon L, sehr hohe Polymerisationsgrade von über 200 zu.

In der Absicht, die Anwendbarkeit der aufgestellten Beziehung auch über das durch die Endgruppenmethode beschriebene Gebiet hinaus nachzuweisen, wurde die Depolymerisationskinetik des Perlons L in 40%-iger Schwefelsäure untersucht. Dabei zeigten sich nur dann klare und durchsichtige Verhältnisse, wenn die Polymerisationsgrade nach der Potenzformel, nicht aber, wenn sie nach der Proportionalformel berechnet wurden. Damit erscheint die Brauchbarkeit der Potenzformel für das Perlon L hinreichend sichergestellt. Eine Übersicht über bereits bearbeitete Verwandte des Perlons L, sowie andere synthetische Hochpolymere, weist auf die Möglich-

keit hin, daß hier der Potenzformel eine allgemeinere Anwendbarkeit für die Viscositäts-Teilchengrößenbeziehung zukommt.

Hinsichtlich der Gestaltlichkeit der Polyamidmoleküle in Lösung führen alle Überlegungen zu dem Ergebnis, daß es sich hier um unverzweigte, jedoch stärker geknäuelte Fadenmoleküle handelt, wobei der Knäuelungsgrad mit dem Lösungsmittel wechseln kann.

Für die interessierte Förderung der Untersuchung und für wertvolle Hinweise sage ich unserem Laboratoriumsleiter, Herrn Dr. Hubert, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.