

## Molmassebestimmung an Polyamiden und Reaktionsprodukten aus $\epsilon$ -Caprolactam und Phenylglycidether

Wolfram Tänzer, Sibylle Schmidt und Ina Ludwig

Merseburg, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg/Standort Merseburg, Fachbereich Chemie/Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Eingegangen am 21. Juni bzw. 3. November 1995

### Molar Mass Determination on Polyamides and on Reaction Products from $\epsilon$ -Caprolactam and Phenyl Glycidyl Ether

**Abstract.** Terminal groups ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  ( $-\text{OH}$  from termination reaction with epoxides)) of aliphatic oligo- and polyamides were titrated to determine the corresponding molar masses.  $\epsilon$ -Caprolactam terminal groups were hydrolyzed to form  $-\text{COOH}$  permitting subsequent titration. The same samples were measured by using capillary viscometry, vapour pressure osmometry and size exclusion chromatogra-

phy. It was shown that the molar masses obtained depend on the reaction process of the polyamide formation (anionic process with Na-caprolactam as initiator and activated anionic process with Na-caprolactam/N-acetylcaprolactam as initiator) and on the analytical method used. Molar masses from titration of terminal groups correspond to molar masses from capillary viscometry in sulfuric acid as solvent.

Die anionische Ringöffnungspolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam (CL) kann u.a. mit Natrium-caprolactam (NaCL) oder dem Initiator/Beschleuniger-System Natrium-caprolactam/N-Acetylcaprolactam (NaCL/AcCL) ausgelöst werden. Insbesondere im letzten Fall führt die Umsetzung bei relativ niedrigen Temperaturen ( $T = 140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ ) und in kurzen Zeiten (Minuten) zu Polyamid 6 (anionische Schnellpolymerisation [1]). Nach bisherigen Veröffentlichungen ist der Mechanismus unterschiedlich, wenn entweder nur der Initiator NaCL (Endgruppen des gebildeten Polyamids:  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CL}$  [2–9]) oder andererseits das Initiator/Beschleuniger-System NaCL/AcCL (Endgruppen des gebildeten Polyamids:  $-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CL}$  [10–12]) eingesetzt werden.

Setzt man dem System zu Beginn oder während der Reaktion ebenfalls anionisch polymerisierbare monofunktionelle Glycidether (Phenylglycidether (PGE)) zu, dann wird die CL-Polymerisation durch Übertragung des Anions auf das Epoxid abgebrochen, wobei Oligomere des PGE mit CL-Startgruppe gebildet werden. Das Reaktionsgemisch enthält deshalb neben unumgesetzten CL oligomere Hydroxyether mit  $-\text{OH}$  und CL-Endgruppen [13, 14]. Über den Einfluß dieser Reaktion auf die Veränderung der Molmasse des entstehenden Polyamids ist bisher nichts bekannt. Die Polymerisation von CL in Gegenwart von PGE wurde bisher noch nicht

beschrieben, da hauptsächlich Abbruch der Reaktion zu erwarten ist. Verschiedene Autoren verwendeten jedoch CL-Derivate als Härtungskatalysatoren [15–17] oder als Additive [18, 19] für Epoxidharze. In einem japanischen Patent werden lösliche Terpolymere aus PGE, Hexahydrophthalsäureanhydrid und CL beschrieben [20]. Strukturvorstellungen gibt es dazu nicht. Insgesamt ist der überwiegende Anteil der veröffentlichten Arbeiten durch Patente vertreten. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, die Molmassen von Polyamiden und Reaktionsprodukten aus CL und PGE anhand folgender Beispiele mit verschiedenen Methoden (Endgruppenbestimmung durch Titration, Kapillarviskosimetrie, Dampfdruckosmose, GPC) zu bestimmen:

- kommerziell erhältliche, durch hydrolytische Polymerisation hergestellte Copolyamide aus den Polyamiden 6, 66 und 11
- durch anionische (NaCL) und aktiviert anionische Initiierung (NaCL, Na-*i*-Propanolat (NaiPr), AcCL) erhaltene Polyamide aus CL (Laborprodukte)
- Produkte aus der Eintopfreaktion von CL und PGE nach anionischer und aktiviert/anionischer Initiierung (Laborprodukte)

Der Vergleich der Ergebnisse der genannten Verfahren sollte Aufschluß über deren Eignung zur Molmassebestimmung von aliphatischen Polyamiden und deren Oli-

goether-Derivaten sowie zur Reproduzierbarkeit der Messungen geben.

## Diskussion der Ergebnisse

### Endgruppentitration und Lösungsviskosität zur Bestimmung der Molmasse von aliphatischen Polyamiden

Carboxyl- und Amino-Endgruppen von Polyamiden können direkt acidimetrisch titriert werden. Die Indikation des Äquivalenzpunktes kann visuell, potentiometrisch oder konduktometrisch erfolgen [21, 22]. Einen Überblick über in der Literatur gefundene experimentelle Varianten der Endgruppentitrationen von  $\epsilon$ -Caprolactam-Polymerisaten geben die Tab. 1 und 2.

sungsmittel, da die Titrationskurven der in Benzylalkohol gelösten Proben aus Tab. 3 eindeutige Potentialsprünge ergaben.

Die Reproduzierbarkeit wurde an hydrolytisch hergestellten, kommerziellen Copolyamiden bekannter Molmassen ermittelt. Dabei wurde für die Titration der Carboxylgruppen im Polyamid CPA 1 durch potentiometrische Indikation eine Standardabweichung von  $\pm 4,4\%$  und für die visuelle Indikation von  $\pm 2,2\%$  aus je 4 Einzelmessungen bestimmt.

Die potentiometrische Bestimmung der Aminogruppen in Polyamid CPA 2 ergab in Phenol/Chloroform eine Standardabweichung von  $\pm 8,2\%$  und in Benzylalkohol von  $\pm 4,8\%$  aus je 6 Einzelmessungen. Insgesamt ist der Fehler für die Werte der Aminogruppentitration

**Tab. 1** Titrimetrische Bestimmung der Carboxylgruppe in aliphatischen Polyamiden  
kond. - konduktometrisch, pot. - potentiometrisch, vis. - visuell, RT - Raumtemperatur, TBAOH - Tetrabutylammoniumhydroxid, TEAOH - Tetraethylammoniumhydroxid

Lösungsmittel	Titerlösung	Indikation	T. (°C)	Lit.
Benzylalkohol	0,1 m NaOH in Ethylenglycol	kond. pot., vis.	110	[21] [23]
Benzylalkohol	0,1 m TBAOH in <i>i</i> -Propanol/Methanol	pot.	110	[24]
Propargylalkohol	0,1 m TEAOH in Ethanol	pot.	RT	[25]
Benzylalkohol/ <i>n</i> -Propanol/Wasser	0,05 m Na-Propylat in Propanol	kond.	RT	[14]
Benzylalkohol/Propanol	0,02 m KOH in Benzylalkohol/Methanol	vis.: Kresolrot	RT	[26]
Benzylalkohol/Propanol	0,02 m KOH in Ethylenglycol	pot.	75	[27]
2,2,2-Trifluor-ethanol	0,02 m KOH in Ethylenglycol	pot.	RT	[27]

**Tab. 2** Titrimetrische Bestimmung der Aminogruppe in aliphatischen Polyamiden (Abkürzungen wie in Tab. 1)

Lösungsmittel	Titerlösung	Indikation	T. °C	Lit.
Phenol/Chloroform	0,1 m HClO <sub>4</sub> in HOAc, 0,1 m F <sub>3</sub> CSO <sub>3</sub> H	pot. pot.	50 RT	[24]
<i>m</i> -Kresol/Propanol	0,1 m HClO <sub>4</sub> in Ethanol	pot.	RT	[25, 27]
<i>m</i> -Kresol	0,5 m HClO <sub>4</sub> in Methanol	pot.	RT	[23]
Phenol/Ethanol/Wasser	0,1 m HCl	kond.	RT	[23]
Phenol/Propanol	0,2 m HCl in Ethanol	kond.	RT	[14]
Benzylalkohol	0,2 m HCl in Methanol	pot.	60	[14]
Phenol/Methanol	0,02 m HCl in Methanol	kond. pot.	RT	[26] [27]
2,2,2-Trifluorethanol	0,02 m HCl in Methanol	pot.	RT	[27]

Unsere Untersuchungen erfolgten durch potentiometrische Titrations unter Berücksichtigung der analytischen Bedingungen aus den in [24, 25] und [28] zitierten Arbeiten. Die Säuregruppen wurden zusätzlich durch visuelle Endpunktsanzeige bestimmt [21]. Für die Aminogruppentitration erwies sich Benzylalkohol [23] gegenüber Phenol/Chloroform als das geeignetere Lö-

größer als für die der Carboxylgruppenbestimmung. Für die weiteren Untersuchungen wurde die Titrationsmethode mit dem jeweils geringeren Fehler eingesetzt: Aminogruppenbestimmung: potentiometrisch in Benzylalkohol (Standardabweichung:  $\pm 4,8\%$ ), Carboxylgruppenbestimmung: visuell in Benzylalkohol (Standardabweichung:  $\pm 2,2\%$ ).

**Tab. 3** Aliphatische Copolyamide, Initiierung: hydrolytisch

Probe	Zusammensetz. (Ma-%)	Endgruppen	Molmasse $M_n$
CPA 1	PA 6/66/11= 40/20/40	COOH,	14000 g mol <sup>-1</sup>
CPA 2	PA 6/66/11= 40/20/40	NH <sub>2</sub> ,	14000 g mol <sup>-1</sup>
CPA 3	PA 6/66/11= 6/20/44	COOH,	7800 g mol <sup>-1</sup>
CPA 4	PA 6/66/11= 6/20/44	NH <sub>2</sub> ,	6400 g mol <sup>-1</sup>

#### Der Einfluß hydrolytischer Reaktionen während der Probenvorbereitung

Die Lösezeiten der Proben in Benzylalkohol betragen 10–20 min bei 180 °C. Um Kettenspaltungen oder hydrolytische Vorgänge festzustellen, wurden die Lösungen der Proben bei dieser Temperatur unterschiedlich lange gerührt und nach verschiedenen Zeiten (sofort, 30 min, 60 min) titriert (Tab. 4, Produkte nach Tab. 3 und 5). Die Ergebnisse zeigten, daß die Werte für diese hydrolytisch hergestellten Polyamide bis zu 30 min Lösezeit innerhalb zulässiger Fehlergrenzen konstant blieben. Nach 60 min wurden sinkende Werte für die Molmassen aller vermessenen Proben festgestellt (z. B.  $M_n = 4\,900\text{ g mol}^{-1}$  für HPA 2 nach 180 min).

**Tab. 4** Molmassen aus der Aminogruppentitration nach unterschiedlichen Lösezeiten in Benzylalkohol bei 180 °C. NH<sub>2</sub>-Gruppenbestimmung in Benzylalkohol ( $M_n$  in g mol<sup>-1</sup>)

Produkt	sofort	nach 30 min	nach 60 min
CPA 2	14500	14700	13100
CPA 4	6300	6200	5700
HPA 2	10000	10500	6400
HPA 4	15800	15000	9700

**Tab. 5** Durch hydrolytische Polymerisation von CL hergestellte Polyamide, t = Zeit der Probenahme

Probe	Herstellungsbedingungen
HPA	hydrolytische Polymerisation von CL bei 240 °C, 10 mol-% ε-Aminocaprinsäure
HPA 1	t = 60 min
HPA 2	t = 90 min
HPA 3	t = 120 min
HPA 4	t = 240 min

#### Zur Bildung von Assoziaten während der Probenvorbereitung

Nach Untersuchungen von Reinisch [26] sowie Elias et al. [30] neigen besonders niedermolekulare Polyamide in Kresolen zur Bildung stabiler Assoziate. Diese treten in Abhängigkeit von der Art der Wechselwirkun-

gen des Polymeren mit dem Lösungsmittel, der Konzentration des Polymeren und der Temperatur auf. Durch eine Verdünnung der Probelösungen kann die Neigung zur Assoziatbildung verringert werden. Die titrimetrische Bestimmung der Molmasse einer Probe bei zunehmenden Verdünnungsgraden sollte dann unterschiedliche Molmassen ergeben. Es wurde jedoch festgestellt, daß auch in sehr großen Lösungsmittelmengen (Verdünnungsverhältnis Probe : Benzylalkohol = 1 : 70 v/v bis 1 : 600 v/v) die gleichen Molmassen für hydrolytisch hergestellte Polymerisate erhalten werden (Standardabweichung für Polyamid HPA 1: ± 6,5%).

#### Zur gezielten Hydrolyse von Polyamidproben

An Polyamidproben, die durch aktivierte anionische Polymerisation hergestellt wurden, ließen sich keine titrierbaren Carboxyl- und Amino-Endgruppen nachweisen. Damit konnte die in der Literatur beschriebene Struktur der Polyamidketten mit Acetyl- und CL-Endgruppen unterstützt werden. Um titrierbare Endgruppen zu erhalten, kann man die endständige Lactamgruppe mit Wasser zur Carboxylgruppe hydrolysieren. Diese Reaktion wurde von Šebenda und Masaf [14] untersucht. Dabei stellten sie fest, daß nach 8 bis 15 jeweils einstündigen Extraktionen mit heißem Wasser (90 °C) konstante Konzentrationen für die Säuregruppe erreicht wurden.

In dieser Arbeit wurden deshalb durch anionische Polymerisation hergestellte und zuerst nicht weiter gereinigte Polyamide mit Wasser gekocht, um die CL-Endgruppen in Carboxylgruppen zu überführen und die Molmassen über die Säuregruppentitration der quantitativ hydrolysierten Lactamgruppe berechnen zu können. Nach 8 Stunden Kochzeit wurden titrimetrisch bestimmte Molmassen erhalten, die insgesamt etwas niedriger lagen als die mittels Viskosimetrie in konzentrierter Schwefelsäure an den gleichen Proben bestimmten (Tab. 6, Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten für viskosimetrische Bestimmungen nach [12], Produkte gemäß Tab. 7). Eine über diesen Zeitraum hinausgehende Behandlung mit kochendem Wasser führte jedoch zur fortlaufenden Abnahme der Molmassen, so daß für die Probe APA 4 nach 40 h ein Wert von 11100 g mol<sup>-1</sup> gemessen wurde.

**Tab. 6** Molmassebestimmung an Polyamiden nach 8-stündiger Behandlung mit Wasser (T = 100 °C)

Produkt	Viskosimetrie in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [12] $M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	COOH-Bestimmung $M_n$ (g mol <sup>-1</sup> )
APA 3	24200	21000
APA 4	21500	17000
APA 8	13300	12500

**Tab. 7** Durch aktiviert anionische Polymerisation von CL hergestellte Polyamide

Probe	Initiator	T °C	min <sup>c)</sup>	% Polymer
APA 1	0,4 <sup>a)</sup>	100	300	46,7
APA 2	0,4 <sup>a)</sup>	120	25	27,5
APA 3	0,4 <sup>a)</sup>	160	15	94,9
APA 4	0,4 <sup>a)</sup>	180	17	84,4
APA 5	1,0 <sup>a)</sup>	100	180	97,6
APA 6	1,0 <sup>a)</sup>	120	10	91,6
APA 7	1,0 <sup>a)</sup>	120	25	41
APA 8	1,0 <sup>a)</sup>	180	8	97,6
APA 9 <sup>c)</sup>	0,4 <sup>b)</sup>	140	180	29,6
APA 10 <sup>c)</sup>	1,0 <sup>b)</sup>	140	10	99,7

<sup>a)</sup> NaCl/AcCL (mol-%)

<sup>b)</sup> (Na-*i*-Prop)/AcCL (mol-%)

<sup>c)</sup> Zeit der Probenahme

**Tab. 8** Molmassebestimmung an Polyamid APA 6 nach Neutralwaschung und anschließender Hydrolyse-Behandlung, Einwirkungszeit bei 100 °C

Std.	Medium	Viskosim. in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [12] M <sub>n</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Titration (COOH) M <sub>n</sub> (g mol <sup>-1</sup> )
		11700	
8	Wasser	11900	27300
16	Wasser	10500	24300
8	0,01 m HCl	11200	17000
6	0,01 m HCl	10300	14500
8	0,05 m NaOH	11700	32300
16	0,05 m NaOH	11900	38200
8	0,1 m NaOH	11800	37100
16	0,1 m NaOH	11600	37000

sen wurde. Die Einstellung eines konstanten Wertes für die Molmasse, wie in [14] beschrieben, konnte für keine der Proben beobachtet werden.

Andere Werte zum Vergleich von titrimetrisch und viskosimetrisch ermittelten Molmassen werden jedoch erhalten, wenn man die aus der Reaktion entnommenen Proben vor der Hydrolyse-Behandlung mit 0,05 m HCl, 0,05 m Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser neutral wäscht. Tab. 8 zeigt Molmassen aus der Säuregruppentitration nach Neutralwaschung und hydrolytischer Behandlung in Wasser, verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge im Vergleich mit viskosimetrisch ermittelten Werten. Die Säuregruppentitration ergibt hier im Vergleich zu den Ergebnissen der viskosimetrischen Bestimmungen wesentlich höhere Werte. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Tab. 6 (Messung an ungereinigten Polyamidproben). Wahrscheinlich verlaufen die Hydrolysen weit weniger vollständig,

wenn die Proben vor der Hydrolyse-Behandlung neutral gewaschen werden. Damit erscheinen die durch Titration bestimmten Molmassen als zu hoch. Nach den viskosimetrisch ermittelten Werten lassen sich deutlich abfallende Molmassen erst nach 16-stündigem Kochen in Wasser oder HCl feststellen.

Unabhängig von der Differenz zwischen viskosimetrisch und durch Titration bestimmten Molmassen bei neutralgewaschenen Polyamidproben verlaufen die Hydrolysen dieser Produkte nicht quantitativ unter ausschließlicher Umwandlung der CL-Endgruppe in eine Carboxylgruppe, sondern setzten sich offensichtlich im hydrolytischen Zerfall der Makromoleküle fort. Die ausschließliche und quantitative Spaltung der CL-Endgruppe war unter diesen Bedingungen deshalb nicht möglich.

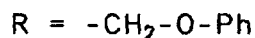
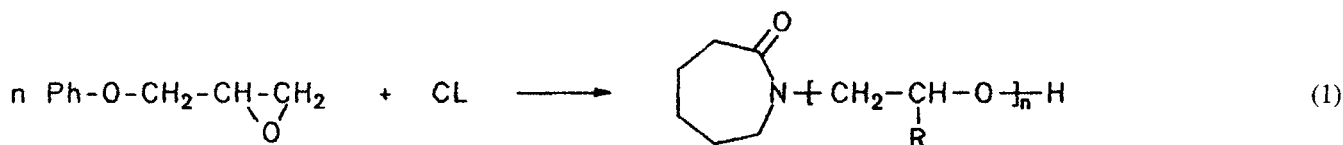
#### Molmassebestimmung von Produkten aus der Umsetzung von $\epsilon$ -Caprolactam (CL) in Gegenwart von Phenylglycidether (PGE) unter anionischen Bedingungen

Reaktionsprodukte aus der Eintopfreaktion von  $\epsilon$ -Caprolactam und Phenylglycidether weisen neben der CL-Startgruppe eine Hydroxyl-Endgruppe auf (Gl. 1, [13, 14]). Die so hergestellten Produkte sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

**Tab. 9** Produkte der Reaktion von CL mit PGE unter anionischen Bedingungen. [NaCl/AcCL] = 0,4 (mol-%), 100 °C

Probe	CL:PGE	Probe nach min	Umsatz PGE (%)
CL-PGE 1	1:2	240	95
CL-PGE 2	2:1	360	95
CL-PGE 3	1:1	120	99
CL-PGE 4	1:5	540	86

Zur Molmassenbestimmung ermittelten wir den Gehalt an Hydroxylgruppen durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure [21]. Die Bestimmungen sind reproduzierbar und stimmen mit einer Standardabweichung von  $\pm 3,5\%$  mit Molmassen überein, die aus HPLC-Messungen erhalten wurden [Produkte gemäß Tab. 9; CL-PGE 1: M<sub>n</sub> (OH-Titration) = 1 300 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>n</sub> (HPLC) = 1 200 g mol<sup>-1</sup>; CL-PGE 2: M<sub>n</sub> (OH-Titration) = 600 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>n</sub> (HPLC) = 550 g mol<sup>-1</sup>; CL-PGE 3: M<sub>n</sub> (OH-Titration) = 670 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>n</sub> (HPLC) = 700 g mol<sup>-1</sup>]. Die dabei festgestellten niedrigen Molmassen sind auf Kettenabbruch zurückzuführen, dessen Ursachen bisher nicht ausreichend quantifiziert werden konnten.



### Vergleich viskosimetrischer Molmassebestimmungen durch Anwendung unterschiedlicher Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten

Für die Berechnung der Molekulargewichte aus den Grenzviskositäten nach der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung, (Gl. (2)), wurden Konstanten verschiedener Autoren miteinander verglichen. Der Vergleich führt zu erheblichen Differenzen bei der Molmassenberechnung sowohl für unterschiedlich hergestellte Polyamide (hydrolytisch bzw. aktiviert anionisch) als auch für die Ergebnisse in den zwei verschiedenen Lösungsmitteln *m*-Kresol und Schwefelsäure (Tab. 10, 11).

(2)

**Tab. 10** Molmassen von Polyamiden aus Grenzviskositäten in 95%-iger Schwefelsäure. Bedeutung von A–D siehe unten

Prod.,	[ $\eta$ ] dl g <sup>-1</sup>	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ], k [dl g <sup>-1</sup> ]			
		A	B	C	D
HPA 2	0,420	2600	5500	4100	4900
HPA 3	0,400	2400	5400	3900	4600
APA 3	0,905	9000	12100	12500	13800
APA 4	0,690	5800	9300	8400	9600
APA 7	0,565	4200	7400	6300	7400
APA 8	1,235	14900	16600	19500	21400
APA 9	0,712	6100	9600	8800	10000
APA 10	0,950	9700	12800	13400	14800

A: k = 32×10<sup>-4</sup>; α = 0,62; hydrolytisch [30, 31]

B: k = 0,74×10<sup>-4</sup>; α = 1,0; hydrolytisch [32]

C: k = 12,64×10<sup>-4</sup>; α = 0,697; hydrolytisch [33]

D: k = 7,44×10<sup>-4</sup>; α = 0,745; hydrol., anion. [12]

Die Ergebnisse der viskosimetrischen Messungen in *m*-Kresol für hydrolytisch hergestellte Polyamidproben (HPA 2 und HPA 3) bestätigen hier die Assoziatbildung. Die Molmassen liegen im Vergleich zu denen durch Endgruppentitration ermittelten zu niedrig. Im Bereich großer Molmassen (> 25000 g mol<sup>-1</sup>) kontrahieren die Makromoleküle. Für die anionischen Polymerisate APA 3 und APA 4 stellten wir in *m*-Kresol mit zunehmender

Konzentration der Proben immer stärkere Kontraktion fest. Die Extrapolation der η<sub>sp</sub>/c-Werte auf c = 0 führte zu einer Geraden mit negativem Anstieg. Sowohl Assoziatbildung als auch Kontraktion der Makromoleküle sind in konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel nicht so stark ausgeprägt. In Schwefelsäure wurden die Molmassen mit einer Standardabweichung von ± 0,9% und in *m*-Kresol mit ± 3,6% bestimmt.

**Tab. 11** Molmassen von Polyamiden aus Grenzviskositäten in *m*-Kresol. Bedeutung von A–D s.unten

Prod.	[ $\eta$ ] [dl g <sup>-1</sup> ]	M <sub>n</sub> [g mol <sup>-1</sup> ], k [dl g <sup>-1</sup> ]			
		A	B	C	D
HPA 2	0,655	10600	8800	6600	7300
HPA 3	0,755	12700	10600	7600	8500
APA 3	2,105	46100	38700	21200	24100
APA 4	1,880	40000	33500	19000	21500
APA 7	0,518	7900	6600	5200	5500
APA 8	1,175	22100	18500	11900	13300
APA 9	0,725	12000	10000	7300	8100
APA 10	0,995	17900	15000	10000	11200

A: k = 4,17×10<sup>-4</sup>; α = 0,794; hydrolytisch [34]

B: k = 5,0×10<sup>-4</sup>; α = 0,79; hydrolytisch [35]

C: k = 0,99×10<sup>-4</sup>; α = 1,0; hydrol., anionisch [36]

D: k = 1,08×10<sup>-4</sup>; α = 0,979; hydrol., anionisch [12]

### Dampfdruckosmose

Der Konzentrationsbereich der Proben lag oberhalb der Konzentration, für die bei Lichtstreuungsmessungen Aggregation festgestellt wurde [37]. Für hydrolytische Polymerisate (HPA) konnte, vergleichend mit Molmassen aus Endgruppentitrationen mit Sicherheit festgestellt werden, daß die Werte zu niedrig lagen. Außer für die anionisch hergestellte Polyamidprobe APA 8, deren Molmasse im Bereich der Ergebnisse anderer Bestimmungsmethoden liegt, waren die Molmassen auch für andere anionische Polymerisate zu klein. Dennoch ließen sich die Einzelmessungen mit einer Standardabweichung von ± 5,9% reproduzieren (Polyamid APA 4). Die erhaltenen Werte sind in den Tab. 13 und 14 gemeinsam mit den Werten der anderen Bestimmungsmethoden zusammengefaßt.

**Tab. 12** Molmassen von Polyamiden durch GPC

	Polystyrol-Standard		PMMA-Standard	
	$M_n^a)$	$M_w^a)$	$M_n^a)$	$M_w^a)$
HPA 1	16100	30600	12900	23200
APA 1	6900	9800	—	—
APA 2	46100	85600	—	—
APA 7	15100	22800	10000	18300

a)  $\text{g mol}^{-1}$ 

### Gelpermeations-Chromatographie

Ausgewählte Proben wurden mittels zweier verschiedener GPC-Methoden untersucht (siehe Beschreibung der Versuche). Im ersten Beispiel wurde eine Eichkurve aus Polystyrol-Standards zur Berechnung der Molmassen verwendet (Eluent: *m*-Kresol). Die ermittelten Molmassen der Polyamide stellen deshalb Molmassen-äquivalente gegenüber Polystyrol dar. Die Ergebnisse liegen insgesamt zu hoch, lassen aber einen Größenvergleich der Polyamid-Molmassen untereinander zu: APA 2  $\gg$  HPA 1 > APA 7 > APA 1 (Tab. 12). Die gleichen Proben wurden an einem anderen Gerät unter Verwendung einer Polymethylmethacrylat-Eichkurve vermessen (Eluent: Hexafluoropropanol), da Polyamid-Eichproben in diesem relativ niedrigen Molmassebereich nicht verfügbar sind (Tab. 12). Der Fehlerbereich für diese Messungen wurde von den bearbeitenden Laboratorien mit  $\pm 2\,000 \text{ g mol}^{-1}$  angegeben.

### Vergleich der Meßverfahren

Aus den vorliegenden Meßergebnissen wird deutlich, daß die Werte für die Molmassen der Polyamide sowohl von der Art deren Herstellung (hydrolytisch: Tab. 13, anionisch: Tab. 14) als auch vom analytischen Verfahren abhängen. Die durchgeführten Endgruppentitrationen sind im Fehlerbereich < 5 % reproduzierbare und schnelle Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung sowohl für hydrolytisch hergestellte Polyamide (Tab. 5 und 13) als auch für Produkte aus der CL-PGE-Eintopfreaktion (Tab. 9), wobei im letzteren Fall die

Molmassen auf Grund der Abbruchreaktionen sehr niedrig liegen. Gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Endgruppentitration erhält man durch viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung in konz. Schwefelsäure: für hydrolytische Polymerisate mit Kuhn-Mark-Houwink-Konstanten nach Schaeffgen und Flory [34], für anionische Polymerisate nach Goebel und Čefelin [12], wobei wir uns auf Ergebnisse der Säuregruppentitration an hydrolytisch gespaltenen Lactamendgruppen (Tab. 8 und 14) beziehen. Für das Polymerisat APA 8 liegen auch GPC-Ergebnisse mit PMMA-Standards in diesem Molmassenbereich (Tab. 14).

Die Lactamgruppe läßt sich nicht ausschließlich und quantitativ zur Carboxylgruppe hydrolysieren, so daß die Einwirkungszeit des siedenden Wassers optimiert werden muß (ca. 8 h).

Die Dampfdruckosmose in Trifluorethanol liefert für hydrolytische und anionische Polymerisate kleinerer Molmassen ( $M < 10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) zu niedrige Werte. Für anionische Polymerisate höherer Molmassen (APA 8) liegen die Ergebnisse im erwarteten Molmassebereich.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung sowie der Bayer AG und der PSS GmbH Mainz für die Durchführung der GPC-Messungen. Der Atochem Deutschland GmbH wird für die Bereitstellung der Polyamide CPA 1 bis CPA 4 gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### Vorbereitung und Reinigung der Ausgangsstoffe

$\epsilon$ -Caprolactam zur Synthese (Merck) wurde im Wasserstrahlvakuum über Phosphorpentoxid etwa 1 Woche und direkt vor Verwendung im Ölpumpenvakuum 2 Stunden getrocknet. Phenylglycidether zur Synthese (Mer

ck) wurde im Vakuum fraktioniert destilliert und bis zu seiner Verwendung unter Argon aufbewahrt. Na-Caprolactam wurde aus Na-Butanolat und CL (molares Verhältnis 1 : 1) bei 20 °C in THF (unter Ar) hergestellt [38]. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des entstandenen Butanols im Vakuum wurde das Produkt 15 min bei 120 °C (133 kPa) getrocknet und bis zu seiner Verwendung unter Ar aufbewahrt. N-Ace-

**Tab. 13** Molmassen [ $\text{g mol}^{-1}$ ] von hydrolytisch hergestellten Polyamiden, Vergleich der Meßmethoden

Prod.	Endgruppentitration		Viskosimetrie		VPO	GPC			
	-NH <sub>2</sub>	-COOH	<i>m</i> -Kresol [12]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [34]		PS-Standard		PMMA-Standard	
HPA 1	8200	7400	2900	—	2000	$M_n$ :16100	$M_w$ :30600	$M_n$ :12800	$M_w$ :23200
HPA 2	10300	9700	4900	10600	2100				
HPA 3	11100	10700	4600	12700	3200				
HPA 4	16200	15000	14000	—	—				

**Tab. 14** Molmassen [ $\text{g mol}^{-1}$ ] von aktiviert anionisch hergestellten Polyamiden, Vergleich der Meßmethoden

Prod.	Titration -COOH <sup>a)</sup>	Viskosimetrie		VPO	GPC			
		Kresol [12]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [34]		PS-Standard M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PMMA-Standard M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>
APA 1	—	1400	—	—	6900	9800	12800	23200
APA 2	—	25100	—	—	46100	85600		
APA 3	21000	40100	24100	6100				
APA 4	17200	9600	21500	11200				
APA 5	11800	5400	—	—				
APA 7	—	7400	5600	3400	15100	22800	10000	18300
APA 3	21000	40100	24100	6100				
APA 8	12500	21000	13300	12800			14800	33300
APA 9	—	9900	8100	7800				
APA10	—	14800	11200	3900				

a) nach Hydrolyse

tylcaprolactam wurde durch 2-stündiges Kochen von CL und Acetanhydrid (molares Verhältnis 1: 1,2–1,5) unter Rückfluß hergestellt [39]. Danach erfolgte eine fraktionierte Destillation unter Vakuum (134–135 °C, 3,46 kPa).

### Durchführung der Reaktionen

Die anionische Schnellpolymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactam und die Umsetzung von CL mit Phenylglycidether wurden bei Temperaturen von 100 bis 180 °C unter Schutzgasatmosphäre in einem Dreihalskolben im Thermostatbad durchgeführt. Als Initiator wurden zwischen 0,4 mol-% und 1 mol-% Natriumcaprolactam bzw. Natrium-*i*-Propanolat und als Beschleuniger zwischen 0,4 mol-% und 1 mol-% N-Acetylcaprolactam bezogen auf die eingesetzte CL-Menge (Homopolymerisation) oder auf die Gesamtmenge CL und PGE bei Eintopfreaktionen verwendet. Die Zugabe des NaCl bzw. Na-*i*-Pr erfolgte mit Schlenckgefäßen und die der Flüssigkeiten (PGE, AcCL) mittels Spritzentechnik. Während der Reaktion wurden Proben im Ar-Gegenstrom (je nach Zähigkeit) mit Pipette oder Glasstab entnommen.

### Analytische Meßverfahren

#### Umsatz an PGE:

Der Umsatz an PGE während der Reaktion wurde durch Titration der Epoxidgruppe mit Tetraethylammoniumbromid in Eisessig bestimmt [40].

#### Polymergehalt:

Der Polymergehalt während und nach der Reaktion wurde nach Extraktion der löslichen Bestandteile mit Aceton und Trocknung des Rückstandes ausgewogen. Bei der Ermittlung des Polymergehaltes durch Sublimation des unverbrauchten CL [41] wurden für die CL-Homopolymeren jeweils die gleichen Ergebnisse erzielt.

#### Titration funktioneller Gruppen:

Die potentiometrischen Titrations wurden mit einem Mikroprozessor-pH-Meter 764 (Knick) durchgeführt. Als Elektro-

den (Sensortechnik Meinsberg GmbH) wurden verwendet: GC 50 N, SE 20 mit Innenelektrolyt LiCl in Ethanol, Stromschlüssel: LiCl in Ethanol.

#### Carboxylgruppenbestimmung:

1. 0,5–1,0 g der Probe werden in 50–100 ml Benzylalkohol heiß gelöst und bei 80 °C mit 0,1 m Tetrabutylammoniumhydroxidlösung in Isopropanol/Methanol titriert. Außenelektrolyt: LiCl in 1-Butanol.

2. Die in Benzylalkohol wie unter 1. gelöste Probe wird bei 60 °C mit 0,1 m KOH in Ethylenglycol titriert. Indikator: Phenolphthalein.

#### Aminogruppenbestimmung:

1. 0,5–1,0 g der Probe werden in 30–50 g Phenol heiß gelöst, nach Abkühlen auf 50 °C mit Chloroform versetzt und bei Zimmertemperatur mit 0,1 m Trifluormethansulfonsäure in Eisessig titriert. Außenelektrolyt: LiClO<sub>4</sub> in Eisessig.

2. Die in Benzylalkohol heiß gelöste Probe wird bei 80 °C mit 0,1 m Trifluormethansulfonsäure in Eisessig titriert.

#### Berechnung:

Die Endgruppenkonzentrationen werden in milli-Äquivalent pro kg Substanz angegeben (Gl. (3)):

$$m\ddot{A}q / \text{kg} = \frac{(a - b) \cdot f \cdot 100}{E} \quad (3)$$

a: Verbrauch in ml 0,1 m Titrierlösung; b: Verbrauch in ml 0,1 m Titrierlösung für den Blindwert; f: Faktor der Titrierlösung; E: Einwaage des Produktes in g.

Die zahlenmittlere Molmasse wird nach Gl. (4) berechnet:

$$M_n = \frac{n \cdot 1000000}{\text{Konz. der Endruppen in } m\ddot{A}q / \text{kg}} \quad (4)$$

n: Anzahl der bestimmbarer charakteristischer Gruppen pro Makromolekül (-NH<sub>2</sub>, -COOH)

*Hydroxylgruppenbestimmung durch Titration:*

1 g des abgetrennten Produktes werden im 100 ml-Erlenmeyerkolben mit 5,00 ml Acetylierungsreagenz (s.u.) bei aufgelegtem Uhrglas 10 min bei 50 °C im Wärmeschrank erwärmt umgeschüttelt und 15–30 min bei 50 °C belassen. Nach 5 min Abkühlen werden 2 ml Wasser und 10 ml Pyridin-Wasser-Gemisch 1 : 1 zugefügt, der Kolben verschlossen und nach 5 min Standzeit mit 0,5 m methanolischer KOH bis zum Farbumschlag von Phenolphthalein titriert. In gleicher Weise wird für den Blindwert verfahren. Aus der titrierten Differenz läßt sich nach Gl. (4) die Molmasse berechnen [21].

*Acetylierungsreagenz:* 14,4 g p-Toluolsulfonsäure werden in 360 ml Ethylacetat gelöst und unter Rühren 120 ml Acetanhydrid zugetropft.

*Kapillarviskosimetrie:*

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Viskosimeter Viscoboy 2 der Firma LAUDA (Kapillare II) sowohl in m-Kresol als auch in 95%-iger Schwefelsäure ( $\rho = 1,833 \text{ g/ml}$ ) bei 25 °C durchgeführt. Dazu wurden die pulverisierten und getrockneten Proben mit Konzentrationen von 0,1 bis 0,5 g dl<sup>-1</sup> bei 80 °C gelöst und vor der Messung auf die Meßtemperatur von 25 °C temperiert.

*Dampfdruckosmometrie (VPO):*

Die Messungen wurden im Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER in Trifluorethanol bei 35 °C durchgeführt. Es wurden Serien von Lösungen in Konzentrationen von 1–15 g kg<sup>-1</sup> Lösungsmittel vermessen; geeicht wurde mit Benzil.

*Gelpermeationschromatographie:*

Die Messungen unter Verwendung einer Polystyrol-Eichkurve wurden mit einem Gerät Waters 150 C durchgeführt. Detektion: RI. Als Trennsäulen wurden 4 Stck. TSK-Säulen GMHXL 300 × 7,8 mm, Trägermatrix: Polymer (9 µm) der Fa. TosoHaas GmbH mit 80 : 20 (Vol.-%) = CHCl<sub>3</sub> : m-Kresol als Eluent bei 25 °C verwendet. Einspritzmenge: je 200 µl der 1%-igen Probelösungen in m-Kresol. PS-Molmassenäquivalente: 300 000, 30 000, 3 000 g mol<sup>-1</sup>.

Für die Messungen unter Verwendung einer PMMA-Eichkurve wurde ein Gerät der Fa. Spectra Physics verwendet. Detektion: UV 254 nm, Trennsäulen: Nucleosil Diol 100 (7 µm) + Nucleosil Diol 1000 (7 µm), Eluent: Hexafluorisopropanol mit 1 ml min<sup>-1</sup>, Injektionsvolumen: je 100 µl der 0,1%-igen Lösungen.

**Literatur**

- [1] J. Stehliček, J. Šebenda, *Europ. Pol. J.* **22** (1986) 5
- [2] R. Vieweg, A. Müller, *Kunststoffhandbuch*, Band VI, Carl-Hanser Verlag München 1966, S. 42
- [3] W. Griehl, *Faserforsch. Textiltechn.* **7** (1956) 207
- [4] O. Wichterle, J. Šebenda, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **22** (1957) 1353
- [5] P. Schlack, *Makromol. Chem.* **35a** (1960) 125
- [6] R. E. Noble, *Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.)*, Publ. No. 22623, *Diss. Abstr.* **17** (1957) 2823
- [7] W. R. Nummi, C. E. Barnes, W. O. Ney, *Abstracts of the A.C.S. 133 rd Meeting/San Francisco, April 1958*, S. 22R
- [8] H. K. Hall Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 6404
- [9] J. Šebenda, J. Králiček, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **23** (1958) 766
- [10] K. Gehrke, *Faserforsch. Textiltechn.* **13** (1962) 95; **14** (1963) 468
- [11] G. Reinisch, *Faserforsch. Textiltechn.* **13** (1962) 43; **15** (1964) 472
- [12] C. V. Goebel, P. Čefelin, J. Stehliček, J. Šebenda, *J. Polym. Sci. Part A-1* **10** (1972) 1411
- [13] W. Tänzer, I. Ludwig, *Angew. Makromol. Chem.* (im Druck)
- [14] J. Šebenda, B. Masař, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31** (1966) 3331
- [15] K. K. San-Apro, *JP 6 230 114* (1987) (*Chem. Abstr.* **107**: 177 228 j)
- [16] T. I. Novikova, L. G. Kovalenko, N. V. Labinskaya, *Ukr. Khim. Zh.* **48** (1982) 1094
- [17] V. A. Lapitskii, L. G. Kovalenko, N. K. Moshchinskaya, N. V. Labinskaya, *USSR 802 332* (1981) (*Chem. Abstr.* **94**: 193 215 w)
- [18] V. V. Shibalovich, A. D. Yakovlev, *USSR SU 1 497 200* (1989) (*Chem. Abstr.* **112**: 58 355 s)
- [19] Yu. S. Bagaikov, G. S. Genina, V. F. Zaev, *Khim. Promst., Ser.: Proizvod. Pererab. Plastmass Sint. Smol* **1** (1980) 20
- [20] *Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.*, *JP 8 181 335* (1981) (*Chem. Abstr.* **95**: 204 883 m)
- [21] E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, *Leitfaden der Polymercharakterisierung*, Akademie-Verlag Berlin 1982
- [22] E. Schröder, J. Franz, E. Hagen, *Ausgewählte Methoden zur Plastanalytik*, Akademie-Verlag Berlin 1976
- [23] H. J. Frey, J. R. Knox, *Polyamide, High Polymer XII, Analytical Chemistry of Polymers Part I* (1959) S. 289
- [24] J. E. Waltz, G. B. Taylor, *Anal. Chem.* **19** (1947) 448
- [25] S. Wolf, B. Möbus, *Z. Anal. Chem.* **186** (1962) 194
- [26] G. Reinisch, *Faserforsch. Textiltechn.* **25** (1974) 111
- [27] P. Biernacki, M. Włodarczyk, *Europ. Polym. J.* **16** (1980) 843
- [28] W. Schefer, *Textilrundscha* **10** (1955) 279, 365, 423
- [29] H. G. Elias, R. Schumacher, *Makromol. Chem.* **76** (1964) 23
- [30] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Ed., J. Wiley & Sons, New York 1989, S. VII/25
- [31] K. Hoshino, M. J. Watanabe, *J. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1949) 24
- [32] H. Staudinger, H. Schnell, *Makromol. Chem.* **1** (1947) 44
- [33] O. Fukumoto, J., *J. Polym. Sci.* **22** (1956) 263
- [34] J. R. Schaefgen, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2709
- [35] G. Rafler, G. Reinisch, *Faserforsch. Textiltechn.* **21** (1970) 91
- [36] N. Ogata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33** (1960) 1584
- [37] S. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse aus Licht-



- streumessungen (Gerät: Fica, Fa. SLS-Systemtechnik, Lösungsmittel: Trifluorethanol bei 20 °C, Konzentration an Polyamid = 0,2–1,2 Ma-%,  $\lambda = 632$  nm)
- [38] J. Šebenda, A. Stiborová, L. Lochmann, Z. Bucač, Org. Prep. Proc. Int. **12** (1980) 289
- [39] B. G. Jasmitskii, E. B. Dolberg, A. D. Spivak, USSR, Otkrytiya, Isobret. Prom. Obrazky Tovarnye Snaki **17** (1979) 80
- [40] R. R. Jay, Anal. Chem. **36** (1964) 667
- [41] F. Fiala, J. Králiček, Angew. Makromol. Chem. **63** (1977) 105

Korrespondenzanschrift:

Privatdozent Dr. W. Tänzer  
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Standort Merseburg  
Fachbereich Chemie/Institut für Technische und Makromolekulare Chemie  
Geusaer Str.  
D-06217 Merseburg, Germany