

## Amorphe Polyamide aus Terephthalsäure und verzweigten Diaminen

VON R. GABLER\*, H. MÜLLER, G. E. ASHBY, E. R. AGOURI, H.-R. MEYER und G. KABAS

Forschungslaboratorium W. R. Grace Research, Zürich

*Professor Heinrich Hopff gewidmet*

### Summary

A group of new terephthalic polyamides based on highly branched hexamethylene diamines is described. Several routes are given for the preparation of diamines bearing methyl and ethyl sidegroups. The compounds obtained are discussed in terms of structural isomerism and their polycondensation with terephthalic acid is performed according to interfacial and block condensation methods. The resulting polymers are characterized by melting points and viscosity in solution.

A typical representative of this new polyamide group, the condensation product of terephthalic acid with trimethyl hexamethylene diamine, has been proved to be permanently amorphous through differential thermal analysis and X-ray investigation. Numerous data on physical and chemical properties are given for this special polyamide and characteristic differences relative to commercial polyamides are unveiled. The development of colour centres in the solid polymer under shear deformation or  $\gamma$ -ray exposure is discussed in terms of trapped radical formation.

### 1. Einleitung

In der Literatur – vorwiegend in Patenten – ist bereits eine große Anzahl von Polyamiden auf der Basis von Terephthalsäure beschrieben worden<sup>1-10</sup>. Mit wenigen Ausnahmen sind diese Polyamide sehr hoch schmelzend, wenig löslich und – soweit die morphologische Struktur überhaupt charakterisiert wurde – kristallin oder thermisch kristallisierbar.

Die Schwierigkeiten bei der Verformung von solchen sehr hochschmelzenden und praktisch unlöslichen Polyamiden dürften der Hauptgrund sein, weshalb bisher

noch kein einziges Terephthalsäurepolyamid technische Bedeutung erlangt hat. Die Verwendung von Polyamiden in großem Maßstab, z. B. für Spinnfasern oder Spritzgußmassen, setzt voraus, daß die Polymeren ohne Zersetzung thermoplastisch verformbar sind. Wie die praktische Erfahrung gezeigt hat, machen sich Zersetzungserscheinungen bei Polyamiden während Spinn- und Spritzprozessen störend bemerkbar, sobald der Schmelzpunkt des betreffenden Polyamids höher als 260–270°C liegt.

Nun sind zwar auch schon tiefschmelzende Terephthalsäurepolyamide erwähnt worden<sup>5, 6, 8</sup>, doch sind entweder die verwendeten Diamine nur sehr schwer zugänglich (verzweigte Hepta-, Octa- und Nonamethylendiamine) oder die erzielten Schmelzpunkte sind zu tief für den praktischen Gebrauch.

Ausgehend von der Annahme, daß die Kombinationsmöglichkeiten von Terephthalsäure mit Diaminen offenbar bisher noch nicht voll ausgeschöpft wurden, wurde in unserem Laboratorium eine Anzahl von neuen Diaminen synthetisiert, mit dem Ziele, das Schmelzintervall der entsprechenden Terephthalsäurepolyamide in den technisch interessanten Bereich von 200–250°C zu verlegen.

### 2. Herstellung und Reinigung der Monomeren

#### 2.1 Terephthalsäure und Terephthalsäuredichlorid

Bei Beginn unserer Versuche war Terephthalsäure vom erforderlichen Reinheitsgrad nicht käuflich erhältlich.

\* Derzeitige Adresse des Hauptautors: Forschungslabor der Emser Werke AG, Binzstraße 39, 8045 Zürich.

<sup>1</sup> US. Pat. 2 516 585 Du Pont (1948), Erf.: D. C. PEASE.

<sup>2</sup> US. Pat. 2 577 621 (1948), Erf.: G. B. MAY und J. W. FISHER.

<sup>3</sup> US. Pat. 2 752 328 Du Pont (1952), Erf.: E. E. MAGAT.

<sup>4</sup> O. B. EDGAR und R. HILL, *J. Polymer Sci.* 8 (1952) 1.

<sup>5</sup> US. Pat. 2 766 222 California Research Co. (1953), Erf.: F. G. LUM, E. F. CARLSTON und J. C. BUTLER.

<sup>6</sup> Brit. Pat. 794 365 Brit. Nylon Spinners (1958), Erf.: P. R. THOMAS.

<sup>7</sup> US. Pat. 2 831 834 Du Pont (1958), Erf.: E. E. MAGAT.

<sup>8</sup> A. J. YU und R. D. EVANS, *J. Polymer Sci.* 42 (1960) 249.

<sup>9</sup> USSR Pat. 127 391 (1960), Erf.: O. Y. FEDOTOWA, I. P. LOSEV, Y. P. BRYGIN und N. F. PUGACHEWSKAYA.

<sup>10</sup> US. Pat. 3 133 138 Du Pont (1964), Erf.: E. L. ALEXANDER.

lich. Die Säure wurde deshalb durch Verseifung von technischem Dimethylterephthalat (Chemische Werke Witten) mit Kalilauge und Ausfällen mit verdünnter Salpetersäure hergestellt. Die durch Titration ermittelte Reinheit dieser Säure betrug  $\geq 99,7\%$ . Durch spektrale Spurenanalyse waren als einzige nennenswerte Beimengung Kaliumionen in Mengen bis 50 p. p. m. nachzuweisen.

Zu einem späteren Zeitpunkt wurde auch käufliche Terephthalsäure (AMOCO Fiber Grade TA 33) eingesetzt, die analytisch etwa die gleichen Daten lieferte wie die selbst hergestellte Säure und die sich im Polykondensationsverhalten als gleichwertig erwies.

Da die ersten orientierenden Polykondensationsversuche stets nach der Methode der Grenzflächenkondensation ausgeführt wurden, benötigten wir auch ein sehr reines Terephthalsäuredichlorid. Dieses wurde aus der reinen Säure durch Umsetzung mit Thionylchlorid hergestellt, wobei das Rohprodukt zur Reinigung zweimal im Vakuum destilliert wurde, zuletzt über eine Füllkörperkolonne. Es wurden von verschiedenen Präparationen jeweils nur die innerhalb eines Grades siedenden Fraktionen verwendet ( $K_{P_{10}}$  132–133°, Smp. 81 bis 82°C).

## 2.2 Diamine

Unverzweigte Diamine mit bis zu zwölf C-Atomen in der Kette ergeben hochschmelzende, nicht ohne Zersetzung verarbeitbare Terephthalsäurepolyamide<sup>8</sup>. Für verzweigte Diamine mit mehr als sechs C-Atomen in der Hauptkette gibt es keine technisch brauchbaren Synthesen. Wir beschränkten uns deshalb auf die Untersuchung von verzweigten Hexamethyldiaminen, deren Zugänglichkeit über alkylierte Benzol- oder Cyclohexanabkömmlinge besser gewährleistet schien.

Wie ein Patent von Du Pont zeigt<sup>3</sup>, genügt eine geringe Verzweigung des Hexamethyldiamins durch eine oder zwei Methylgruppen noch nicht, um das Schmelzintervall der entsprechenden Terephthalsäurepolyamide in den von uns angestrebten Bereich zwischen 200 und 250° zu senken. Das tiefstschmelzende Polymere dieser Serie erweicht oberhalb von 259°.

Unser Interesse richtete sich auf die stärker verzweigten, noch nicht bekannten Alkyl-Hexamethyldiamine, die als Seitenkette die Äthyl- oder Isopropylgruppe, eine Äthyl- und eine Methylgruppe sowie drei Methylgruppen tragen. Für jeden der vier Diamintypen sind relativ wohlfeile Ausgangsmaterialien in Form der entsprechenden Alkylphenole und des Isophorons erhältlich, so daß auch an eine Herstellung der Terephthalsäurepolyamide im kg-Maßstab gedacht werden konnte.

### Ausgangsstoffe

4-Äthylphenol, pract. (Fluka), nach einmaliger fraktionierter Destillation Sdp.<sub>11</sub> 103–104°,

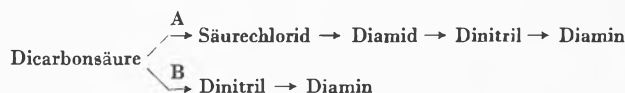
4-Isopropylphenol, pract. (Fluka), nach einmaliger fraktionierter Destillation Sdp.<sub>10</sub> 111–112°,

3-Äthyl-5-methylphenol, purum (Fluka), Smp. 49–51°, nach Redestillation Smp. 54–56°,

3,5,5-Trimethylcyclohexanon (Isophoron), technisches Produkt der Hibernia AG, Sdp. 215°,  $n_D^{20}$  1,4775.

Die erste Synthesestufe auf dem Wege zu den alkylierten Diaminen ist in allen vier Fällen eine glatt verlaufende katalytische Hydrierung zu den ringalkylierten Cyclohexanolen. Diese werden teilweise als Gemische von *cis-trans*-Isomeren erhalten, was aber für den Weiterweg ohne Belang ist.

Die nächste Stufe besteht in der Oxydation der alkylierten Cyclohexanole mit Salpetersäure zu den alkylierten Adipinsäuren, wobei in allen Fällen die gleichen Reaktionsbedingungen (60prozentige Salpetersäure, 60–70°, 0,5% Ammoniumvanadat bezogen auf das Alkylcyclohexanol) angewandt werden konnten. Hierbei tritt die erste Komplikation auf, indem aus den unsymmetrisch substituierten Alkylcyclohexanolen zwei stellungsisomere Alkyldipinsäuren gebildet werden, die nicht leicht getrennt werden können. Noch komplizierter werden die Verhältnisse beim Oxydationsprodukt des 3-Äthyl-5-methylcyclohexanols, wo infolge Auftretens von Diastereomerie insgesamt 4 Methyläthyladipinsäuren zu erwarten sind. Da es uns für die vorgesehenen Kondensationszwecke notwendig erschien, die isomeren Diamine isoliert in die Hände zu bekommen, wurde auf dem Weiterweg zum Diamin zunächst die Reaktionsfolge A des folgenden Schemas gewählt, denn es hatte sich herausgestellt, daß allein die Diamide eine einigermaßen saubere und verlustarme Trennung der Isomeren erlauben:



Später, als sich gezeigt hatte, daß die isomeren Diamine mit Terephthalsäure polykondensiert eine nicht-eutektische Mischreihe (siehe Abb. 4) bilden, wurde auf eine Trennung der Isomeren verzichtet und der kürzere Weg B beschriftet.

Für die Herstellung der Zwischenprodukte der Reaktionsfolgen A und B konnten bekannte Laboratoriumsmethoden ohne Abwandlung angewendet werden. So erfolgte die Umsetzung der Dicarbonsäuren zu den Säurechloriden mit Thionylchlorid, die Amidierung der letzteren mit wässrigem Ammoniak bei 0°, die Dehydratisierung der Diamide mit siedendem Phosphoroxychlorid und schließlich die Hydrierung der Nitrile zu den Diaminen in methanolischem Ammoniak mit Raney-Kobalt als Katalysator.

Eine Besonderheit ergab sich lediglich bei der direkten Umsetzung der Dicarbonsäuren zu den Dinitrilen. Hier erwies sich nur die von MOWRY und RINGWALD<sup>11</sup>

<sup>11</sup> D. T. MOWRY und E. L. RINGWALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4440.

Tabelle 1. Alkylierte Hexamethylendiamine und Syntheseprodukte

	-adipinsäure Ausbeute Sdp./Smp.		-adipamid Ausbeute Smp.		-adiponitril Ausbeute Sdp.		-hexamethylendiamin Ausbeute Sdp.	
3-Äthyl-	72%	Smp. 56°	—	—	66% (b)	115°/0,07 mm	67%	108°/11 mm
3-Isopropyl-	64%	Smp. 79°	65%	160°	80% (a)	97°/0,02 mm	82%	118°/11 mm
2-Äthyl-4-methyl-(?)	74%	Sdp. 180°/0,05 mm	95%	165°	79% (a)	88°/0,02 mm	72%	111°/11 mm
2-Methyl-4-äthyl-(?)				124°	84% (a)	103°/0,1 mm	56%	113°/12 mm
2,2,4-Trimethyl-	87%	Sdp. 168°/0,1 mm	70%	145,5°	87% (a)	95°/0,07 mm	84%	117°/16 mm
2,4,4-Trimethyl-				182°	76% (a)	98°/0,07 mm	82%	119°/16 mm

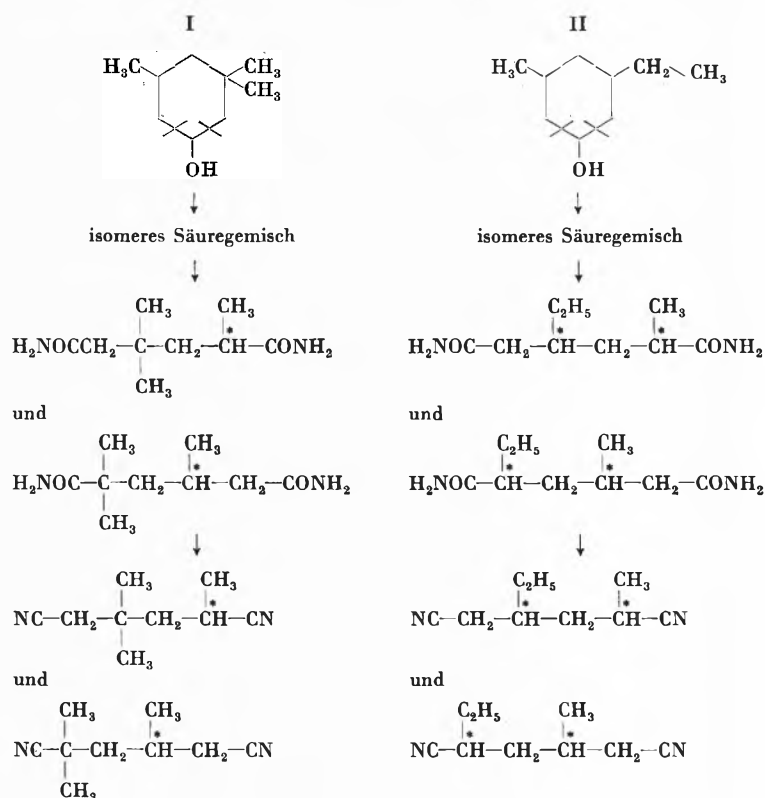
(a) aus dem Diamid, (b) aus der Säure.

für die Herstellung von Azelaonitril beschriebene Methode als brauchbar, die darin besteht, daß in die flüssige Säure in Gegenwart von 1% Polyphosphorsäure bei 270° gasförmiges Ammoniak eingeleitet wird. Die alkylierten Diamine entstehen dabei in 70–85% Ausbeute. Zahlreiche Versuche, die alkylierten Dinitrile nach einem der bekannten technischen Kontaktverfahren der Adiponitril-Synthese<sup>12–14</sup> herzustellen, verliefen völlig unbefriedigend. Offenbar infolge zu geringer thermischer Stabilität der alkylierten Dicarbonsäuren entstehen sowohl tiefsiedende als auch teerige Nebenprodukte. Letztere führen zu einem raschen Nachlassen der Kontaktaktivität, und selbst während der aktiven Phase betragen die Ausbeuten an Dinitril bestenfalls 30–40%.

Die Tabelle 1 enthält die Ausbeuten und Siedepunkte der neuen Diamine sowie die entsprechenden Daten für die Synthesestufen. Bezüglich der Darstellung im einzelnen sei auf den Abschnitt 5 verwiesen.

### 2.3 Isomerieverhältnisse

Bei der oxidativen Ringspaltung unsymmetrisch substituierter Cyclohexanole werden im allgemeinen zwei isomere Dicarbonsäuren erhalten, da die Ringöffnung sowohl zwischen den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> wie auch zwischen C<sub>1</sub> und C<sub>6</sub> erfolgt. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde in unseren beiden Fällen die Trennung erst in der Diamidstufe durchgeführt. Die Diamide wurden in die Dinitrile übergeführt und an diesen die Strukturbestimmung vorgenommen. Das nachfolgende Formelschema zeigt die aus Dihydroisophorol und 3-Methyl-5-äthylcyclohexanol zu erwartenden isomeren Dinitrile:



In der Reihe I konnten die erhaltenen Diamide vollständig zur Kristallisation gebracht und durch fraktionierte Kristallisation in ein hochschmelzendes (Smp. 182°) und ein tiefschmelzendes (Smp. 145,5°) Diamid getrennt werden. Das Ausbeuteverhältnis betrug etwa 1,3:1 zugunsten der hochschmelzenden Form.

Die Diamide wurden getrennt in die Dinitrile übergeführt, die sich im Siedepunkt nur um 3°, dagegen deutlich im Brechungsindex unterscheiden. Und zwar lieferte das hochschmelzende Diamid ein Dinitril mit  $n_D^{20} = 1,4456$  und das tiefschmelzende Diamid ein Dinitril mit  $n_D^{20} = 1,4411$ . Die strukturelle Zuordnung der beiden Dinitrile gelang auf zwei Wegen: einmal durch Verseifung zu den Säuren, deren Konfiguration bereits auf anderem Wege ermittelt worden ist<sup>15</sup>, und zum anderen durch Kern-

<sup>12</sup> US. Pat. 2200 734 DuPont (1940), Erf.: H. R. ARNOLD und W. A. LAZIER.

<sup>13</sup> DRP 857 048 BASF (1941), Erf.: H. DIERICHS.

<sup>14</sup> DBP 1 059 433 Toyo Koatsu Ind. (1954), Erf.: I. MIWA, K. UENO und T. FUJIMURA.

<sup>15</sup> G. SLOMP *et al.*, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 514.

resonanzspektroskopie. Bei der Verseifung lieferte das Dinitril mit  $n_D^{20} = 1,4411$  die bei  $101^\circ$  schmelzende 2,2,4-Trimethyladipinsäure und das Dinitril mit  $n_D^{20} = 1,4456$  die bei  $70^\circ$  schmelzende 2,4,4-Trimethyladipinsäure. Hier nach konnten auch die Diamide strukturell zugeordnet werden, wobei überraschenderweise das hochschmelzende Diamid die gleiche Methylgruppenanordnung besitzt wie die tiefschmelzende Säure, also die 2,4,4-Konfiguration. Da dieses Diamid in höherer Ausbeute anfällt als das 2,2,4-Isomere, kann gefolgert werden, daß die oxidative Ringspaltung durch die Nachbarschaft der geminalen Dimethylgruppe leicht behindert wird.

Die Kernresonanzmessungen an den Dinitrilen dienten weniger der nochmaligen Bestätigung der Isomerieverhältnisse in der Reihe I als vielmehr der Vorbereitung zur Strukturaufklärung in der Reihe II. Hier sind die zugehörigen Methyl-äthyladipinsäuren unbekannt, und demzufolge ist eine strukturelle Zuordnung der Nitrile durch Verseifung unmöglich.

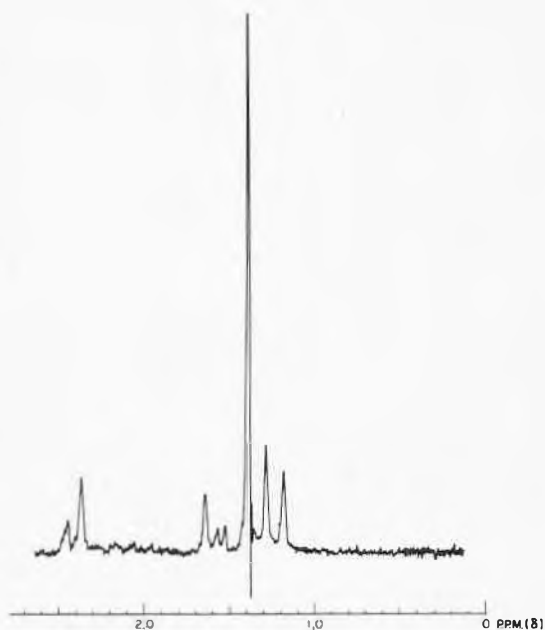


Abb. 1. NMR-Spektrum von 2,2,4-Trimethyladiponitril (Varian 60 MC)

Abbildungen 1 und 2 zeigen die Kernresonanzspektren der beiden isomeren Trimethyladiponitrile, deren Hauptsignale ohne Schwierigkeit den betreffenden Protonengruppierungen zugeordnet werden konnten. Von besonderer Bedeutung sind die Signale der sekundären Methylgruppe, da diese auch in den isomeren Methyl-äthyladiponitrilen auftritt. Beim 2,4,4-Trimethyladiponitril steht die sekundäre Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Nitrilgruppe (Dublett bei 1,38 p.p.m.) und weist demzufolge die größere paramagnetische Verschiebung auf als beim 2,2,4-Isomeren, wo die Methylgruppe in  $\beta$ -Position nur bis 1,22 p.p.m. verschoben ist. Das Umgekehrte ist der Fall bei der geminalen Dimethylgruppe, deren Signal im

2,2,4-Isomeren (1,36 p.p.m.) stärker verschoben ist als im 2,4,4-Isomeren (1,15 p.p.m.).

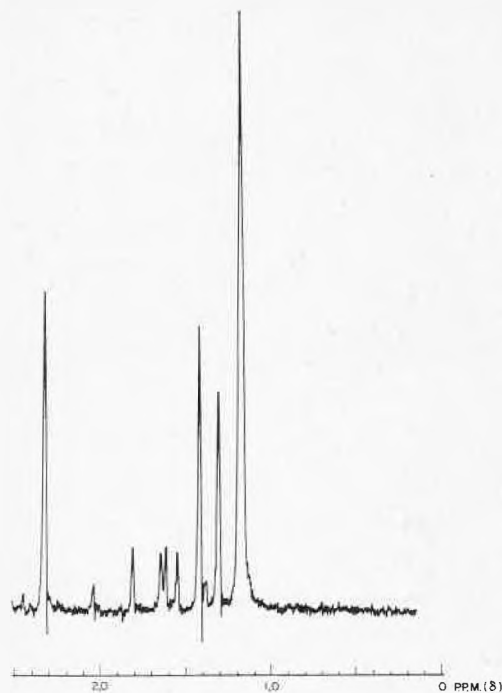


Abb. 2. NMR-Spektrum von 2,4,4-Trimethyladiponitril (Varian 60 MC)

Bei der Strukturaufklärung in der Reihe II waren von vornherein größere Schwierigkeiten zu erwarten als in der Reihe I, da infolge Diastereomerie insgesamt 4 Isomere zu erwarten waren. Es konnten allerdings bis jetzt nur zwei Diamide vom Smp.  $124^\circ$  und  $165^\circ$  isoliert werden. Die Gesamtausbeute an kristallisierbaren Diamiden betrug nur 40–50%, der Rest blieb ölig. Da der Rest aber die Elementarzusammensetzung des Methyl-äthyladipamids zeigte, liegen hier vermutlich weitere Isomere verborgen.

Das Diamid vom Smp.  $124^\circ$  wurde stets in höherer Ausbeute erhalten als das hochschmelzende Diamid, so daß aus Analogiegründen zur Reihe I vermutet wurde, daß es sich dabei um das 2-Methyl-4-äthyladipamid handeln könnte. Im NMR-Spektrum (Abb. 3) des daraus hergestellten Dinitrils erscheint auch tatsächlich das Dublett der sekundären  $\alpha$ -Methylgruppe bei 1,35 p.p.m. mit der Kopplungskonstanten von 7 Hz, also genau wie beim 2,4,4-Trimethyladiponitril, doch ergibt sich ein beträchtliches Defizit beim Integral dieser Signale.

Jeder Deutung entzogen sich bis jetzt die Signale zwischen 1,0 und 1,3 p.p.m. Man kann in dieser Gruppe ein weiteres Methylgruppen-Dublett in  $\beta$ -Stellung bei 1,12 p.p.m. annehmen, was bedeuten würde, daß in dem bei  $124^\circ$  schmelzenden Diamid eine Mischung von 2-Methyl-4-äthyl- und 2-Äthyl-4-methyladipamid vorliegen würde. Wenig verträglich mit einer solchen Annahme stehen die außergewöhnlichen Trennungs- und Reinigungs-

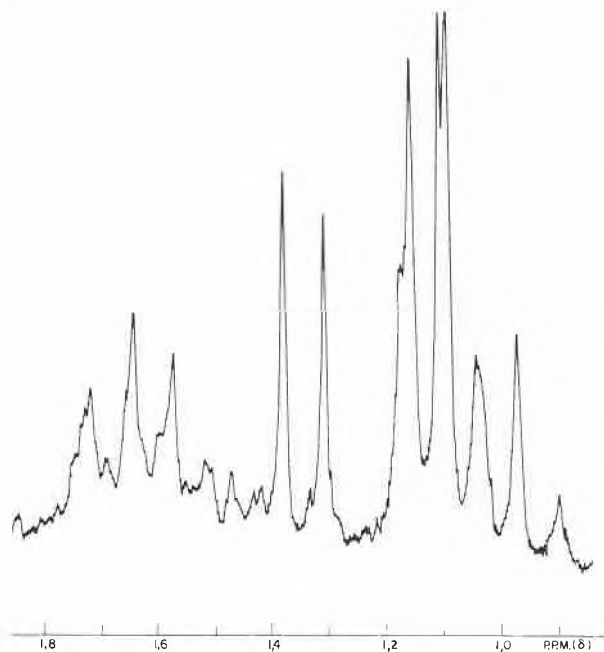


Abb. 3. NMR-Spektrum von Methyl-Äthyladiponitril, hergestellt aus dem bei 124° schmelzenden Diamid (Varian 100 MC)

operationen, die für die vermessenen Proben angewandt wurden. So wurde das bei 124° schmelzende Diamid mehrfach umkristallisiert, bis es dünnschichtchromatographisch aus Butanol-Wasser als Laufmittel einen einheitlichen Fleck zeigte, und das hieraus hergestellte Dinitril wurde über eine 100-m-Kapillarkolonne als gaschromatographisch einheitliche Fraktion abgetrennt.

Die strukturelle Zuordnung der beiden Diamide bleibt somit eine offene Frage.

der Grenzflächenkondensation<sup>16</sup> benutzt. MORGAN und KWOLEK<sup>17</sup> hatten bereits festgestellt, daß diese Methode, auf aromatische Säurechloride, z. B. Terephthaloylchlorid und Hexamethyldiamin, angewendet, selbst unter optimalen Reaktionsbedingungen nur Polymere begrenzten Molekulargewichts ( $[\eta] < 1$ ) liefert. Wir stellen fest, daß bei der Kondensation von Terephthaloylchlorid mit verzweigten Diaminen die Schwierigkeit, hohe  $[\eta]$ -Werte zu erzielen, noch erheblich größer ist.

Die systematische Untersuchung des Einflusses sämtlicher Reaktionsvariablen auf das Endmolekulargewicht bestätigte zunächst die dominierende Bedeutung der Konzentration der Reaktionspartner. Mittlere bis hohe Molekulargewichte wurden nur mit sehr verdünnten Lösungen der Ausgangsstoffe erzielt.

Als nächstwichtige Faktoren erwiesen sich die Art und Menge des Säureakzeptors sowie das als organische Phase verwendete Lösungsmittel. Alle übrigen Parameter, wie z. B. die Reaktionszeit und -temperatur, die Rührgeschwindigkeit und die genaue Einhaltung der Äquivalenz zwischen Diamin und Säurechlorid, waren von untergeordneter Bedeutung für das Endmolekulargewicht der Polymeren.

Die Vorversuche führten zu den im experimentellen Teil angegebenen Standardbedingungen, unter denen alle Grenzflächenkondensate hergestellt wurden.

Die Tabelle 2 enthält die an den getrockneten Polymeren gemessenen Daten. Die Grundviskosität  $[\eta]$  wurde durch graphische Extrapolation der in 95-prozentiger Schwefelsäure gemessenen  $\eta_{\text{spec}}/c$ -Werte für  $C \rightarrow 0$  bestimmt. Alle in Tabelle 2 aufgeführten Polyamide sind in konz. Schwefelsäure sehr gut löslich und erleiden bei

Tabelle 2. Terephthalsäurepolyamide aus verzweigten Diaminen

Nr.	Diamin	Polyamid (Kurzbezeichnung)	$[\eta]$	Smp.	Ordnungszustand
1	3-Äthylhexamethylen-	3-Ä-6/T	0,68	180°	amorph
2	3-Isopropylhexamethylen-	3-IP-6/T	0,79	217°	amorph
3	2-Äthyl-4-methylhexamethylen-	2-Ä-4-M-6/T	0,80	200°	amorph
4	2-Methyl-4-äthylhexamethylen-	2-M-4-Ä-6/T	0,91	200°	amorph
5	Isomerenmischung 3 + 4 (1:1)	2,4-M-Ä-6/T	0,75	195°	amorph
6	2,2,4-Trimethylhexamethylen-	2,2,4-M <sub>3</sub> -6/T	0,86	227°	amorph
7	2,4,4-Trimethylhexamethylen-	2,4,4-M <sub>3</sub> -6/T	0,82	227°	amorph
8	Isomerenmischung 6 + 7 (1:1)	2,4-M <sub>3</sub> -6/T	0,90	220°	amorph
9	3-Methylhexamethylen-	3-M-6/T	0,89	259°	kristallin
10	2-Methylhexamethylen-	2-M-6/T	0,88	298°	kristallin
11	2,5-Dimethylhexamethylen-	2,5-M <sub>2</sub> -6/T	0,73	285°	kristallin
12	Hexamethylen-	6/T	1,20	350°	kristallin

### 3. Polykondensation mit Terephthalsäure

#### 3.1 Grenzflächenkondensation

Um eine erste orientierende Information über die Eigenschaften der neuen Terephthalsäurepolyamide von verzweigten Diaminen zu erhalten, wurde die Methode

Raumtemperatur während tagelangen Stehens keinen Abbau.

<sup>16</sup> E. L. WITTBECKER und P. W. MORGAN, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 289.

<sup>17</sup> P. W. MORGAN und S. L. KWOLEK, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 313.

Überraschenderweise erwiesen sich alle Polyamide der Tabelle 2 als amorph. Sie zeigen deshalb nicht den scharfen Schmelzpunkt der partiell kristallinen Polyamide (Nylon 6, 6/6 und 11), sondern einen breiten Erweichungsbereich. Für vergleichende Zwecke als gut reproduzierbar ( $\pm 2^\circ$ ) erwies sich nur die Bestimmung des oberen Endes des Schmelzvorgangs, d. h. desjenigen Punktes, bei dem das opake Polymerpulver die ersten klar durchsichtigen Tröpfchen bildet. Der Erweichungsvorgang beginnt schon  $10\text{--}20^\circ$  unterhalb dieses Punktes.

Zu Vergleichszwecken wurden in die Tabelle 2 noch einige der bereits bekannten Terephthalsäurepolyamide<sup>3</sup> aufgenommen, die an der C-Kette des Hexamethylen-diamins keine oder nur eine oder zwei Methylgruppen tragen.

Die gestrichelte Linie in Tabelle 2 trennt die aufgeführten Polyamide deutlich in zwei Gruppen, nämlich eine über  $250^\circ$  schmelzende Serie von kristalliner Struktur und eine unterhalb  $230^\circ$  schmelzende Gruppe mit amorphem Charakter.

Innerhalb der kristallinen Gruppe findet sich eine ausgesprochen starke Strukturabhängigkeit des Schmelzpunktes. So erniedrigt beispielsweise die Einführung einer Methylgruppe in 3-Stellung (Nr. 9 und 12) den Schmelzpunkt um nahezu  $100^\circ$ . Die bloße Verschiebung der Methylgruppe von 3- in 2-Stellung (Nr. 9 und 10) hebt den Schmelzpunkt wieder um  $40^\circ$  an.

Demgegenüber sind die strukturbedingten Schmelzpunktänderungen in der amorphen Gruppe gering. Bemerkenswert in dieser Reihe erscheint das Wiederanstiegen des Schmelzpunktes beim Übergang von der 3-Äthyl- zur 3-Isopropylsubstitution (Nr. 1 und 2), nachdem er vom 3-methylierten zum 3-äthylierten Polyamid (Nr. 1 und 9) um  $80^\circ$  gefallen war. Auch der Vergleich eines monomethylierten Polyamides mit einem dimethylierten Produkt (Nr. 9 und 11) zeigt, daß trotz hö-

heren Substitutionsgrades ein Schmelzpunktanstieg beobachtet werden kann. Die in erster Näherung wohl richtige Regel, daß ein höherer Verzweigungsgrad bei Linearpolymeren den Schmelzpunkt erniedrigt, ist also nicht ohne Ausnahmen.

Erstaunlich ist die Kongruenz der beiden Isomerenpaare 3 und 4 sowie 6 und 7. Auch die 50/50prozentigen Mischpolyamide (5, 8) zeigen nur eine geringfügige Depression des Schmelzpunktes und die gleiche Feuchtigkeitsaufnahme wie die Homopolyamide.

Das Schmelzverhalten wurde am Isomerenpaar 6 und 7 in einer vollständigen Mischreihe unter Einbezug des Erweichungspunktes (Sintern) untersucht. Abb. 4 zeigt einerseits das nur schwach ausgeprägte Eutektikum des Schmelzpunktes, andererseits aber auch den deutlich verbreiterten Erweichungsbereich der Mischpolyamide.

### 3.2 Blockkondensation

Die an Grenzflächencondensaten beobachteten Eigenschaften gaben Veranlassung, weitere physikalische und chemische Daten an diesen amorphen Terephthalsäurepolyamiden zu studieren. Die hierfür benötigten Polymermengen lassen sich nur schlecht auf dem Wege über die Grenzflächenkondensation herstellen. Besser geeignet ist hierfür die Blockkondensation, bei der das Polyamid unmittelbar als spritzfähiges Granulat anfällt.

Wir wählten für diese Untersuchungen das Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T\* (Nr. 8 in Tabelle 2), wobei für die Wahl neben den Eigenschaften des Polymeren auch der Preis und die Liefermöglichkeit für Isophoron als Ausgangsmaterial für die Diaminsynthese bestimmend waren.

Bei der Blockkondensation von Polyamiden des Diamin/Dicarbonsäure-Typs geht man im allgemeinen von den aus diesen beiden Komponenten gebildeten Salzen aus. Mit dieser Zwischenstufe erreicht man einmal eine weitere Eliminierung von Verunreinigungen und zum anderen eine genaue Äquivalenz von Diamin und Dicarbonsäure. Diese bei der Herstellung von Nylon 6/6 so bewährte Methode versagte beim Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T, und zwar aus zwei Gründen: Erstens wurde keine Verringerung der dem Diamin anhaftenden Verunreinigungen bei der Bildung und Umkristallisation des Terephthalats aus verschiedensten Lösungsmitteln beobachtet, und zweitens kommt man bei genau äquivalenter Einstellung des Diamin/Dicarbonsäure-Verhältnisses nicht zu hohen Polymerisationsgraden. Letzteres hat seine Ursache in einer Zyklisierungstendenz des Trimethylhexamethylen-diamins (TMD) zu Trimethylhexamethylenimin (TMI), das mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Die Folge davon ist ein Defizit an Diamin, und man erhält ein mit Carboxylgruppen blockiertes Polyamid niederen Molekulargewichts.

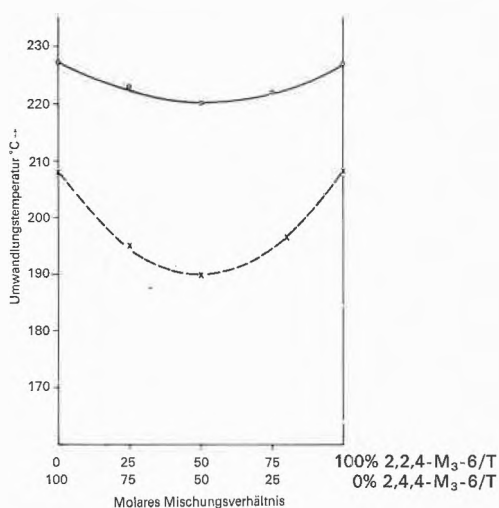


Abb. 4 Schmelzpunkte (○—○) und Erweichungspunkte (×---×) von Mischpolycondensaten der Polyamide 2,2,4- $M_3$ -6/T und 2,4,4- $M_3$ -6/T

\* Dieses Polyamid befindet sich unter dem Namen Trogamid T® in technischer Versuchsproduktion bei der Firma Dynamit Nobel AG, Troisdorf.

Die relative Zyklisierungstendenz von TMD und Hexamethyldiamin wurde an einem Terephthalsäure-Kopolyamid enthaltend 70 Mol-% TMD und 30 Mol-% Hexamethyldiamin quantitativ untersucht. Die aufgefundenen und gaschromatographisch getrennten Iminen standen im Mol-Verhältnis 10 TMI : 1 Hexamethylenimin, woraus eine um den Faktor 4,3 höhere Zyklisierungstendenz beim TMD gegenüber dem Hexamethyldiamin resultiert.

Interessanterweise wurde die Zyklisierung des TMD nur in Anwesenheit von Säuren beobachtet. Erhitzt man reines TMD auf die bei der Polykondensation üblichen Temperaturen (240–260°), so tritt keine Iminbildung ein.

Bei der Polykondensation von TMD mit Terephthalsäure betragen die Diaminverluste in Form von verflüchtigtem Imin je nach den Polykondensationsbedingungen zwischen 0,8 und 1,5 Mol-%. Bei konstant gehaltenem oder programmiertem Polykondensationsverlauf schwanken die Diaminverluste nur wenig und können durch einen entsprechenden, zu Anfang zugegebenen Überschuß kompensiert werden. Auf diese Weise konnten hochpolymere 2,4-M<sub>3</sub>-6/T-Polyamide mit  $[\eta]$ -Werten zwischen 1 und 2 gut reproduzierbar direkt aus dem Diamin und der Säure hergestellt werden, vorausgesetzt, daß beide Ausgangsmaterialien einen Reinheitsgrad von  $\geq 99,8\%$  aufwiesen. Da auch diese Polykondensation dem bekannten Gleichgewicht  $\text{Monomer} \rightleftharpoons \text{Polymer} + \text{H}_2\text{O}$  unterliegt, muß am Ende des Prozesses für eine weitgehende Entfernung des Reaktionswassers gesorgt werden, was durch Rühren oder Evakuieren geschehen kann.

Für die Herstellung von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T im kg-Maßstab wird im experimentellen Teil ein Beispiel gegeben.

#### 4. Eigenschaften des Polyamides 2,4-M<sub>3</sub>-6/T

##### 4.1 Viskosimetrie in Lösung und Molekulargewichtsbestimmung

Als Relativmethode zur Kennzeichnung des Polymerisationsgrades von 2,4-M<sub>3</sub>-6/T-Polyamiden eignet sich am besten die Bestimmung der Lösungsviskosität. Terephthalsäurepolyamide von stark verzweigten Hexamethyldiaminen lösen sich nicht nur in den bekannten Polyamidlösungsmitteln, wie z. B. Phenol, Kresol, konz. Schwefelsäure und Ameisensäure, sondern darüber hinaus auch in einer 80/20-Vol.-%-Mischung von Chloroform/Methanol. Grundsätzlich können alle diese Lösungsmittel zur Viskosimetrie benutzt werden. Wir wählten konz. Schwefelsäure, da über dieses Lösungsmittel reichlich Vergleichsmaterial zu den semikristallinen Polyamiden vorliegt.

Mehr noch als bei den technischen Polyamiden (Nylon 6, Nylon 6/6) muß beim Viskosimetrieren von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T auf die Konzentration der Schwefelsäure geachtet werden. Wie Abb. 5 zeigt, findet sich bei diesem Polyamid eine weit ausgeprägtere Abhängigkeit der

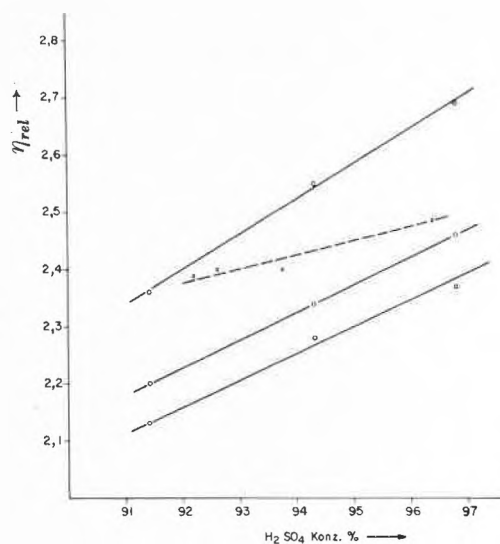


Abb. 5. Abhängigkeit der relativen Viskosität ( $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$ ) des Polyamides 2,4-M<sub>3</sub>-6/T von der Konzentration der Schwefelsäure. Zum Vergleich Nylon 6  $\times$ --- $\times$  nach W. N. DAWYDOFF<sup>40</sup>

$\eta_{rel}$ -Werte von der Konzentration der Schwefelsäure als beispielsweise bei Nylon 6. Besonders bei Proben mit sehr hohem Molekulargewicht können Abweichungen von  $\pm 1\%$  in der Schwefelsäurekonzentration Fehler von 0,06 Einheiten der relativen Viskosität verursachen.

An fünf unstabilierten, im Block kondensierten 2,4-M<sub>3</sub>-6/T-Polymeren (P<sub>1</sub> bis P<sub>5</sub>), die keinerlei Nachbehandlung wie Extraktion oder Fraktionierung unterworfen worden waren, wurde das Viskositäts-Konzentrationsverhalten im Bereich bis  $c = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$  untersucht (Abb. 6). Das Diagramm zeigt das gewohnte Bild von Geraden, die mit steigendem Molekulargewicht gegen die Abszisse stärker geneigt sind und die bei der Extrapolation gegen  $c = 0$  die Grundviskosität  $[\eta]$  als Ordinatenabschnitte liefern.

Es wurde nun untersucht, ob sich  $[\eta]$  aus einer einzigen Viskositätsmessung errechnen läßt, wofür bekanntlich zahlreiche Gleichungen vorgeschlagen wurden, die alle auf den Bakerschen Ansatz (1) zurückgehen, und worin  $K$  eine

$$(1) \quad \eta_{rel} = (1 + a \cdot c_v)^K$$

$$(2) \quad [\eta] = \frac{\eta_{spec}/c}{1 + K \cdot \eta_{spec}}$$

von der Art des Polymeren und vom Lösungsmittel abhängige Materialkonstante darstellt. Wir wählten zu diesem Zweck die Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE (2) und prüften die Konstanz von  $K$  an Hand der graphisch ermittelten  $[\eta]$ -Werte und der 20 Viskositätsmeßpunkte, die die Grundlage von Abb. 6 bilden.

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei die errechneten  $K$ -Werte sowohl vertikal (für jede Polymerprobe) als auch horizontal (für jede Konzentration) gemittelt wurden. Diese  $K$ -Werte zeigen eindeutig eine fallende Tendenz mit steigendem Molekular-

Tabelle 3.  $K$ -Werte errechnet aus der Gleichung von SCHULZ-BLASCHKE  
(Proben  $P_1$  bis  $P_5$  des Polyamides 2,4- $M_3$ -6/T viskosimetriert in 96,8-prozentiger  $H_2SO_4$  bei 20°)

C	$P_1 [\eta] = 0,82$			$P_2 [\eta] = 0,94$			$P_3 [\eta] = 1,09$			$P_4 [\eta] = 1,22$			$P_5 [\eta] = 1,25$			$\bar{K}$
	$\eta_{rel}$	$\eta_{spec}/c$	$K$	$\eta_{rel}$	$\eta_{spec}/c$	$K$	$\eta_{rel}$	$\eta_{spec}/c$	$K$	$\eta_{rel}$	$\eta_{spec}/c$	$K$	$\eta_{rel}$	$\eta_{spec}/c$	$K$	
1	2,01	1,01	0,228	2,19	1,19	0,223	2,45	1,45	0,227	2,61	1,61	0,201	2,65	1,65	0,194	0,215
0,75	1,72	0,96	0,238	1,85	1,13	0,219	2,02	1,36	0,243	2,13	1,51	0,211	2,16	1,55	0,206	0,223
0,5	1,46	0,92	0,266	1,54	1,07	0,258	1,63	1,27	0,260	1,72	1,42	0,233	1,71	1,43	0,201	0,244
0,25	1,22	0,87	0,255	1,25	1,00	0,255	1,30	1,18	0,280	1,33	1,32	0,262	1,34	1,36	0,248	0,260
	$\bar{K} = 0,247$			$\bar{K} = 0,239$			$\bar{K} = 0,252$			$\bar{K} = 0,227$			$\bar{K} = 0,212$			

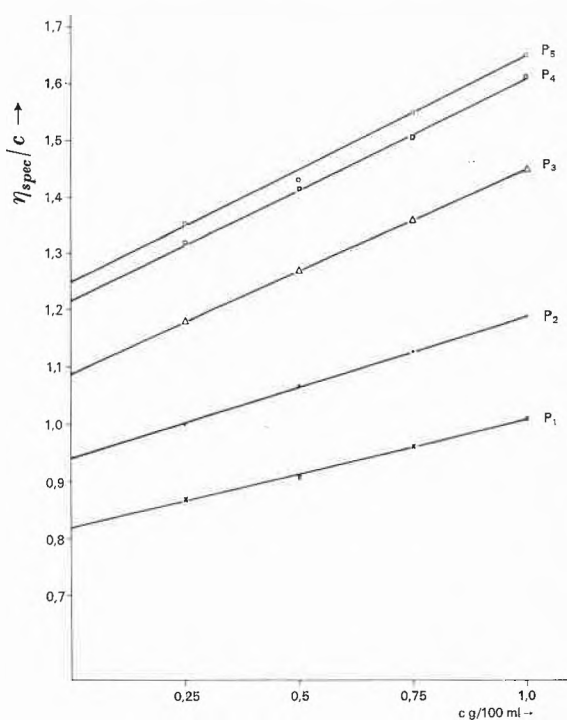


Abb. 6. Viskositäts-Konzentrationskurven von 5 Proben Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T mit verschiedenem Polymerisationsgrad (vgl. hierzu Tabelle 3)

gewicht der Proben und mit zunehmender Konzentration.

Auf den engen Gültigkeitsbereich der Gleichung von SCHULZ und BLASCHKE oder von anderen aus dem Bakerschen Ansatz abgeleiteten Formeln ist schon verschiedentlich hingewiesen worden<sup>18</sup>.

Beschränkt man sich aber im Falle des Polyamides 2,4- $M_3$ -6/T auf den in der Tabelle 3 markierten linken Meßbereich, so kann  $[\eta]$  nach Gl. (2) mit  $K = 0,25$  aus einer einzigen Viskositätsmessung mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 10\%$  berechnet werden.

Der nächste Schritt hätte darin bestehen sollen, die Grundviskositäten  $[\eta]$  der Proben  $P_1$  bis  $P_5$  mit den Zahlenmitteln des Molekulargewichts  $M_n$  in Beziehung

zu setzen. Dank der guten Löslichkeit des Polyamides in Chloroform/Methanol schienen beste Voraussetzungen für die Bestimmung von  $M_n$  durch Endgruppentitration und Dampfdruck-Osmometrie gegeben. Beide Methoden versagten jedoch ihren Dienst. Die Endgruppentitrationen lieferten Hinweise, daß neben titrierbaren  $NH_2$ - und  $COOH$ -Gruppen auch noch modifizierte Endgruppen vorliegen, die durch Titration nicht erfaßt werden, während die Dampfdruck-Osmometrie versagte, weil zumindest bei den höhermolekularen Proben  $P_2$  bis  $P_5$  Molekülassoziationen auftreten, wodurch zu hohe  $M_n$ -Werte vorgetäuscht werden. Es wird deshalb auf eine Wiedergabe der Meßwerte verzichtet, doch kann soviel gesagt werden, daß die Proben  $P_1$  bis  $P_5$  im Molekulargewichtsbereich ( $M_n$ ) zwischen 8000 und 25000 liegen, also in der gleichen Größenordnung wie die bekannten technischen Polyamide entsprechender Grundviskositäten.

#### 4.2 Schmelzviskosität

Bei der Herstellung von 2,4- $M_3$ -6/T-Polyamiden nach dem Schmelzverfahren im Autoklaven war bereits festgestellt worden, daß die Polymeren schon im niederen Molekulargewichtsbereich ( $< 20000$ ) eine für Polyamide ungewöhnlich hohe Schmelzviskosität besitzen. Zur quantitativen Messung der Schmelzviskosität wurde eine relativ niedermolekulare Probe ( $\eta_{rel} = 2,24$ ,  $[\eta] = 0,97$ ) eingesetzt, deren  $M_n$ -Wert keinesfalls über 20000 liegen dürfte. Sie wurde bei zwei Temperaturen (225° und 250°) und bei verschiedenen Schergefällen bis 1000  $sec^{-1}$  gemessen. Im Bereich niederer Schergeschwindigkeiten gelangte ein Cone-Plate-Viskosimeter und bei hohen Schergeschwindigkeiten ein Kapillarextrusions-Viskosimeter zum Einsatz. Die erhaltenen Fließkurven zeigten gute Kontinuität im Übergangsbereich beider Instrumente. Alle Messungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre an sorgfältig getrocknetem Polymer ( $H_2O < 0,1\%$ ) durchgeführt. Beides ist Voraussetzung für eine hinreichende Konstanz der Schmelzviskosität innerhalb der Meßdauer.

In der Abb. 7 ist die scheinbare Viskosität  $\eta^*$  des Polymeren bei 225° und 250° gegen das Schergefälle

<sup>18</sup> H. FRIND und W. SCHRAMEK, *Makromol. Chem.* 17 (1955) 1.



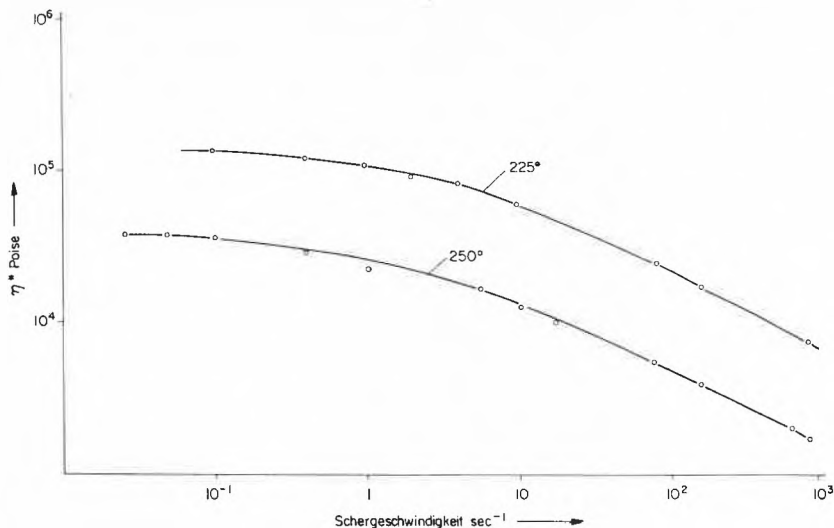


Abb. 7. Scheinbare Schmelzviskosität einer Probe Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T ( $[\eta] = 0,97$ ) als Funktion der Schergeschwindigkeit

aufgetragen. Man erkennt die ausgeprägte Strukturviskosität, die bereits bei niedrigeren Schergeschwindigkeiten einsetzt, als es sonst bei Polyamiden gefunden wird. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abb. 8 eine andere Darstellung gewählt, die auch den Temperatureinfluß auf die scheinbare Viskosität deutlicher zum

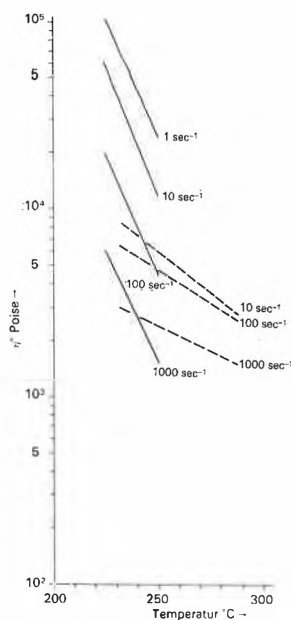


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Schmelzviskosität von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T bei verschiedenen Schergefällen. Zum Vergleich Nylon 6 ----- nach E. C. BERNHARDT<sup>19</sup>

Ausdruck bringt. Zum Vergleich wurden außerdem Literaturwerte<sup>19</sup> von Nylon 6 ( $\eta_{rel} = 2,8$ ) eingetragen. Leider standen Meßwerte an Nylon 6 mit einer näher bei 2,24 liegenden relativen Viskosität nicht zur Ver-

fügung. In diesem Falle wäre der Unterschied zwischen den Fließkurven beider Polyamide noch krasser hervorgetreten.

Wenn auch das Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T unter den bis jetzt schmelzviskosimetrisch vermessenen Polyamiden eine Sonderstellung einnimmt, so gibt es doch durchaus technische Linearpolymere, z. B. die Polycarbonate oder Hart-PVC, die gleiche oder sogar noch höhere Schmelzviskositäten aufweisen. Am nächsten scheint das Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T im Fließverhalten dem Polycarbonat aus Bisphenol A (Makrolon, Lexan) zu stehen.

#### 4.3 Morphologie im festen Zustand

Das Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T ist normalerweise optisch leer und somit ein untaugliches Objekt für licht- oder elektronenmikroskopische Untersuchungen. Dagegen liefert dieses Polyamid Röntgenbeugungsspektren, die eine Aussage über den Ordnungszustand im molekularen Bereich gestatten.

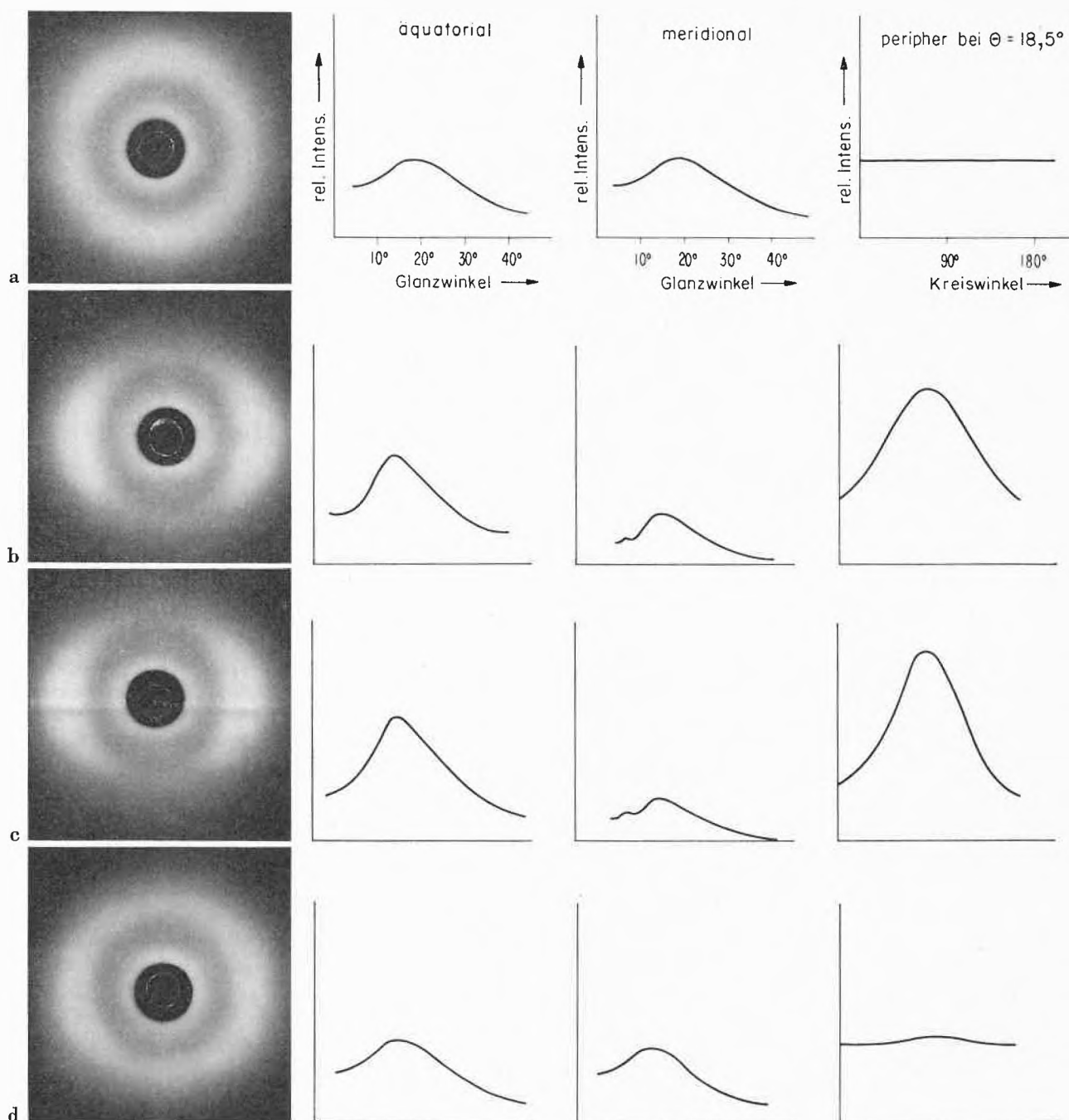
Abb. 9 zeigt die Röntgenbeugungsspektren (Faserdiagramme) von 4 Monofilproben von etwa 0,5 mm Durchmesser, die wie folgt hergestellt wurden:

- extrudiert, luftgekühlt, aufgewickelt
- extrudiert, warmverstreckt im Verhältnis 1:3,2, aufgewickelt
- Probe b) 2 Std. bei 150° unter Spannung getempert
- Probe b) 2 Std. bei 90° unter Spannung in Wasser behandelt

Nach dieser Vorbereitung waren die Proben a) bis c) unverändert klar durchsichtig, während sich die Probe d) über die ganze behandelte Fadenlänge gleichmäßig getrübt hatte.

Das gemeinsame Merkmal aller vier Faserdiagramme ist ein ungewöhnlich niedriger Ordnungszustand des Polyamides, wie er bisher nur bei Nylon 6 in der Schmelze oder bei extrem abgeschreckten Proben gefunden

<sup>19</sup> E. C. BERNHARDT, *Processing of Thermoplastic Materials*, New York 1959, S. 582.

Abb. 9. Röntgenaufnahmen von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T

wurde<sup>20, 21, 22</sup>. Dieser von HENDUS<sup>23</sup> als  $\delta$ -Phase bezeichnete amorphe Zustand weist im Röntgendiagramm von Nylon 6 einen breiten, diffusen Halo auf, dessen Streumaximum einem Bragg'schen Netzebenenabstand von  $d_1 = 4,8 \text{ \AA}$  entspricht. RYBNIKAR und BURDA<sup>20</sup> fanden noch einen weiteren, nur sehr schwach ausgeprägten

Interferenzring, der einem  $d_2$ -Wert von  $8 \text{ \AA}$  entspricht. Während  $d_1$  den mittleren Abstand der Polymerketten wiedergibt, dürfte  $d_2$  der mittleren Segmentlänge zuzuordnen sein.

Zur genauen Bestimmung der Interferenzmaxima der Proben a) bis d) wurden diese nochmals nach der Zählrohrmethode (Philips PW 10 mit Goniometer und Proportionalzähler) vermessen, und zwar sowohl radial am Äquator und Meridian als auch peripher bei verschiedenen Glanzwinkeln. Bei dieser Aufnahmetechnik erscheinen bei den verstreuten Proben b) und c) auch ganz

<sup>20</sup> F. RYBNIKAR und J. BURDA, *Faserforsch. Textiltech.* 12 (1961) 324.

<sup>21</sup> C. RUSCHER, V. GRÖBE und H. VERSÄUMER, *ibid.* 12 (1961) 214.

<sup>22</sup> A. REICHEL und A. PRIETZSCHK, *Angew. Chem.* 74 (1962) 562.

<sup>23</sup> H. HENDUS, K. SCHMIEDER, G. SCHNELL und K. A. WOLF, *Kunststoff-Handbuch*, München 1966, Bd. VI, S. 87.

schwach die  $d_2$ -Interferenzen, die auf den in Abb. 9 reproduzierten Röntgenphotos nicht, und auf dem Originalfilm nur gerade eben erkennbar sind. Die Resultate, die in Abb. 9 dargestellt sind, lassen sich folgendermaßen deuten:

1. Das extrudierte und ohne Abschreckung abgekühlte Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T befindet sich im amorphem  $\delta$ -Zustand ohne Vorzugsorientierung und mit sehr breit streuenden Netzebenenabständen von im Mittel  $d_1 = 4,9 \text{ \AA}$  und  $d_2 = 7,7 \text{ \AA}$ .
2. Beim Verstrecken (Abb. 9b) konzentrieren sich die  $d_1$ -Reflexe am Äquator, die  $d_2$ -Reflexe am Meridian, ohne daß sich dabei die Netzebenenabstände ändern. Es tritt also eine Parallelisierung der Molekülketten zur Faserachse ein, die allerdings recht unvollkommen ist.
3. Beim Tempern oberhalb  $T_C$  und unter Spannung tritt eine weitere Intensitätssteigerung des  $d_1$ -Reflexes am Äquator ein, was einer Nachorientierung gleichkommt.
4. Beim Erhitzen des verstreckten Monofil unter Spannung in Wasser von  $90^\circ$  (Abb. 9d) wird die Orientierung zurückgebildet und praktisch der Zustand der Probe a) wiederhergestellt.

Die makroskopisch sichtbare Trübung der Probe d) hat also nichts mit einem Kristallisationsvorgang zu tun. Mikroskopisch und elektronenmikroskopisch lassen sich keine sphärolithähnlichen Sekundärstrukturen erkennen. Das Elektronenmikroskopbild ist schwer zu deuten. Am ehesten lassen sich die beobachteten Texturen mit Reißbildung in submikroskopischen Bereichen erklären. In diese Richtung weisen auch Dichtemessungen, die bei der Probe d) eine Abnahme auf 1,127 von ursprünglich 1,138 (Probe b) ergaben.

Wie bei allen geradzahligem Polyamiden ist auch beim Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T der Meridianreflex  $d_2$  nur sehr schwach ausgebildet. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet das Nylon 6, das gut ausgebildete Meridianreflexe

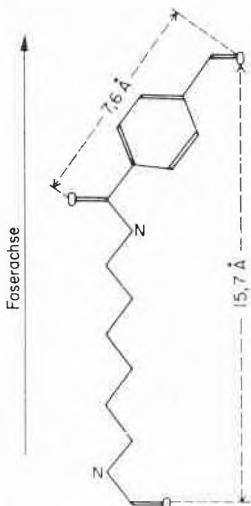


Abb. 10. Gemessene Identitätsperiode an der Grundeinheit des gestreckten Moleküls von Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T

liefert, deren Braggsche Schichtlinienabstände der halben Identitätsperiode entsprechen.

Beim Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T ergibt sich am gestreckten Molekülmodell mit den üblichen Valenzwinkeln und Atomabständen (Abb. 10) eine Identitätsperiode von  $15,7 \text{ \AA}$ . Der gefundene Netzebenenabstand von  $7,7 \text{ \AA}$  würde also recht gut mit der halben Identitätsperiode übereinstimmen. Nicht auszuschließen ist aber auch die Möglichkeit, daß der Meridianreflex von in die Faserachse gedrehten Terephthalsäuresegmenten herrührt, deren Sauerstoffatome einen Schichtlinienabstand von  $7,6 \text{ \AA}$  aufweisen. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Deutung kann vorläufig nicht getroffen werden.

Von besonderem Interesse war die Frage, ob in dem vollständig amorphem Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden oder nicht. Eine Aussage hierüber erlaubt die Untersuchung der NH-Valenzschwingung, die im ungestörten Zustand bei  $3430 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert, bei Vorliegen von Wasserstoffbindungen jedoch unter dem Einfluß der CO-Gruppe nach niedrigeren Frequenzen bis gegen  $3290 \text{ cm}^{-1}$  verschoben wird<sup>24, 25, 26</sup>.

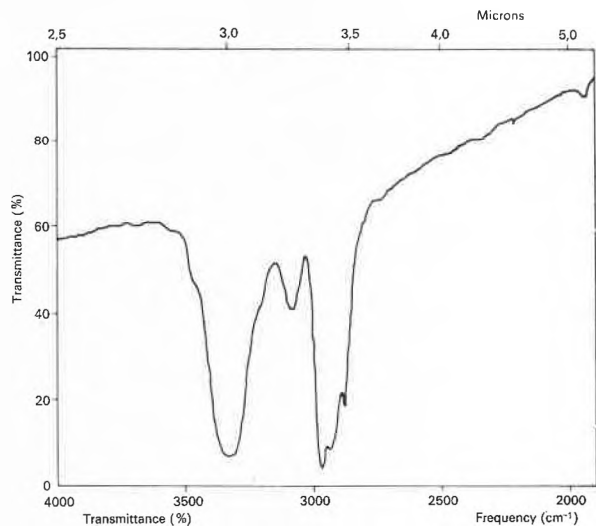


Abb. 11. Infrarot-Teilspektrum eines trockenen Filmes von Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T (Perkin-Elmer 337)

Ein aus Chloroform/Methanol gegossener, scharf getrockneter Film von Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T lieferte in einem Gitterspektrographen mit hohem Auflösungsvermögen (Perkin-Elmer 337) das in Abb. 11 wiedergegebene Teilspektrum. Die nach  $3330 \text{ cm}^{-1}$  verschobene NH-Bande und die nur schwach ausgeprägte Schulter bei  $3450 \text{ cm}^{-1}$  zeigen an, daß überraschenderweise auch bei diesem amorphem Polyamid der weitaus größte Teil der NH-Gruppen Wasserstoffbindungen mit benachbarten CO-Gruppen eingegangen ist.

<sup>24</sup> N. W. NIKITON, *Nachr. Akad. Wiss. U D S S R* 1 (1956) 92.

<sup>25</sup> D. S. TRIFAN und J. E. TERENCE, *J. Polymer Sci.* 28 (1958) 443.

<sup>26</sup> H. HENDUS, K. SCHMIEDER, G. SCHNELL und K. A. WOLF, *Festschrift Carl Wurster, BASF 1960*, S. 293.

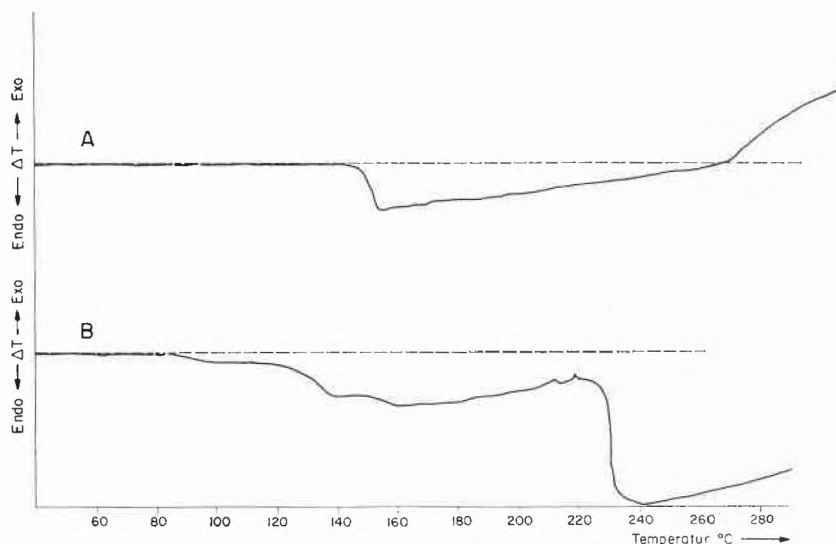


Abb. 12  
DTA-Kurven von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T;  
A trocken, B mit 1,5% H<sub>2</sub>O (Du Pont DTA 900,  
Aufheizgeschwindigkeit 20°/min)

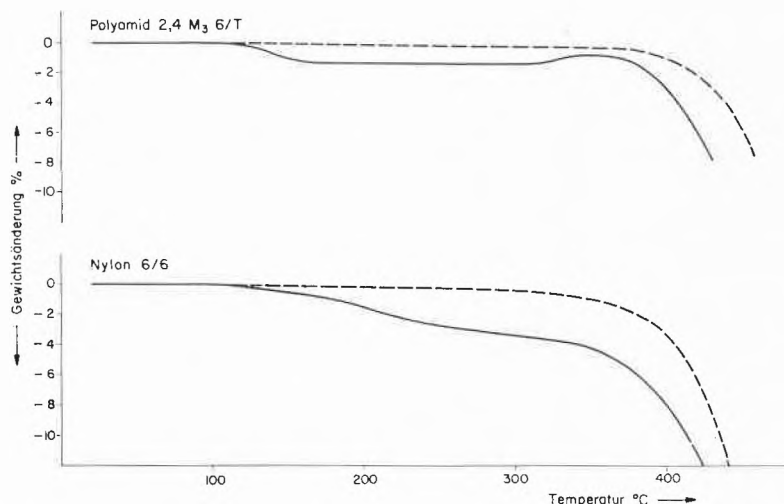


Abb. 13. TGA-Kurven von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T und Nylon 6/6 (Zytel 101), — in Luft, ---- in Stickstoff (Du Pont TGA 950, Aufheizgeschwindigkeit 20°/min)

#### 4.4 Thermoanalyse

Das Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T wurde sowohl differentialthermoanalytisch (DTA) als auch thermogravimetrisch (TGA) untersucht, wofür das Du-Pont-Gerät DTA 900 mit Zusatzgerät TGA 950 verwendet wurde. Vom fein gemahlten Polyamid ( $[\eta] = 1,25$ ) wurde eine Probe scharf getrocknet (A), die andere (B) durch Lagern an feuchter Atmosphäre auf einen Wassergehalt von genau 1,50% gebracht.

In der Abb. 12 sind die DTA-Kurven der Proben A und B bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°/min in Luft aufgetragen. Während die trockene Probe nur einen einzigen Phasenumwandlungspunkt bei  $T_G = 149^\circ$  zeigt, lieferte die feuchte Probe zusätzlich zwei endotherme Peaks, die durch Wärmeentzug bei der Verdampfung des oberflächlich gebundenen Wassers ( $\sim 100^\circ$ ) und durch Abgabe des Restwassers beim Schmelzen unter Aufschäumen (220–230°) zu erklären sind. Der Glaspunkt  $T_G$  ist bei der feuchten Probe um 21° auf 128° erniedrigt, was mit der bekannten Weichmacherwirkung

des Wassers auf Polyamide in Einklang steht. Wie auf Grund der amorphen Natur des Polyamides 2,4-M<sub>3</sub>-6/T zu erwarten war, fehlt in der DTA-Kurve der bei den partiell kristallinen Polyamiden stets vorhandene scharfe Peak beim Schmelzpunkt des kristallinen Anteils<sup>27</sup>. Dagegen zeigt die Kurve des trockenen Polyamids eine sprunghafte Wärmeentwicklung bei 270°, die in diesem hohen Temperaturgebiet nicht mehr als Phasenumwandlungspunkt, sondern nur als exotherme oxidative Zersetzung gedeutet werden kann. Diese Zersetzung findet sich auch in der TGA-Kurve (Abb. 13), allerdings erst bei  $\sim 300^\circ$ . Die leichte Gewichtszunahme deutet auf die Bildung polymerer Oxidationsprodukte, die erst bei 360° abgebaut werden. Eine dritte Diskontinuität in der TGA-Kurve findet sich schon bei 120–160°, wo unter Sauerstoffeinwirkung ein geringer Gewichtsverlust eintritt. Unter Stickstoff wird hingegen bis 380° keine Gewichtsänderung registriert.

<sup>27</sup> B. KE und A. W. Sisko, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) 99.

Zum Vergleich wurde ein rein aliphatisches Polyamid (Nylon 6/6) herangezogen, das unter Stickstoff ein ganz ähnliches TGA-Diagramm ergibt wie das Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T, unter Luftzutritt jedoch ein anderes Verhalten zeigt. Es findet sich oberhalb 100° keine Phase konstanten Gewichtes mehr, auch wird keine intermediäre Gewichtszunahme beobachtet. Es lassen sich nur zwei Oxidationsphasen erkennen, die enger zusammenliegen als beim Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T.

#### 4.5 Farbzentren

Eine große Anzahl von Polyamiden zeigt bei Scherbeanspruchung, wie z. B. Granulieren, Zerreißen oder Verstrecken, sowie unter dem Einfluß energiereicher Strahlen vorübergehende Verfärbungen nach gelben, roten oder blauen Farbtönen, die auf die Bildung freier Radikale zurückgeführt werden<sup>28, 29, 30, 31</sup>.

Die in der Weise verfärbten Polyamide liefern charakteristische ESR-Spektren sowie Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des Lichtes, die sich als Funktion der Parameter Energiezufuhr, Temperatur und Zeit verändern. An Hand systematischer Aufnahmen solcher Spektren war es möglich, sowohl die Radikalkonzentration als auch die Kinetik der Radikalbildung und -rückbildung zu messen<sup>32, 33</sup>.

Die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren wurde auch herangezogen, um die Kernfrage nach der Natur der gebildeten freien Radikale zu beantworten. Wenn auch die Spektren noch nicht in allen Einzelheiten widerspruchlos gedeutet werden können, so herrscht doch Übereinstimmung darüber, daß sowohl bei monomeren

N-substituierten Amiden<sup>34, 35</sup> als auch bei Polyamiden (GRAVES und ORMEROD, KASHIWAGI) Radikale des Typs  $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$  vorherrschen.

Das Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T färbt sich bei starker Scherbeanspruchung – am augenfälligsten bei der Kaltverstreckung von Monofilen – oder bei der Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen oder energiereichen Elektronen purpurblau bis schwarzblau. Bei Raumtemperatur – unter Luft- und Lichtabschluß – ist die Farbe tagelang beständig. Sie verschwindet rasch bei Erwärmen, bei Zutritt von Sauerstoff oder bei Bestrahlen mit UV-Licht. Das Absorptionsspektrum zeigt zwei Banden bei 370  $m\mu$  und 565  $m\mu$ , wovon die letztere für die Blaufärbung verantwortlich ist. In der Abb. 14 sind die Absorptionsspektren

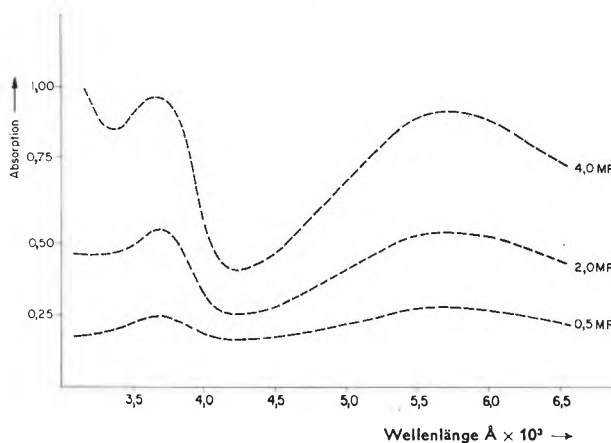


Abb. 14. Lichtabsorption eines Filmes aus Polyamid 2,4- $M_3$ -6/T in Abhängigkeit von der Strahlendosis

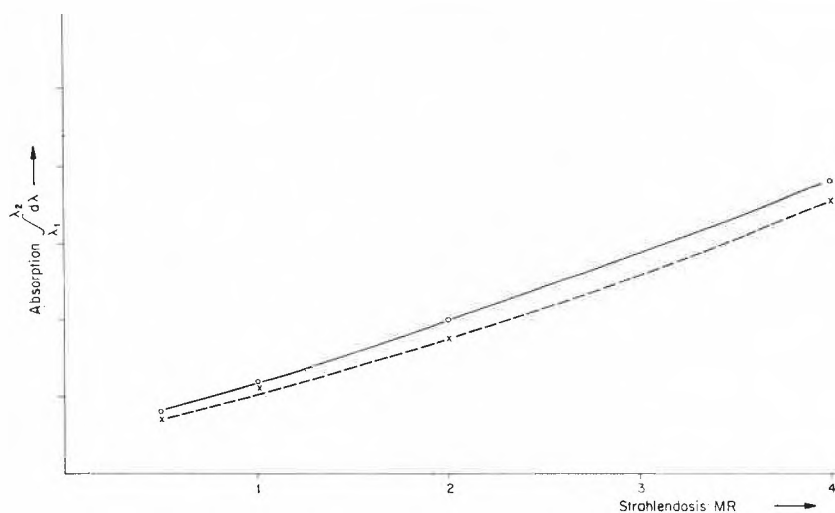


Abb. 15. Flächenintegral der Lichtabsorption bei 370  $m\mu$  (O—O) und 565  $m\mu$  (x---x) in Abhängigkeit von der Strahlendosis

- <sup>28</sup> J. ZIMMERMANN, *J. Appl. Polymer Sci.* 2 (1959) 181.  
<sup>29</sup> C. T. GRAVES und M. G. ORMEROD, *Polymer* 4 (1963) 81.  
<sup>30</sup> M. KASHIWAGI, *J. Polymer Sci. A1* (1963) 189.  
<sup>31</sup> P. MATTHIES, J. SCHLAG und E. SCHWARTZ, *Angew. Chem.* 77 (1965) 323.  
<sup>32</sup> Y. SHINOHARA und D. BALLANTINE, *J. Chem. Physics* 36 (1962) 3042.  
<sup>33</sup> V. J. KRASNANSKY, M. S. PARKER und R. E. FLORIN, *J. Physic. Chem.* 70 (1966) 40.

von drei Filmproben dargestellt, die 2 MeV-Elektronen in Dosen von 0,5, 2,0 und 4,0 Mr eingestrahlt erhielten. In Abb. 15 ist die Absorptionsfläche jeder Bande als Funktion der Strahlendosis aufgetragen, und man er-

- <sup>34</sup> E. J. BURRELL jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 574.  
<sup>35</sup> J. D. BENNETT et al., *J. Chem. Physics* 29 (1958) 249.

kennt, daß beide Banden mit annähernd gleicher Geschwindigkeit an Intensität zunehmen. Auch das Abklingen der Farbintensität geschieht für beide Banden synchron, so daß offenbar beide Banden vom selben Farbzentrum herrühren.

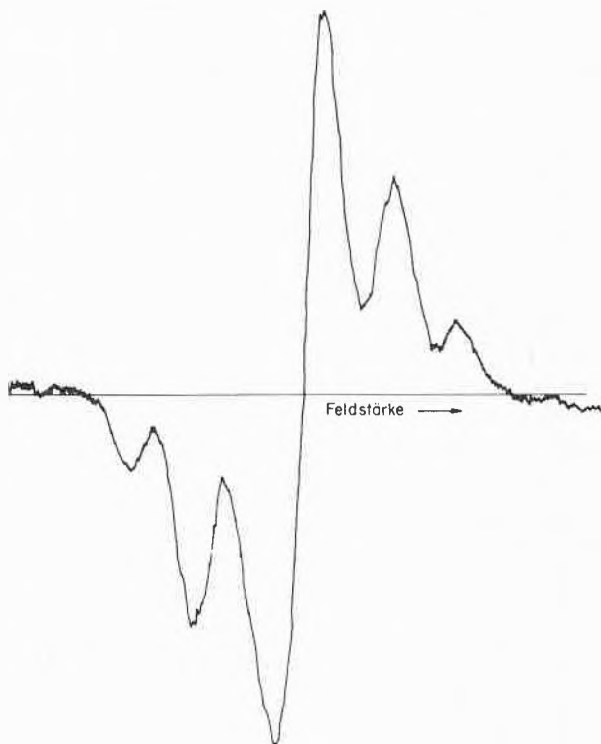


Abb. 16. ESR-Spektrum (1. Ableitung) einer orientierten Filmprobe aus Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T, bestrahlt mit 2 MeV-Elektronen (aufgenommen bei Raumtemperatur unmittelbar nach der Bestrahlung)

Das ESR-Spektrum einer blauen Probe von Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T (Abb. 16) weist in der Hauptsache fünf Linien auf, die nach GRAVES und ORMEROD als Überlagerung eines Quartetts und eines Singletts angesehen werden können. Dabei resultiert das Quartett aus der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons am  $\alpha$ -C-Atom des Diamins mit drei benachbarten H-Atomen (Abb. 17). Das Singlett wird einem hypothetischen Sauer-

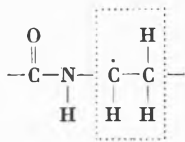


Abb. 17

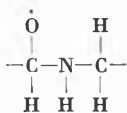


Abb. 18

stoffradikal der Carbonylgruppe entsprechend Abb. 18 zugeschrieben.

Daß auch das Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T eine relativ einfache fünflinige Hyperfeinstruktur liefert, war ein überraschender Befund, denn die so gänzlich verschiedenen Substitutionsverhältnisse an den Kohlenstoffatomen C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> bzw. C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> der Diaminkette ließen mehr als zwei Radikaltypen und kompliziertere Spinkoppelungsverhältnisse erwarten. Die Anwesenheit weiterer Radi-

kale in niedriger Konzentration kann allenfalls aus den schlecht aufgelösten Randpartien des ESR-Spektrums herausgelesen werden.

Ebenfalls in diese Richtung, und zwar auf die Existenz dreier verschiedener Radikaltypen, deuten Thermolumineszenzmessungen, die von G.E. ASHBY in einer Apparatur ausgeführt wurden, die sich für Oxylumineszenzmessungen bereits gut bewährt hat<sup>36</sup>. Erhitzt man blaues, bestrahltes Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T in einer licht- und luftdichten Kammer in einer Inertgasatmosphäre (Argon), so wird von der Probe Licht ausgestrahlt, dessen Intensität in der Größenordnung von 10<sup>-10</sup> bis 10<sup>-8</sup> Lumen liegt. Trifft das Licht die Kathode einer Verstärkerröhre, so entsteht ein Anodenstrom, der der eingestrahelten Lichtintensität proportional ist und in Form einer Kurve aufgezeichnet werden kann. Eine solche Photometerkurve von blauem, bestrahltem Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T ist in Abb. 19 dargestellt. Die drei Intensitätsmaxima bei 42, 80 und 110° lassen erkennen, daß der angeregte Molekülzustand stufenweise in den Normalzustand zurückgeführt wird, und zwar bei Temperaturen, die weit unter der Glasübergangstemperatur (T<sub>G</sub> = 149°) liegen. Oberhalb 110° ist die blaue Farbe vollkommen verschwunden.

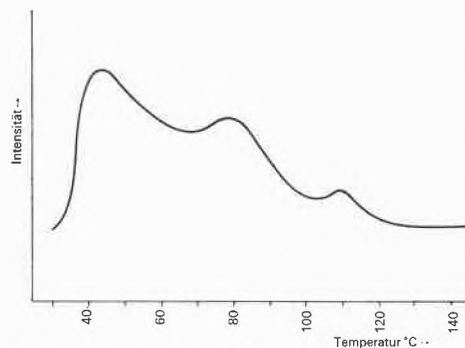


Abb. 19. Intensität des von einer bestrahlten Probe aus Polyamid 2,4-M<sub>3</sub>-6/T emittierten Thermolumineszenzlichtes in Abhängigkeit von der Temperatur (Maxima bei 42, 80 und 110°)

Es erscheint verfrüht, weitergehende Spekulationen über die Elementarvorgänge bei den drei Intensitätsmaxima anzustellen. Doch dürfte hier eine unseres Wissens erstmalig bei radikalhaltigen Polymeren angewandte Methode vorliegen, die bei weiterer Verfeinerung, wie z. B. der Messung der Wellenlängen des ausgestrahlten Lichtes, zur Charakterisierung und Lokalisierung der Radikalstellen in bestrahlten Polymeren beitragen könnte.

Die Verfasser danken der Firma Hibernia AG, Wanne-Eickel, für die Überlassung von Diaminen, den Herren Prof. Dr. H. HOPFF, Prof. Dr. H.-G. ELIAS, Dr. E. KOVATS von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich sowie Herrn Dr. G. MACKEY vom Mellon Institute für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung spezieller Messungen und für wertvolle Diskussionen.

<sup>36</sup> G. E. ASHBY, *J. Polymer Sci.* 50 (1961) 100.

## 5. Experimenteller Teil\*

(mitbearbeitet von G. ELFERS)

### 1. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch)

Ausgangsprodukt für die Herstellung der Trimethyladipinsäure war *trans*-3,5,5-Trimethylcyclohexanol (Dihydroisophorol) vom Smp. 57°. Es kann ebenso gut vom *cis*-Isomeren (Smp. 37°) oder den (meist flüssigen) Mischungen beider Isomeren ausgegangen werden.

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und geheiztem Zulauftrichter versehenen 4-Liter-4-Hals-Kolben wurden 1150 ml 60prozentiger Salpetersäure ( $d=1,37$ ) und 0,5 g Ammoniumvanadat gegeben. Im Wasserbad wurde auf 55° erwärmt und dann mit dem Zutropfen von 525 g Trimethylcyclohexanol begonnen. Durch Eiskühlung wurde die Temperatur auf 60–65° gehalten. Nach Beendigung des Zutropfens wurde die Eiskühlung durch ein Wasserbad von 60° ersetzt und im Laufe einer Stunde auf 90–95° erwärmt. Gleichzeitig wurde ein kräftiger Luftstrom zur Entfernung der nitrosen Gase durch den Kolben geleitet.

Nach Erreichen der Innentemperatur von 90–95° wurde abgekühlt und unter Eiskühlung und Rühren mit gesättigter Natronlauge bis pH 4–5 neutralisiert, wobei die grüne Farbe in Gelb umschlägt. Der größte Teil der Trimethyladipinsäure schied sich als obenauf schwimmendes Öl ab, das abgetrennt wurde. Die wässrige Schicht wurde dreimal mit Äther extrahiert und diese Lösungen mit der Hauptmenge der Säure vereinigt.

Nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl in einem Hickmann-Kolben im Hochvakuum destilliert. Es wurden 603 g (87% der Theorie) bei 165–168° (0,1 mm) siedende Trimethyladipinsäure als gelbliches Öl erhalten, aus dem bei längerem Stehen das bei 101° schmelzende 2,2,4-Isomere teilweise auskristallisierte. Da eine saubere Trennung in die beiden Isomeren an dieser Stelle nur unter großen Verlusten durchgeführt werden kann, wurde bis zur Diamidstufe mit der Mischung weitergearbeitet.

### 2. Darstellung von 3-Äthyladipinsäure

489 g 4-Äthylcyclohexanol wurden entsprechend Ziffer 1 mit Salpetersäure oxydiert. Da beim Neutralisieren mit Natronlauge keine Schichtentrennung eintrat, wurde in einem Universalextraktor während 5 Tagen mit Chloroform extrahiert. Das nach Verdampfen des Chloroforms erhaltene Rohprodukt wurde in einem Hickmann-Kolben im Hochvakuum destilliert, wobei 478 g (72% der Theorie) bei 172–173° (0,1 mm) siedende 3-Äthyladipinsäure erhalten wurden. Die zunächst ölige Säure kristallisierte beim Stehen und zeigte dann einen Smp. von 55–56° (Lit. 58–59°)<sup>37</sup>.

### 3. Darstellung von 3-Isopropyladipinsäure

652 g 4-Isopropylcyclohexanol wurden entsprechend Ziffer 1 mit Salpetersäure oxydiert. Beim Neutralisieren schied sich die 3-Isopropyladipinsäure zunächst ölig ab, kristallisierte aber wenig später. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 552 g (64% der Theorie) bei 79–80° schmelzende Säure erhalten\*\*.

\* Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

\*\* Die Säure wurde auch durch Oxidation mit Kaliumpermanganat erhalten; angegebener Smp. 81,7–82,3°<sup>38</sup>.

### 4. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladipinsäure und 2-Methyl-4-äthyladipinsäure (Isomerengemisch)

525 g 3-Methyl-5-äthylcyclohexanol (*cis-trans*-Mischung) wurden entsprechend Ziffer 1 mit 1575 g 60proz. Salpetersäure oxydiert. Da beim Neutralisieren mit Natronlauge keine Schichttrennung eintrat, wurde dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der ölige Rückstand (657 g = 94,7% der Theorie) wurde im Hochvakuum destilliert, wobei bei 175 bis 180° (0,05 mm) 514 g (entsprechend 74,2% der Theorie) übergingen. Die zähflüssige Mischung der isomeren Methyl-äthyladipinsäuren war mit keinem Mittel zur Kristallisation zu bringen.

Titration:  $C_9H_{16}O_4$ , Mol.-Gew. 188,22  
ber. n/10 NaOH 10,63 ml, gef. 10,92 ml.

### 5. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipamid

1537 g Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch) wurden in einem 10-Liter-Kolben mit 2900 ml Thionylchlorid übergossen, wobei Auflösung und Reaktion eintraten. Nach drei Stunden wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das rohe Säurechlorid unter kräftigem Rühren in 18,2 Liter konz. Ammoniak bei 0–5° eingetropft. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte waren 648 g 2,4,4-Trimethyladipamid auskristallisiert, das abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert wurde. Die Reinausbeute betrug 560 g vom Smp. 182°.

Nach dem Abfiltrieren des 2,4,4-Isomeren wurde die Ammoniaklösung zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Isoamylalkohol extrahiert. Der nach dem Abdampfen des Isoamylalkohols verbleibende kristalline Rückstand wurde mit Aceton gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Es wurden 510 g 2,2,4-Trimethyladipamid vom Smp. 145,5° erhalten. Die Gesamtausbeute an beiden Isomeren betrug 70,5% der Theorie.

Analysen:  $C_9H_{18}O_2N_2$ , Mol.-Gew. 186,25  
2,4,4-Isomeres Fp. 182°  
ber. N 15,04%, gef. 14,92%  
2,2,4-Isomeres Fp. 145,5°  
ber. N 15,04%, gef. 15,01%.

### 6. Darstellung von 3-Isopropyladipamid

97 g 3-Isopropyladipinsäure wurden entsprechend Ziffer 5 mit 300 g Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt und dieses in konz. Ammoniak bei 0–5° eingetragen. Das ausgefallene Diamid wurde abgesaugt, neutral gewaschen und aus Wasser umkristallisiert, wobei 63,4 g (entsprechend 65% der Theorie) an reinem, bei 159–160° schmelzendem 3-Isopropyladipamid erhalten wurden.

Analyse:  $C_9H_{18}O_2N_2$ , Mol.-Gew. 186,25  
ber. N 15,04%, gef. 14,98%.

### 7. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladipamid und 2-Methyl-4-äthyladipamid

In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 3-Liter-3-Hals-Kolben wurden 514 g Methyläthyladipinsäure (Isomerengemisch aus Ziffer 4) gegeben und 1640 g Thionylchlorid unter Rühren langsam zugegeben. Am Schluß wurde noch 1 Std. auf dem Wasserbad zum Rückfluß-Sieden erhitzt

<sup>37</sup> W. ZIEGENBEIN, A. SCHÄFFLER und R. KAUFHOLD, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 88 (1955) 1910.

<sup>38</sup> C. G. OVERBERGER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2542.

und dann das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Es hinterblieben 565 rohes, öliges Säurechlorid, entsprechend einer Ausbeute von 92% der Theorie.

Da sich das Säurechlorid nicht unzerstört destillieren ließ, wurde es mit 5650 ml konz. Ammoniak bei 0° zum Diamid umgesetzt. Das Diamid bzw. die isomeren Diamide sind wasserlöslich und konnten erst durch Verdampfen des Ammoniaks im Rotationsverdampfer und Extraktion des Rückstandes mit Isobutanol als zähes braunes Öl gewonnen werden (447 g = 95,7% der Theorie).

Durch Anreiben mit Dioxan konnte die ölige Diamidmischung zur teilweisen Kristallisation gebracht werden. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Aceton vom anhaftenden Öl befreit. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Chloroform wurde ein isomeres Diamid vom Smp. 122–124° erhalten.

Aus den Acetonextrakten kristallisierte bei langsamem Verdunsten ein weiteres Isomeres vom Smp. 164–165° (aus Wasser).

Von der Gesamtmenge Diamid konnten etwa 40–50% zur Kristallisation gebracht werden, der Rest blieb ölig. Die Elementaranalyse des Öles zeigte jedoch, daß es sich dabei um eine fast reine Diamidmischung handelt.

Eine sterische Zuordnung der beiden kristallinen Diamide war nicht möglich (siehe allgemeiner Teil).

Analysen:  $C_8H_{18}O_2N_2$ , Mol.-Gew. 186,25, ber. N 15,04%  
gef. Isomeres vom Smp. 124° N 15,12%  
gef. Isomeres vom Smp. 165° N 14,94%

### 8. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladiponitril

a) aus den Diamiden

In einem 2-Liter-2-Hals-Kolben, der mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehen war, wurden 432 g 2,4,4-Trimethyladipamid (Smp. 182°) mit 696 ml Benzol übergossen und unter Rückflußkochen im Ölbad 427 ml Phosphoroxchlorid zuge tropft. Nach etwa 30 min war das Diamid in Lösung gegangen. Nach vierstündigem Kochen wurden Benzol und überschüssiges Phosphoroxchlorid abdestilliert und der Rückstand nach dem Abkühlen auf eine Mischung von 1 kg Eis und 1 Liter 50proz. Natronlauge gegossen. Das ausgeschiedene Nitril wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers im Hochvakuum über eine Raschig-Kolonne fraktioniert. Es wurden 265 g (entsprechend 76% der Theorie) bei 98° (0,07 mm) siedendes 2,4,4-Trimethyladiponitril ( $n_D^{20} = 1,4456$ ) erhalten.

In der gleichen Weise wurden 394 g 2,2,4-Trimethyladipamid in 275 g (87% der Theorie) bei 95° (0,07 mm) siedendes 2,2,4-Trimethyladiponitril übergeführt ( $n_D^{20} = 1,4411$ ).

Die Verseifung dieses Nitrils mit konz. Salzsäure unter Druck ergibt 2,2,4-Trimethyladipinsäure vom Smp. 101°.

Analysen:  $C_9H_{14}N_2$ , Mol.-Gew. 150,22, ber. N 18,65%  
2,2,4-Isomeres, gef. N 18,44%  
2,4,4-Isomeres, gef. N 18,53%.

b) aus Trimethyladipinsäure (Isomerengemisch)

In einen 1-Liter-Intensivührkolben wurden 500 g Trimethyladipinsäure (Gemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Isomeren) und 5 g Tetrapolyphosphorsäure gegeben. Der Kolben war mit Eintauchthermometer, Gaseinleitungsührer und einem auf eine 20 cm lange, sehr gut isolierte Raschig-Kolonne aufgesetzten Dean-Stark-Aufsatz versehen. Als Heizmedium für den Kolben diente ein hochtemperaturbeständiges Ölbad.

Beim Erreichen einer Innentemperatur von 100° wurde mit dem Rühren begonnen und ein konstanter Ammoniakstrom von 80 Liter/Std. durchgeleitet. Im Laufe einer halben Stunde wurde die Innentemperatur auf 270° gesteigert und beibehalten, bis die abgeschiedene Wassermenge nicht mehr stieg (7–8 Std.).

Zusammen mit dem Wasser (ammoniakhaltig,  $d = 0,951$ ) hatten sich 21 g eines leichten, obenaufschwimmenden Öles abgeschieden, das nach der destillativen Trennung (Sdp. 48°, 14 mm) von etwas Dinitril als 2,2,4-Trimethylcyclopentanon identifiziert wurde\*.

Das Trimethyladiponitril wurde direkt aus dem Reaktionskolben ohne Verwendung einer Kolonne im Hochvakuum abdestilliert, wobei 312 g (78% der Theorie) zwischen 80 und 90° (0,01 mm) übergingen. Das sich schnell trübende Destillat wurde drei Tage bei –10° aufbewahrt und dann von dem abgeschiedenen Trimethyladipimid (3–10 g) durch Filtration getrennt.

Zwecks Entfernung weiterer Verunreinigungen wurde das Rohnitril eine Stunde unter kräftigem Rühren mit einer 13–14-prozentigen wäßrigen Lösung von Natriumhypochlorit bei 40° behandelt. Schließlich wurde das von der Hypochloritlösung abgetrennte, mit Wasser nachgewaschene und getrocknete Nitril noch zur Entfernung saurer Bestandteile eine Stunde lang unter Rühren mit 10% Calciumhydroxyd bei 12 mm Vakuum am Rückflußkühler gekocht.

Das abgesaugte Trimethyladipinsäurenitril wurde über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne fraktioniert, wobei 280 g (70% der Theorie) reines Dinitril vom Sdp. 75–80° (0,01 mm) übergingen, das im IR-Spektrum keine fremden Banden mehr aufwies.

### 9. Darstellung von 3-Äthyladiponitril

Entsprechend 8b wurden 200 g 3-Äthyladipinsäure in Gegenwart von 2 g Tetrapolyphosphorsäure in einem Ammoniakgasstrom von 50 Liter/Std. in das Dinitril übergeführt. Aus 102 g Rohnitril (66% der Theorie) wurden 64 g reines, bei 112–115° (0,07 mm) siedendes Produkt erhalten ( $n_D^{20} = 1,4540$ ).

Analyse:  $C_8H_{12}N_2$ , Mol.-Gew. 136,19  
ber. N 20,57%,  
gef. N 20,21%.

### 10. Darstellung von 3-Isopropyladiponitril

Nach der Vorschrift Ziffer 8a wurden 186 g 3-Isopropyladipamid in 300 ml Benzol mit 300 g Phosphoroxchlorid umgesetzt. Es wurden 119 g (80% der Theorie) rohes Dinitril und nach der Redestillation 105 g reines Produkt vom Sdp. 97° (0,02 mm) erhalten ( $n_D^{20} = 1,4558$ ).

Analyse:  $C_9H_{14}N_2$ , Mol.-Gew. 150,22  
ber. N 18,65%,  
gef. N 18,48%.

### 11. Darstellung von 2-Äthyl-4-methyladiponitril und 2-Methyl-4-äthyladiponitril

a) In einem 500-ml-Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Zulauftrichter versehen war, wurden 50,4 g Methyläthyladipamid (Smp. 124° aus Ziffer 7) in 82 ml Benzol suspendiert und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Dann wurden 81,3 g Phosphoroxchlorid im Laufe einer Stunde zugetropft und noch so lange unter Rückflußkochen erhitzt, bis alles Diamid in Lösung gegangen war.

Nach dem Abkühlen wurde der Kolbeninhalt auf 300 g Eis gegossen und mit 20proz. eiskalter Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Methyläthyladiponitril wurde in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und getrock-

\* Smp. des Oxims 78°. Identisch mit dem von O. WALLACH<sup>39</sup> auf anderem Wege hergestellten Produkt.

<sup>39</sup> O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* 437 (1924) 193.

<sup>40</sup> W. N. DAWYDOFF, *Faserforsch. Textiltech.* 8 (1957) 270.



net. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 40 g (98,5% der Theorie) Rohnitril, das nach der Fraktionierung im Hochvakuum 34 g (84% der Theorie) reines Dinitril vom Sdp.  $0,1$  102–103° ( $n_D^{20} = 1,4450$ ) ergab.

b) In der gleichen Weise wurde aus dem bei 165° schmelzenden Diamid ein isomeres Dinitril vom Sdp.  $0,02$  86–88° ( $n_D^{20} = 1,4443$ ) in 79% der Theorie Reinausbeute erhalten.

Analysen:  $C_9H_{14}N_2$ , Mol.-Gew. 150,22

ber. N 18,65%

Methyläthyladiponitril aus bei 124° schmelzendem Diamid,

gef. N 18,72%

Methyläthyladiponitril aus bei 165° schmelzendem Diamid,

gef. N 18,80%.

## 12. Darstellung von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin

In einem 2-Liter-Autoklaven wurden 400 g 2,2,4-Trimethyladiponitril in 600 ml Methanol gelöst und 60 g Raney-Kobalt zugegeben. Nach dem Spülen des verschlossenen Autoklaven mit Stickstoff wurden 300 ml flüssiges Ammoniak und anschließend 120 atü Wasserstoff eingedrückt.

Nun wurde aufgeheizt, wobei zwischen 60 und 80° die erste Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde. Durch periodisches Aufpressen von Wasserstoff wurde ein Druck von 120–150 atü aufrechterhalten und die Innentemperatur auf 120–130° gehalten.

Nach 3 Std. war die Hydrierung beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, das Methanol abgedampft und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Ein bei 66–70° (16 mm) siedender Vorlauf enthielt im wesentlichen Trimethylhexamethylenimin. Die Hauptfraktion siedete bei 115–117° (16 mm) und lieferte 355 g (84% der Theorie) 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin. Durch nochmalige Feinfraktionierung über eine 150 cm lange Vigreux-Kolonne und in Gegenwart von 1% metallischem Natrium wurde ein Diamin mit 99,5% Reinheit ( $n_D^{20} = 1,4649$ ) erhalten.

Analyse:  $C_9H_{22}N_2$ , Mol.-Gew. 158,28

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,57 ml.

In genau gleicher Weise wurden 400 g 2,4,4-Trimethyladiponitril hydriert. Es wurden 347 g (82% der Theorie) Diamin erhalten, die nach der Redestillation über Natrium (Sdp. 119°, 16 mm) eine Reinheit von 99,7% zeigten ( $n_D^{20} = 1,4662$ ).

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,60 ml.

## 13. Darstellung von 3-Äthylhexamethyldiamin

Entsprechend den Angaben für Trimethylhexamethyldiamin (Nr. 12) wurden 64,2 g 3-Äthyladiponitril in 100 ml Methanol und 100 ml flüssigem Ammoniak mit 13 g Raney-Kobalt hydriert (130°, 150 atü  $H_2$ ).

Das nach der ersten Destillation erhaltene Diamin (51,5 g = 67,2%) wurde über Natrium redestilliert, wobei zwischen 106 und 108° (11 mm) 41,4 g reines 3-Äthylhexamethyldiamin ( $n_D^{20} = 1,4650$ ) übergangen.

Analyse:  $C_8H_{20}N_2$ , Mol.-Gew. 144,26

titr. n/10 HCl für 0,1 g ber. 13,86 ml, gef. 13,75 ml.

## 14. Darstellung von 3-Isopropylhexamethyldiamin

In gleicher Weise wie bei Ziffer 12 und 13 wurden 49 g 3-Isopropyladiponitril in 100 ml Methanol und 100 ml flüssigem Ammoniak mit 7 g Raney-Kobalt als Katalysator hydriert.

Das nach der ersten Destillation erhaltene Diamin (42,4 g = 82% der Theorie) wurde über Natrium redestilliert, wobei bei

118° (11 mm) 35 g reines 3-Isopropylhexamethyldiamin ( $n_D^{20} = 1,4662$ ) übergangen.

Analyse:  $C_8H_{22}N_2$ , Mol.-Gew. 158,28

titr. n/10 HCl ber. für 0,1 g 12,64 ml, gef. 12,50 ml.

## 15. Darstellung von 2-Äthyl-4-methylhexamethyldiamin und 2-Methyl-4-äthylhexamethyldiamin

a) Nach der Methode Ziffer 12 wurden 38 g Dinitril (siehe Ziffer 11 a) mit 6 g Raney-Kobalt in 75 ml Methanol und 75 ml flüssigem Ammoniak bei 130° und 150 atü Wasserstoffdruck hydriert.

Die Fraktionierung des Hydrierungsproduktes ergab 22,2 g (56% der Theorie) bei 112–113° (12 mm) siedendes Methyläthylhexamethyldiamin ( $n_D^{20} = 1,4637$ ).

b) In gleicher Weise wurde aus dem isomeren Dinitril (siehe Ziffer 11 b) ein Diamin vom Sdp.  $11$  111° ( $n_D^{20} = 1,4637$ ) in 72prozentiger Ausbeute gewonnen.

Analysen:  $C_9H_{22}N_2$ , Mol.-Gew. 158,28, ber. N 17,70

Isomeres a) gef. N 17,47%

Isomeres b) gef. N 17,36%.

## 16. Grenzflächenkondensation

In einen Mixer (Waring Blendor) wurde die Lösung von 0,79 g (0,005 Mol) 3-Isopropylhexamethyldiamin in 100 ml Wasser gegeben und 11,5 ml 1-n KOH zugefügt. Unter Rühren mit voller Tourenzahl (3000 U./min) wurde die Lösung von 1,0 g (0,005 Mol) Terephthaloylchlorid in 100 ml scharf entwässertem Tetrachlorkohlenstoff in einem Guß zugegeben und noch 3 min gerührt.

Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert oder besser abzentrifugiert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° wurden 1,22 g (85% der Theorie) bei 217° schmelzendes Polyamid 3-*Ip-6/T* erhalten.

## 17. Blockkondensation

In einem dem Autoklaven vorgeschalteten Druck-Lösegefäß von 8 Liter Inhalt wurden 1328 g (8 Mol) Terephthalsäure in 2,5 Liter Wasser zu einem Teig verrührt. Dann wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt und 1277 g (1 Mol-% Überschuß) TMD zugegeben. Unter Rühren wurde auf 170–175° erwärmt, wobei die Terephthalsäure vollständig in Lösung ging und eine etwa 50proz. Salzlösung entstand. Durch Abdestillieren von 1,6 Liter Wasser und gleichzeitige Steigerung der Innentemperatur auf 200–210° wurde die Konzentration der Salzlösung auf 75% erhöht und in den auf 180° vorgeheizten Autoklaven gedrückt.

Bei geschlossenen Ventilen wurde dann 2 Std. bei 225° unter ständigem Rühren vorkondensiert, wobei sich ein Druck von 25–27 atü einstellte. Anschließend wurde das Wasser über ein Druckreduzierventil abgeblasen und die Innentemperatur auf 250–260° gesteigert. Unter ständigem Rühren bei kleiner Tourenzahl (10–15 U./min) wurde bei Atmosphärendruck noch 3 Std. nachkondensiert, worauf die Schmelze durch eine Düse in Form eines 3–4 mm dicken Rundstranges abgepreßt wurde. Infolge der außerordentlich hohen Schmelzviskosität dieses Polyamides waren hierzu Stickstoffdrucke von 35–45 atü notwendig.

Nach Durchlaufen einer Wasserkühlstrecke von einigen Metern Länge wurde der Rundstrang einer Granuliermaschine zugeführt, wobei unter gewissen Voraussetzungen (hoher Polymerisationsgrad, niedrige Granuliertemperatur) blau gefärbte Schnitzel erhalten wurden, die ihre Farbe innerhalb von 1–2 Tagen wieder verloren. Infolge der hohen Schmelzviskosität verbleiben 30–40% des Polyamides im Autoklaven. Unter Mitberücksichtigung dieses Rückstandes ist die Ausbeute an Polymerem praktisch quantitativ.