

Rilsan (Polyamid 11), Synthese und Eigenschaften[*]

VON DR. M. GENAS

SOCIÉTÉ ORGANICO, PARIS (FRANKREICH)

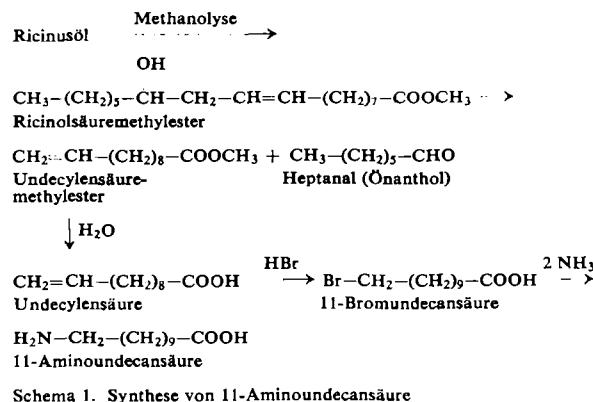
Die Ausarbeitung einer technischen Synthese von 11-Aminoundecansäure hat zur Aufnahme des Polyamids 11 – unter der Bezeichnung Rilsan – in die Reihe der handelsüblichen Polyamide geführt. Die Eigenschaften des Rilsans leiten sich aus der Struktur seines Grundbausteines ab: Im Rilsan sind die Carbonamidgruppen durch lange Methylenketten getrennt. Daher können sich Wasserstoffbrücken nur in bestimmten Abständen bilden. Die hohe Reißfestigkeit (6–7 g/den) der Rilsansfäden war erstaunlich, bis man Fäden aus Niederdruck-Polyäthylen und isotaktischem Polypropylen herstellen konnte, die ähnliche Reißfestigkeiten haben.

Einleitung

Trotz der theoretisch zahlreichen Möglichkeiten zur Herstellung von Polyamiden hat nur eine beschränkte Zahl von Vertretern dieser Klasse eine technische Bedeutung erlangt. Es handelt sich um die Polyamide 6-6, 6-10, 6 und 11. Der Grund dafür ist die Schwierigkeit, wirtschaftliche Verfahren zur Synthese der Ausgangsmaterialien, d. h. von Dicarbonsäuren, Diaminen, Aminosäuren oder Lactamen zu finden. Das Polyamid 11 wird seit 1949 im Technikumsmaßstab und seit 1955 großtechnisch durch Polykondensation von 11-Aminoundecansäure hergestellt.

Synthese der 11-Aminoundecansäure

Schema 1 zeigt die technische Synthese der 11-Aminoundecansäure.



Ricinusöl besteht aus den gemischten Triglyceriden der Ricinol-, Öl-, Palmitin-, Stearin- und Dioxystearinsäure. Ricinolsäure ist der wichtigste Bestandteil. Ihr Gehalt liegt zwischen 80 und 95 % [1].

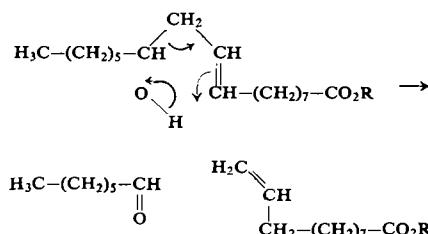
[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

[1] B. Screenivasan, N. R. Kamath u. J. G. Kane, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 2, 61 (1956).

Undecylensäure

Erste Beobachtungen über die thermische Spaltung des Ricinusöls stammen von Bussy und Le Canu [2]. Bussy [3] erkannte einen der bei der Pyrolyse gebildeten flüchtigen Bestandteile als Aldehyd und nannte ihn „Oenanthon“. Kraft hat die Reaktion eingehender untersucht. Er fand [4], daß der zweite Bestandteil des Destillats Δ^{10} -Undecensäure [5] ist.

Da sich die Doppelbindung in der Ricinolsäure zwischen C-9 und C-10 befindet [6], blieb der Mechanismus der Spaltungsreaktion mit der Verschiebung der Doppelbindung zu klären. Nach Barbot [7] gibt es eine mesomere Form der Ricinolsäure, in der die OH-Gruppe mit C-9 eine Wasserstoffbrücke bildet. Die pyrolytische Spaltung findet dann zwischen den Kohlenstoffatomen 11 und 12 und zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffatom der OH-Gruppe statt. Diese Auffassung deckt sich mit neueren Arbeiten [8, 9]. Nach Arnold und Smolinsky [9] ist die Spaltung der Ricinolsäure wie folgt zu formulieren:



[2] A. Bussy u. R. Le Canu, J. Pharmac. 13, 57 (1827); vgl. J. Bouis, Ann. Chim. Physique 44, 77 (1855).

[3] A. Bussy, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 21, 84 (1845).

[4] F. Kraft, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 2034 (1877).

[5] F. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. 11, 1412 (1878); F. Kraft, ibid. 10, 2034 (1877); F. Kraft u. R. Seldis, ibid. 33, 3571 (1900).

[6] A. Haller u. A. Brochet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 150, 496 (1910); A. C. Noorduyn, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 38, 327 (1919); J. Kass u. S. B. Radlove, J. Amer. chem. Soc. 64, 2253 (1942); G. Dupont u. F. Yvernauld, Bull. Soc. chim. France 12, 84 (1945).

[7] A. Barbot, Ann. Chimie 11, 519 (1939).

[8] C. R. Smith, T. L. Wilson, T. K. Niwa, H. Zobel, R. L. Lohmar u. I. A. Wolff, J. org. Chemistry 26, 2903 (1961) und dort zitierte Arbeiten.

[9] R. T. Arnold u. G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 81, 6443 (1959); J. org. Chemistry 25, 129 (1960); vgl. [10].

[10] L. F. Fieser u. M. Fieser: Advances Organic Chemistry. Reinhold Publishing Corporation, New York 1961, S. 268.

Arnold und *Smolinsky* [9] haben gezeigt, daß diese Spaltungsweise allgemein für β -Hydroxyolefine gilt, wenn diese so gebaut sind, daß die Hydroxylgruppe freien Zutritt zu den π -Elektronen der Doppelbindung hat. Ersetzt man das H-Atom der OH-Gruppe durch Deuterium, so findet man das Isotop nach der Spaltung an dem C-Atom der ursprünglichen Doppelbindung wieder, das von der OH-Gruppe am weitesten entfernt war.

Die Pyrolyse von Ricinusöl ergibt schlechte Ausbeuten an Undecylensäure. *Haller* [11] hat gezeigt, daß auch bei der Pyrolyse von Ricinolsäuremethyl- und -äthylester Heptanal und Undecylensäureester entstehen. Für die technische Herstellung des Undecylensäuremethylesters wird daher die Pyrolyse des Ricinolsäuremethylesters angewendet. Man leitet den Ester nach [12] in einen auf etwa 550°C geheizten Raum, so daß er fast augenblicklich verdampft. Die Spaltung vollzieht sich im Lauf dieser Verdampfung. Die Dämpfe werden schnell kondensiert, um die Produkte, insbesondere das Heptanal zu stabilisieren. Die Ausbeute an Undecylensäure beträgt 75 %. Der Ricinolsäuremethylester muß möglichst schnell auf die Spalttemperatur gebracht werden, um die bei 300°C beginnende Dehydratisierung zum Linolsäuremethylester auf ein Mindestmaß herabzusetzen. Oberhalb 550°C ist die Geschwindigkeit der Spaltung sehr viel größer als die der Dehydratisierung. Die Apparatur [13] zur Spaltung der Ricinolsäure zeigt Abb. 1.

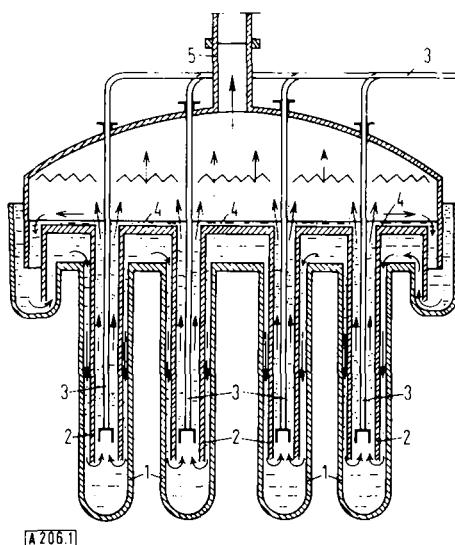


Abb. 1. Anlage zur Spaltung von Ricinolsäure [13].
Erklärung siehe Text

Die Anlage besteht aus einem Bündel konzentrischer Rohre (1 und 2), die mit geschmolzenem, auf 550°C erhitztem Blei gefüllt sind. Ricinolsäuremethylester wird durch die Rohre (3) eingeleitet. Auf seinem Weg durch diese Rohre erwärmt er sich. Sobald er mit dem Blei in Berührung kommt, verdampft er und steigt, vermischt mit geschmolzenem Blei, im Rohr (2) hoch, das die Reaktionskammer darstellt. Da das Gemisch leichter ist als das geschmolzene Metall, das sich zwischen den Rohren (1) und (2) befindet, fließt das Blei im

- [11] A. Haller, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 144, 462 (1907).
- [12] P. F. Gregory, M. Genas u. O. Kostelitz (Société Organico), Franz. Pat. 952985 (16. Mai 1949).
- [13] M. Genas u. P. F. Gregory (Société Organico), Franz. Pat. 984551 (28. Februar 1951).

Rohr (2) von unten nach oben und im ringförmigen Raum außerhalb dieses Rohres von oben nach unten. Dieser Umlauf des Bleis bedingt einen guten Wärmeaustausch und schützt die Reaktionskammer (2) gegen Überhitzung. Das aus den Rohren (2) austretende Gemisch der Dämpfe und des geschmolzenen Metalls ergießt sich auf die Platte (4). Die organischen Dämpfe werden durch den Schacht (5) abgezogen, während das Blei in den Raum zwischen den Rohren (1) und (2) zurückfließt.

Eine bedeutende Verbesserung ist die Pyrolyse in Gegenwart von Wasserdampf [14], der als gasförmiger Wärmeaustauscher wirkt und der Dehydratisierung entgegenwirkt. Auf Grund dieser Verbesserung kann man die Reaktion in einer Destillationsanlage, wie sie zum Cracken von Erdöl verwendet wird, durchführen. Die Ausbeuten sind höher als beim Arbeiten mit geschmolzenem Blei.

11-Bromundecansäure

11-Bromundecansäure wurde erstmals von *Walker* und *Lumsden* [15] aus Undecylensäure und HBr in Toluol dargestellt. *Flaschenträger* und *Halle* [16] erhielten nach dem gleichen Verfahren nur die isomere 10-Bromundecansäure. Sie ersetzten dann das Toluol durch Petroläther und bekamen die 11-Brom-Verbindung [17].

Nach der Entdeckung des „Peroxydeffektes“, der die anomale Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Olefine bewirkt [18, 19], haben *Smith* und Mitarbeiter [20] die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Undecylensäure erneut untersucht. Sie fanden, daß man in unpolaren Lösungsmitteln und in Gegenwart von Sauerstoff hauptsächlich die 11-Brom-Verbindung erhält. Als Lösungsmittel sind Benzol und Toluol den aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorzuziehen.

Da die anomale Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Olefine eine radikalische Reaktion ist, muß man einige Bedingungen beachten:

- Man muß in unpolaren Lösungsmitteln arbeiten. Polare Lösungsmittel können Radikale abfangen.
- Man muß die Induktionsperiode auf ein Minimum reduzieren, indem man mit möglichst reiner Undecylensäure und einem möglichst reinen Lösungsmittel arbeitet. Verunreinigungen fangen Radikale ab.
- Man muß in verdünnter Lösung arbeiten, um Kettenabbrüche durch Zusammenstöße der Radikale zu vermeiden. Außerdem setzt die Verdünnung die Bildung der 10-Brom-Verbindung herab.
- Ein Überschuß von Bromwasserstoffsäure ist zweckmäßig, um das Radikal $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ so schnell wie möglich durch Reaktion mit HBr in $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ überzuführen und die Dimerisation zu verhindern.

[14] G. Wetrot, G. Ivacheff u. J. Khaladji (Société Organico), Franz. Pat. 1120247 (16. Mai 1956).

[15] J. Walker u. J. S. Lumsden, J. chem. Soc. (London) 79, 1191 (1901).

[16] B. Flaschenträger u. F. Halle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 159, 286 (1927).

[17] B. Flaschenträger u. F. Halle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 192, 245 (1930).

[18] M. S. Kharasch, J. Amer. chem. Soc. 55, 2468, 2531, 3521 (1933).

[19] F. B. Mayo u. C. Walling, Chem. Reviews 27, 351 (1940) und dort zitierte Arbeiten.

[20] J. C. Smith, Nature (London) 132, 447 (1933); R. Ashton u. J. C. Smith, J. chem. Soc. (London) 435 (1934); P. L. Harris u. J. C. Smith, ibid. 1572 (1935).

e) Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff ist erforderlich. Peroxyde sind eher schädlich, denn sie erzeugen zu viele Bromatome, die molekulares Brom ergeben.

Die besten Ergebnisse erhält man wie folgt [21]: Eine Lösung von Undecylensäure in einem vorher auf -10°C gekühlten Gemisch von Toluol und Benzol fließt durch einen mit Raschig-Ringen gefüllten Turm. Ihr strömen Bromwasserstoff und Luft entgegen. Die Reaktion findet in einer engen Zone der Kolonne statt. In dieser Zone steigt die Temperatur auf 30°C . Die Ausbeute an 11-Bromundecansäure beträgt unter diesen Bedingungen 95–97 %.

11-Aminoundecansäure

Durch Einwirkung von Ammoniak auf 11-Bromundecansäure erhält man 11-Aminoundecansäure [22]. Diese Reaktion ist allgemein auf ω -Halogencarbonäuren anwendbar, in denen das Halogen an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist [23]. Die besten Ausbeuten an Aminoundecansäure wurden beim Arbeiten mit wäßrigem Ammoniak bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (ca. 20°C) und in heterogener Phase erzielt. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

1. Bromundecansäure bildet in wäßriger Ammoniaklösung das Ammoniumsalz, von dem sich bei niedriger Temperatur nur ein kleiner Teil löst.

2. Aus dem gelösten Ammoniumsalz bildet sich durch Ammonolyse Aminoundecansäure, die ausfällt. Dadurch ist sie der flüssigen Phase entzogen, in der sie mit Bromundecansäure unter Bildung von Aminodiundecansäure reagieren könnte. In dem Maße, wie die flüssige Phase am Ammoniumsalz der Bromundecansäure verarmt, geht neue Bromundecansäure aus der festen Phase als Ammoniumsalz in Lösung.

10-Bromundecansäure, in der das Halogen an ein sekundäres Kohlenstoffatom gebunden ist, ergibt nach diesem Verfahren keine Aminosäure. Daher kann man für die Ammonolyse rohe 11-Bromundecansäure verwenden.

Polykondensation der 11-Amino-undecansäure

Die Polykondensation der 11-Aminoundecansäure ist eine Reaktion 2. Ordnung [24]. Vergoz [25] hat die Reaktionswärme mit 3 kcal/Mol und die Aktivierungsenergie mit 11023 ± 938 cal/Mol bestimmt.

Zur Polykondensation erhitzt man das geschmolzene Monomere in indifferenter Atmosphäre in einer Apparatur, welche die Abtrennung der während der Reaktion

gebildeten Wasserdämpfe gestattet. Notarbartolo und Mitarbeiter [26] haben ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren entwickelt. Es ist in Abb. 2 skizziert.

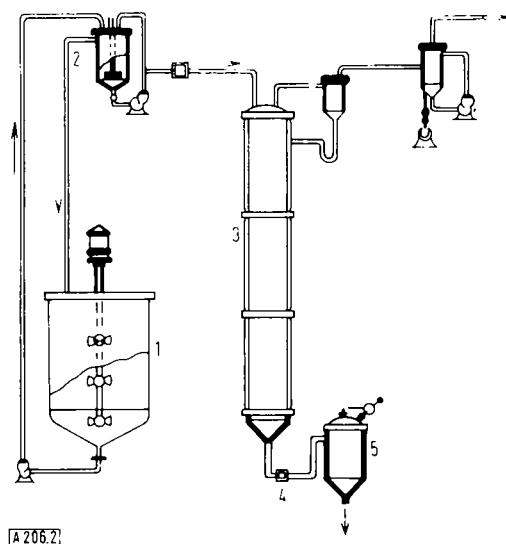
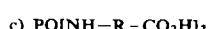
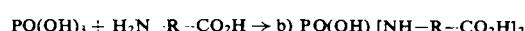
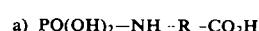


Abb. 2. Anlage zur Polykondensation von 11-Aminoundecansäure
Erklärung siehe Text

Eine wässrige Suspension von 11-Aminoundecansäure sowie Mattierungs- und Stabilisierungsstoffen im Behälter (1) gelangt über den Behälter (2) in die in drei Abschnitte unterteilte Reaktionskolonne (3). Im ersten Abschnitt wird das Wasser abgetrennt, das Monomere schmilzt und die Polykondensation beginnt. Im zweiten Abschnitt vollzieht sich die Polykondensation unter Abtrennung von wenig Wasser, nachdem der größte Teil des Reaktionswassers bereits bei der Bildung des Niedrigpolymers im ersten Abschnitt entfernt worden war; im dritten Abschnitt verweilt das Polymer einige Zeit, um eine gleichmäßige Verteilung der Molekulargewichte zu erreichen. Eine Förderpumpe (4) speist einen Behälter (5) mit dem Polymeren, das sodann auf die Spinnelemente verteilt wird.

Infolge der Länge der Aminosäurekette bilden sich bei der Polykondensation cyclische Oligomere nur in geringer Menge. Wir haben gefunden, daß der Anteil des Undecalactams in dem Polymeren unter 0,5 % liegt. Zahn et al. [27] haben aus Rilsan das Undecalactam ($F_p = 155^{\circ}\text{C}$) und das dimere Lac tam ($F_p = 188^{\circ}\text{C}$) abgetrennt.

Phosphorsäure und phosphorige Säure katalysieren die Polykondensation. Sie stabilisieren auch den Polymerisationsgrad, indem sie die NH_2 -Gruppen der Aminosäure blockieren [28]. Die Schmelzviscosität der so stabilisierten Polymeren ist sehr viel höher als die von Polymeren, die mit organischen Säuren stabilisiert wurden. Sie beträgt bei einem mit Stearinäure stabilisierten Polymeren 800 Poise bei 260°C . Setzt man dem Monomeren nur 0,06 % Phosphorsäure zu, so steigt die Schmelzviscosität des Polymeren auf 2500 Poise. Es ist anzunehmen, daß Phosphorsäure mit den Aminosäuren Amide bildet:

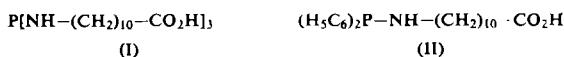


[26] L. Notarbartolo, Ind. Plast. mod. 10, 2, 44 (1958).

[27] H. Zahn, H. Roedel u. J. Kunde, J. Polymer Sci. 36, 541 (1959).

[28] M. Genas (Société Organico), Franz. Pat. 951924 (1947); Dissertation, Universität Paris 1948.

Polykondensation der Verbindungen b) und c) führt zur Bildung einer dreidimensionalen Ordnung. Zur Bestätigung dieser Hypothese haben wir aus Triphenylphosphit und 11-Aminoundecansäure die Verbindung (I) hergestellt.



Bei 180 °C polykondensiert (I) unter Abscheidung von Wasser und Bildung einer unschmelzbaren, schwammigen Masse. Setzt man während der Polykondensation von 11-Aminoundecansäure kleine Mengen der Verbindung (I) zu, so erhält man Polymere mit sehr hoher Schmelzviskosität. Setzt man dem Monomeren dagegen die Verbindung (II) zu, so erhöht sich die Schmelzviskosität des Polymeren praktisch nicht.

Struktur und physikalische Eigenschaften

Dichte

Makromolekulare Substanzen bestehen aus amorphen und kristallinen Bereichen. Ihre Dichte hängt u.a. vom Verhältnis dieser Bestandteile ab. Die Dichte der kristallinen Bereiche kann man aus der Größe der Elementarzelle ableiten, die aus einem Röntgenbeugungsdiagramm ermittelt wird. Die Dichte des amorphen Anteils lässt sich an sehr dünnen Filmen bestimmen, die geschmolzen und bei sehr niedriger Temperatur abgeschreckt werden. Nach Müller und Pflüger [29] sind die Dichten der amorphen und kristallinen Bereiche von Polyamid 11 bei 20 °C etwa 1,01 bzw. 1,12. Aus der Dichte einer Probe kann man also den Kristallisationsgrad abschätzen [29], wenn man folgende Gleichung benutzt:

$$\alpha = \frac{d_k (d - d_a)}{d (d_k - d_a)}$$

(α = Kristallisationsgrad, d = Dichte der Probe, d_k und d_a = Dichte des kristallinen bzw. amorphen Anteils). Für Rilsan ergibt sich daraus mit $d_k = 1,12$ und $d_a = 1,01$ die Formel [29]:

$$\alpha = \frac{1}{d} (10,18 d - 10,28)$$

Die Dichte von Rilsan, das unter normalen Bedingungen hergestellt wurde, beträgt 1,04 bis 1,05, sein Kristallisationsgrad liegt nach obiger Formel also zwischen 30 und 40 %. Die Dichte des Polyamids 11 ist also geringer als die der Polyamide 6 und 6-6 (1,14). Diese Differenz erklärt sich aus der Tatsache, daß im Polyamid 11 eine CO-NH-Gruppe auf 10 CH₂-Gruppen kommt. Beim Polyamid 6 und 6-6 ist das Verhältnis 1:5. Je kleiner dieses Verhältnis wird, desto mehr nähert sich die Dichte der eines Polymethylens. Die Dichte von Niederdruck-Polyäthylen beträgt etwa 0,98 [30].

[29] A. Müller u. R. Pflüger, Kunststoffe 50, 203 (1960).

[30] J. v. Klenck u. E. Grams, Plastics Inst. (London) Transactions and Journal 25, 250 (1957).

Schmelzpunkt und Umwandlungstemperatur zweiter Ordnung

Infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von amorphen und kristallinen Bereichen und der verschiedenen Ordnungsgrade in letzteren, ist es schwierig, den Schmelzpunkt makromolekularer Substanzen zu bestimmen. Auf dem Maquenne-Block findet man je nach Arbeitsweise Schmelzpunkte zwischen 185 und 189 °C. Nimmt man als Schmelzkriterium das Verschwinden der Doppelbrechung, so liegt der Schmelzpunkt bei 192 °C [31]. R. Calinet [32] hat das Schmelzen von Polyamid 11 durch differentielle thermische Analyse verfolgt. Die Kurve zeigt eine Schmelzzone, die sich von 175 bis 189 °C erstreckt. Tempert man das Polyamid bei einer in der Schmelzzone gelegenen Temperatur, so bleibt die Anfangsschmelztemperatur (T_1') unverändert, während die Endschmelztemperatur (T_1) steigt. Jeder Temperatur (T_1) entspricht eine Endschmelztemperatur (T_1):

	170 °C	180 °C	188 °C
T_1	189 °C	191 °C	195 °C

Mit steigender Tempertemperatur wird die Differenz $T_1 - T_1'$ immer kleiner und erreicht bei 220 °C schließlich den Wert 0. Diese Temperatur ist der Schmelzpunkt des am stärksten kristallisierten Materials.

Die durch dilatometrische Messungen bestimmte Umwandlungstemperatur zweiter Ordnung liegt bei 46 °C (+ 2 °) [33].

Struktur der Elementarzelle und Kristallform

Die Elementarzelle von Polyamid 11 hat die folgenden Konstanten (24):

$$a = 4,78 \text{ \AA}; b = 4,13 \text{ \AA}; c = 13,1 \text{ \AA}; \beta = 75^\circ 20'; \gamma = 65^\circ 44'.$$

Für die Identitätsperiode des vollständig gestreckten Grundbausteins, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$, berechnete Aélon 14,9 Å. Slichter [33] und Brill [34] haben für die parallel zur Faserachse verlaufende Identitätsperiode c Werte von 14,9 Å und 14,8 Å gefunden, die dem berechneten Wert gleichkommen. Polyamid 11 kristallisiert in der Kälte triklin [34, 35]. Brill [34] sowie Schmidt und Stuart [35] haben oberhalb 70 °C eine gleichfalls trikline Modifikation gefunden, bei der die Projektionen a' und b' der Kanten der Elementarzelle auf eine zur Kettenrichtung senkrechte Ebene gleich sind und miteinander einen Winkel von 60° bilden. Man kann diese Modifikation als pseudohexagonal bezeichnen [35].

Kristallisationskinetik

Die Kristallisationskinetik in der Schmelzzone des Polyamids 11 wurde von Coste [36] sowie von Kahle und Stuart [37, 38] durch dilatometrische Messungen untersucht. Coste fand, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit stark von der An-

[31] G. Champetier, M. Lavalou u. J. P. Pied, Bull. Soc. chim. France 25, 708 (1958).

[32] R. Calinet, Dissertation, Universität Paris 1955.

[33] J. P. Pied, Ann. Chimie 469 (1960); W. P. Slichter, J. Polymer Sci. 36, 259 (1959).

[34] R. Brill, Makromolekulare Chem. 28/29, 294 (1956).

[35] G. F. Schmidt u. H. A. Stuart, Z. Naturforsch. 13a, 222 (1958).

[36] J. Coste, Dissertation, Universität Paris 1955.

[37] H. A. Stuart u. B. Kahle, J. Polymer Sci. 18, 143 (1955); B. Kahle u. H. A. Stuart, ibid. 25, 485 (1957).

[38] B. Kahle, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 61, 1318 (1957).

fangstemperatur der Schmelze abhängt, wenn diese unter 200 °C liegt, während sie oberhalb 200 °C davon praktisch unabhängig ist. Die Theorie der Kernbildung gestattet die Deutung dieser Beobachtungen: Unterhalb 200 °C dienen die geordneten Zentren als Kristallisationskeime. Oberhalb 200 °C existieren diese Keime nicht mehr oder ihre Größe genügt nicht mehr, um die athermische Kristallisation einzuleiten [36]. *Stuart* und *Kahle* [37] untersuchten die primäre und sekundäre Kristallisation eines auf 240 °C erhitzten Polymeren zwischen 173 und 184 °C. Dieser Temperaturbereich lag über dem maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Kristallisation wurde durch dilatometrische Messungen und die Wachstumsgeschwindigkeit der Sphärolithe durch Messung ihres Durchmessers mit dem Polarisationsmikroskop verfolgt. In Übereinstimmung mit der Theorie von *Avrami* wuchs das Volumen der Sphärolithe proportional ihrer Oberfläche oder, anders gesagt, die Zunahme des Radius in der Zeiteinheit war für jede Temperatur konstant. Die Autoren wendeten die Gleichung von *Avrami* [39] an:

$$\alpha = 1 - \exp(-K_0 t^n)$$

(α – Kristallinitätsgrad zur Zeit t , K_0 und n – Konstanten der Kernbildung). Der Wert des Exponenten n ist durch die Neigung der Kurve $\log[-\log(1-\alpha)] = f(\log t)$ gegeben. Für Kristallisationstemperaturen zwischen 178 und 184 °C fanden die Autoren $n = 4$, was nach *Avrami* einer thermischen Kernbildung und einem kugelförmigen Wachstum entspricht. *Coste* fand denselben Wert für n bei einer Kristallisationstemperatur von 179,5 °C [36]. Bei 173 °C ist $n = 3$, was eine athermische Kernbildung und ein lineares Wachstum oder eine thermische Kernbildung und ein Wachstum in Lamellen kennzeichnet. Da sich die morphologische Struktur im gesamten untersuchten Temperaturbereich nicht ändert, muß es sich auch hier um ein kugelförmiges Wachstum handeln und infolgedessen um eine athermische Kernbildung. Bei 175 °C ist $n = 3,8$, was auf eine gemischte thermische und athermische Kernbildung schließen läßt. Die Werte für K_0 wurden von *Kahle* nach *Avrami* berechnet, und zwar einerseits (K'_0) aus dem Ordinatenabschnitt der Geraden $\log[-\log(1-\alpha)] = f(\log t)$ und andererseits (K_0) von $\log t_{0,5}$ ausgehend. $t_{0,5}$ ist die Zeit, in der bei gegebener Temperatur α den Wert $1/2$ erreicht.

In Tabelle 1 sind die Werte für n , K_0 und K'_0 zusammengestellt.

Tabelle 1. Kristallisationskonstanten von Rilsan, nach [38]

Kristallisations-temperatur [°C]	n	K_0	K'_0
173	3	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
175	3,8	$7,02 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-5}$
178	4	$4,56 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$
180	4	$4,89 \cdot 10^{-7}$	$4,81 \cdot 10^{-7}$
182,5	4	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$
184	4	$1,86 \cdot 10^{-9}$	$1,92 \cdot 10^{-9}$

Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften des Rilsans sind (40):

Spezifische Wärme	0,58 cal/g · °C
Schmelzwärme	20 kcal/kg
Wärmeleitfähigkeit	$7 \cdot 10^{-4}$ cm/g · sec
Ausdehnungskoeffizient	$15 \cdot 10^{-5}$ cm/g · sec

Feuchtigkeitsaufnahme

Infolge des niedrigen Verhältnisses von Carbonamid- zu Methylengruppen in der Polyamid-11-Kette ist dieses Material verhältnismäßig hydrophob (Tabelle 2).

[39] *M. Avrami*, J. chem. Physics 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 117 (1941).

Tabelle 2. Feuchtigkeitsaufnahme von Rilsan

Bedingungen	Feuchtigkeitsaufnahme [%]	Lit.
20 °C, 65 % rel. Luftfeuchtigkeit	1,1	[40]
In Wasser, 50 °C	2,0	[40]
In Wasser, Raumtemperatur (14 Tage)	1,6	[41]
In Wasser, 100 °C (3 Stunden)	2,0	[41]

Elektrische Eigenschaften

Die mittleren Werte für elektrische Größen, die an einem nicht orientierten Material (geformte Gebilde) bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit gemessen wurden, sind in Tabelle 3 zusammengestellt [40].

Tabelle 3. Elektrische Eigenschaften von nicht orientiertem Rilsan (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchtigkeit)

Spezifischer Widerstand bei 1000 V Gleichspannung	$6 \cdot 10^{13}$ Ohm · cm ² /cm
Spezifischer Oberflächenwiderstand bei 1000 V Gleichspannung	$2 \cdot 10^{14}$ Ohm
Dielektrischer Verlustfaktor bei 1000 V Effektivleistung/1000 Hz	0,05
Dielektrizitätskonstante bei 1000 Hz	3,7
Durchschlagsfestigkeit bei 50 Hz	20 kV/m bei 2 mm Dicke

Die geringe Feuchtigkeitsaufnahme von Rilsan hat zur Folge, daß seine elektrischen Eigenschaften von den äußeren Bedingungen verhältnismäßig unabhängig sind. Die Dielektrizitätskonstante bei 10⁶ Hz beträgt im trockenen Zustand 3. Sie steigt nach einer Wasserlagerung von 36 Tagen nur auf 3,5 [41]. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ und des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ bei verschiedenen Frequenzen von der Lagerzeit des Prüfkörpers in Wasser zeigt die Abb. 3.

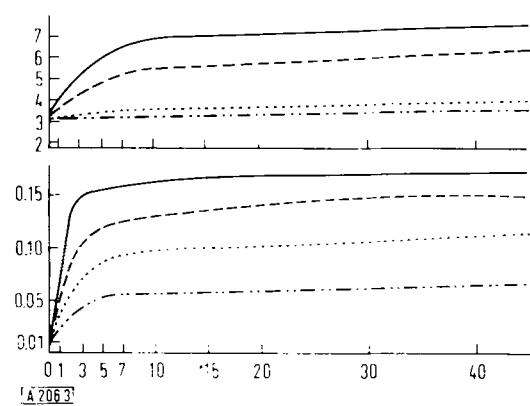


Abb. 3. Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (obere Kurven) und des dielektrischen Verlustfaktors (untere Kurven) von der Lagerzeit des Prüfkörpers in Wasser, nach [41].

Ordinate (oben): Dielektrizitätskonstante ϵ
(unten): dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$

Abszisse: Tage in Wasser

(—) 50 Hz; (---) 10^3 Hz; (....) 10^5 Hz; (-·-·-) 10^6 Hz

[40] Société Organico, unveröffentlicht.

[41] *H. Hopff, A. Müller u. F. Wenger*: Die Polyamide. Springer-Verlag, Heidelberg 1954.

Tabelle 4. Mechanische Eigenschaften von Rilsan. Mittlere Werte gemessen an nicht orientiertem Material (geformte Gebilde) bei 25 °C und 65 % rel. Luftfeuchtigkeit, nach [40]

Größe	Mittelwert	Norm
Elastische Dehnung	4,2 %	ASTM D 638-54
Elastizitätsgrenze	4 kg/mm ²	ASTM D 638-54
Bruchbeanspruchung	5,5 kg/mm ²	ASTM D 638-54
Bruchdehnung	300 %	ASTM D 638-54
Elastizitätsmodul	100 kg/mm ²	ASTM D 638-54
Elastizitätsgrenze bei Druck	5,5 kg/mm ²	ASTM D 695-54
Torsionsmodul	34 kg/mm ²	ASTM D 1043-49
Scherbruchbeanspruchung	4,3 kg/mm ²	ASTM D 732-46
Rockwell-Härte	45	ASTM D 785-51
Reibungskoeffizient (auf mittelhartem Stahl)	R = 108 0,18	Amsler-Maschine
Schlagfestigkeit		
Sprungelastizität	4,3 kg·cm/cm ²	DIN 53453
Schlagzähigkeit	221 kg·cm/cm ²	

Man sieht in Abb. 3, daß beide Größen im trockenen und feuchten Zustand stark frequenzabhängig sind. Die Abhängigkeit ist oberhalb 10³ Hz schwächer als bei niedrigeren Frequenzen.

Mechanische Eigenschaften

Obwohl die mechanischen Eigenschaften vom Molekulargewicht, den Meßbedingungen, der thermischen Behandlung, den Extrusions- und Reckbedingungen abhängen und entsprechend in weiten Grenzen schwanken, gibt Tabelle 4 einige mittlere Werte wieder.

Der endlose Faden hat bei einer Dehnung von 25 bis 40 % eine Reißfestigkeit von 6 bis 7 g/den. Der Elastizitätsmodul liegt bei 50 bis 60 g/den.

Eingegangen am 27. März 1962 [A 206]

Pyrrolidon, Capryllactam und Laurinlactam als neue Grundstoffe für Polyamidfasern [*]

VON DR. K. DACHS UND DR. E. SCHWARTZ

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Die technische Darstellung von Capryl- und Laurinlactam beginnt mit der Cyclisierung von Acetylen oder Butadien zum Cyclooctatetraen oder Cyclooctadien bzw. von Butadien zum Cyclohexadecatrien. Die weiteren Schritte sind: Oxydation des cyclischen Kohlenwasserstoffs zum Keton, Bildung des Oxims und dessen Umlagerung mit Schwefelsäure. Pyrrolidon ist aus Acetylen und Formaldehyd über die Zwischenstufe des Butyrolactons zugänglich. Das Verhalten der Lactame bei der Polykondensation und die Stellung der aus den Polykondensationsprodukten hergestellten Fasern unter den bekannten Polyamidfasern werden beschrieben.

I. Einleitung

Aus der großen Zahl der aliphatischen Homopolyamide, von denen 33 in Tabelle 1 zusammengestellt sind, haben nur zwei auf dem Fasergebiet großtechnische Bedeutung erlangt: Neben Nylon-66, dem Polyamid aus Hexamethylen diamin und Adipinsäure (Kapazität 1961 etwa 350 000 t), kommt dem Nylon-6, dem Polyamid aus Caprolactam, steigende Bedeutung zu. Die leichte Polymerisierbarkeit des Caprolactams, die gute thermische Stabilität des Polymeren und seine Eignung als Faserrohstoff wurden 1938 von P. Schlack erkannt. 1962 dürfte in der westlichen Welt eine Jahreskapazität von etwa 250 000 t für die Herstellung dieses Lactams verfügbar sein. Ein drittes Polyamid aus ω -Aminoundecansäure, Nylon-11, spielt nur eine untergeordnete Rolle (Kapazität einschließlich Kunststoffgebiet ca. 1 % der für Nylon-6 und Nylon-66 zusammen).

Neuerdings wurden auch für andere Lactame, z. B. Pyrrolidon, Önanthlactam, Capryllactam und Laurinlactam

[*] Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe und Kautschuk“ am 9. April 1962 in Bad Nauheim.

tam, technisch vorteilhafte Synthesen gefunden. Das Nylon-11 zeigt, daß auch Fasern aus anderen Polymeren der Lactamreihe interessant sein können. Berücksichtigt man aber, daß sich die aliphatischen Homopolyamide in ihren Eigenschaften wenig unterscheiden, so ist es für die Wirtschaftlichkeit einer Faser dieser Klasse sehr wichtig, daß höhere Fertigungskosten, sei es bei der Synthese des Monomeren, sei es bei der Polymerisation oder beim Verspinnen, durch günstigere Fasereigenschaften aufgewogen werden.

Im folgenden werden günstige technische Möglichkeiten zur Synthese der Monomeren sowie die Verhältnisse bei der Polymerisation und beim Verspinnen besprochen und die Stellung der drei Fasern im Rahmen der bekannten Polyamidfasern charakterisiert.

II. Synthesen der monomeren Lactame

Das Herstellungsverfahren für Pyrrolidon (C₄) unterscheidet sich von dem für Capryllactam (C₈) und Laurinlactam (C₁₂), die aus technisch gut zugänglichen ringförmigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten sind.