

Aus dem Forschungsinstitut der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.“,
(Dr. E. HEISENBERG), Werk Obernburg

Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

12. Mitteilung: Herstellung und Analyse von Poly- ϵ -caprolactam im Laboratorium*)

VON FRITZ WILOTH

(Eingegangen am 4. März 1958)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die vorliegende Arbeit bildet eine experimentelle Ergänzung zu unseren früheren Mitteilungen.

Die derzeitig bekannten Methoden zur Darstellung von Poly- ϵ -caprolactam werden kurz besprochen. Zur Polymerisation von ϵ -Caprolactam durch Langzeitpolymerisation in Gegenwart von Wasser und wasserfrei in Gegenwart von Aminsalzen werden Arbeitsvorschriften wiedergegeben und der Polymerisationsverlauf sowie die Einstellung von Endgleichgewichten an Hand von Beispielen in Tabellen dargestellt. Die Analyse der Polymerisate und Verfahren zur acidimetrischen Endgruppenbestimmung werden beschrieben. Zur Ausführung von Viskositätsmessungen in Lösung werden experimentelle Hinweise gegeben.

Es wird auf eine erst in jüngster Zeit als selbständige Reaktion erkannte Polymerisationsart hingewiesen: Eine durch Aminsalze katalysierte Caprolactam-Polymerisation erreicht auch unter Wasserausschluß eine Reaktionsgeschwindigkeit, die mit der durch ϵ -Aminocaprinsäure erzielbaren vergleichbar ist. An Hand von experimentellen Daten wird damit eine zunächst mehr theoretische Vorstellung einer früheren Mitteilung erhärtet. Bei Wasserausschluß entsteht durch die Reaktion ein carboxylgruppenfreies Poly- ϵ -caprolactam.

SUMMARY:

The present work is an experimental completion of our former papers.

The methods for preparation of poly- ϵ -caprolactam known at present are briefly discussed. Preparation directions are given for polymerization of ϵ -caprolactam by long period polymerization in presence of water and in anhydrous medium in presence of amino-salts, and the run of polymerization as well as the final state of equilibrium are outlined by examples given in tables. Analysis of the reaction products and determination of end groups by acidimetric methods are described. Directions are given for intrinsic-viscosity-measurements.

*) 11. Mitteilung: H. BOTTENBRUCH und W. BÖRSCH-SUPAN, Z. physik. Chem. N.F. 11 (1957) 103.

It is indicated that a recently found polymerization process is an independent reaction: A caprolactam polymerization catalyzed by amino-salts even in the absence of water shows a reaction rate comparable with that of catalysis by amino caproic acid. From the experimental data of this reaction some theoretical conceptions of a previous paper are confirmed. In an anhydrous medium the reaction yields a poly- ϵ -caprolactam, free of carboxylic groups.

Anläßlich eines Beitrages zur Neuauflage des Handbuches von HOUBEN-WEYL über die präparative Darstellung von Poly- ϵ -caprolactam im Laboratorium, bin ich von Herrn Professor Dr. W. KERN, Mainz, schon vor längerer Zeit gebeten worden, Vorschriften zur Herstellung derartiger Polymerisate im Labormaßstab ausführlicher zu publizieren, um damit eine gewisse Lücke in der präparativen Literatur schließen zu helfen. Ich komme diesem Wunsche gerne nach, da ohnehin beabsichtigt war, die bisher etwas kurz gehaltenen experimentellen Angaben in unseren Arbeiten über die Caprolactampolymerisation zusammengefaßt zu publizieren und weil sich dabei zugleich Gelegenheit bietet, ein neuartiges Verfahren der Caprolactampolymerisation zu beschreiben, das im Verlaufe unserer Arbeiten über den Mechanismus der Caprolactampolymerisation gefunden und in seiner Eigenart weitgehend aufgeklärt wurde. Über die Darstellungsvorschriften hinaus werden einige Analysenverfahren und Endgruppenbestimmungsverfahren wiedergegeben, die sich bei uns seit Jahren bewährt haben.

1. Arten der Caprolactampolymerisation

Im wesentlichen kennt man bis heute drei Arten der Caprolactampolymerisation:

a) Langzeitpolymerisation in Gegenwart von Wasser¹⁾

Die Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Wasser und gegebenenfalls von weiteren Zusätzen wie gewissen Säuren oder Basen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Menge der Zusätze zunimmt. In Gegenwart dieser Stoffe wird im allgemeinen eine Induktionsperiode beobachtet. Der mittlere Polymerisationsgrad steigt während der Reaktion monoton an. Die Reaktion endet in einem Gleichgewicht²⁾, dessen Lage bezüglich des Lactamumsatzes und des Endpolymeri-

¹⁾ DRP. Nr. 748253 vom 11. 6. 1938; K. HOSHINO und K. NOISSIKI, J. chem. Soc. Japan **63** (1942) 1175; W. E. HANFORD und R. M. JOICE, J. Polymer Sci. **3** (1948) 167; A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **5** (1950) 197; H. LUDEWIG, Faserforsch. u. Textiltechn. **2** (1951) 341; Chem. Techn. **4** (1952) 523; H. KLARE, Chem. Techn. **4** (1952) 133; P. F. VAN VELDEN, G. M. VAN DER WANT, D. HEIKENS, CH. A. KRUSSINK, P. H. HERMANS und A. J. STAVERMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74** (1955) 1376; P. H. HERMANS, D. HEIKENS und P. F. VAN VELDEN, Vortrag auf dem Intern. Symposium über Makromolekulare Chemie, Prag, September 1957; F. WILOTH, Z. physik. Chem. N.F. **5** (1955) 66, Kolloid-Z. **143** (1955) 129.

²⁾ F. WILOTH, Z. physik. Chem. N.F. **5** (1955) 66; P. F. VAN VELDEN und Mitautoren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74** (1955) 1376; A. B. MEGGY, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4876.

sationsgrades von den Mengen des verwendeten Wassers und der verwendeten Zusätze abhängt. Die Reaktion hat daher den Charakter einer Polykondensationsreaktion. Der Lactamgehalt des Gleichgewichtes ist bis zu 0,1 Mol Wasser pro Mol Lactam praktisch konstant, während der erreichbare Polymerisationsgrad beispielsweise über den Bereich von 0,01 bis 0,1 Mol Wasser bei 220°C von 330 auf 92 absinkt.

Zusätze von anorganischen und organischen Säuren sowie von organischen Basen bewirken eine katalytische Beschleunigung der Polymerisation. Einbasische monofunktionelle organische Säuren und Basen bewirken auf Grund von Amidgleichgewichten mit den Endgruppen zugleich eine Polymerisationsgradbegrenzung (Stabilisierung). Bei mehrbasischen Säuren tritt mit abnehmendem Wassergehalt zunehmend Molekülverzweigung auf. Auch die bei Zusätzen von Phosphorsäure³⁾ zu beobachtenden Reaktionseffekte (hohe Polymerisationsgrade, Auftreten von Gelen in den üblichen Lösungsmitteln) zählen hierzu. Sogenannte Einbaukatalysatoren⁸⁾ (Aminosäuren, AH-Salz, Oxyssäuren, allgemein linear kondensationsfähige Verbindungen oder Stoffgemische) erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, zeigen indessen bei äquivalenten funktionellen Gruppen keine stabilisierenden Wirkungen. Zusätze von ϵ -Aminocapronsäure ergeben dieselbe Einstellung des Endgleichgewichtes wie die äquivalente Menge freien Wassers.

b) Langzeitpolymerisation in Gegenwart von Aminsalzen

Diese als selbständige Reaktion mögliche und als solche erst in jüngster Zeit aufgefundene^{4,5)} Polymerisationsart ist dadurch gekennzeichnet, daß sie in Gegenwart von Aminsalzen auch unter Ausschluß von Wasser^{6a)} mit einer Reaktionsgeschwindigkeit verläuft, die etwa der bei Einbaukatalysatoren entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit steigender Katalysatormenge; die Reaktionszeit beträgt mindestens mehrere Stunden. Lactamumsatz und Polymerisationsgrad wachsen ohne Induktionsperiode monoton bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (Tab. 3). Der Endpolymerisationsgrad wird bestimmt durch die verwen-

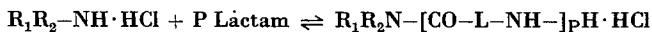
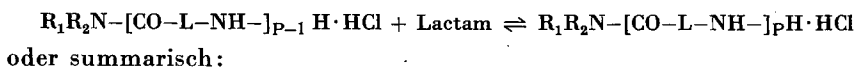
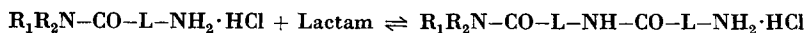
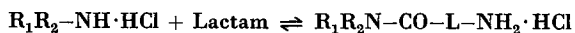
³⁾ US-Patent Nr. 2557808 vom 19. 6. 1951; A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **13** (1954) 90 und eigene bisher nicht veröffentlichte Versuche.

⁴⁾ F. WILOTH, Patentanmeldung V 11527 IVb/39c vom 16. 11. 1956.

⁵⁾ G. M. VAN DER WANT und CH. A. KRUSSINK, Vortrag auf dem Intern. Symposium über Makromolekulare Chemie, Prag, September 1957; H. YUMOTO und N. OGATA, Makromolekulare Chem. **25** (1957) 71, 91.

^{6a)} Aminsalze sind als Katalysatoren bereits in dem Pionierpatent von P. SCHLACK DRP. 748253 (11. 6. 1938) verwendet worden, jedoch ist offenbar noch nicht bekannt gewesen, daß diese Katalysatoren auch unter Wasserausschluß wirksam sind und welche Möglichkeiten sie eröffnen.

dete Katalysatormenge. Der einem bestimmten Gleichgewichts-Polymerisationsgrad zugehörige Gleichgewichts-Lactamumsatz ist praktisch derselbe wie der eines mit Wasser hergestellten Gleichgewichts-Polymerisates gleichen Polymerisationsgrades. Das Experiment zeigt, daß die Anzahl der linearen Moleküle (Endgruppen, Kettenzahl s) über den gesamten Reaktionsverlauf konstant und nahezu gleich der Molekülzahl des Katalysators ist (Tab. 3). Die entstehenden Endgruppen sind einerseits eine Aminsalzgruppe, andererseits eine Säureamidgruppe. Die Reaktion kann als eine Umamidierung von Lactam mit der Aminsalzgruppierung des Katalysators unter Regenerierung der Salzendgruppe aufgefaßt werden^{6b)}. Mit den Abkürzungen $L = -(CH_2)_5-$, $R_1, R_2 =$ organische Reste, die auch ringförmig verbunden sein können, oder Wasserstoff, $P =$ Polymerisationsgrad, kann man die Reaktion durch folgendes Schema wiedergeben:



Neben den erwähnten Reaktionen muß mit dem Vorhandensein einer Umamidierungsreaktion auch zwischen den Salzendgruppen und Kettenamidgruppen gerechnet werden, was wir besonders im Hinblick auf die zu erwartende molekulare Verteilung erwähnen. Bei Verwendung von Aminsalzen anorganischer Säuren beobachtet man das vorübergehende Auftreten gelbgrüner Färbungen, was darauf schließen läßt, daß die Reaktion im einzelnen komplexe Zwischenstufen durchläuft. Salze tertiärer Amine reagieren beträchtlich langsamer. So wurde mit 0,01 Mol Triäthylamin-Hydrochlorid pro Mol Lactam bei 220°C erst in 50 Stunden Reaktionszeit derselbe Umsatz erzielt wie mit 0,01 Mol Hexylamin-Hydrochlorid in 10 Stunden (etwa 40 %).

Als Säurekomponente des Amins ist im Prinzip jede organische oder anorganische Säure verwendbar. Die Reaktion eignet sich zur Herstellung von carboxylgruppenfreiem Poly- ϵ -Caprolactam, letzteres wenn man die Anwesenheit von Wasser vermeidet und die Bildung von Wasser während der Polymerisation ausschließt, indem man eine Säure verwendet, die mit dem Amin nicht unter Wasserabspaltung reagiert.

^{6b)} Untersuchungen im Utrechter Institut für Celluloseforschung der A.K.U. (P. H. HERMANS u. Mitarb.) mit Hexamethyldiamin-hydrochlorid haben zu ähnlichen Vorstellungen geführt.

Die beschriebene Reaktion spielt als Teilreaktion auch bei der Caprolactampolymerisation mit Wasser eine wichtige Rolle. Dort ist sie die durch Endgruppen (COOH-Gruppen) „katalysierte“ Lactamanbaureaktion an Endgruppen (Aminogruppen). Der experimentelle Nachweis dieser Reaktion durch die Polymerisation von Caprolactam mit Aminsalzen im wasserfreien Medium, den wir in einer früheren Arbeit nur andeutungsweise erwähnen konnten⁷⁾, bildet eine der wesentlichsten experimentellen Stützen des in jener Arbeit aufgestellten und maschinell integrierten reaktionskinetischen Ansatzes für die Caprolactampolymerisation. Es ist nach dem Gesagten klar, daß die starke Wirkung der sog. Einbaukatalysatoren im wesentlichen ebenfalls auf dieser Reaktion beruht, und sicher nicht auf dem Umstand, daß sie infolge ihrer Selbstkondensation Wasser abspalten. Wenn diese Katalysatoren früher⁸⁾ deshalb als Einbaukatalysatoren bezeichnet worden sind, weil sie auf Grund ihrer reaktiven Gruppen durch Kondensation in Ketten eingebaut werden können, so erfährt diese Bezeichnung durch die gefundene Reaktion eine neue Deutung, nämlich die, daß Lactam sofort in die Salzkonfiguration dieser Stoffe mit relativ großer Geschwindigkeit eingebaut wird⁹⁾. Daher tritt weder bei der Polymerisation mit Einbaukatalysatoren noch bei der Polymerisation mit Aminsalzen (wasserfrei) eine Induktionsperiode auf; auch die Lactamumsatzgeschwindigkeiten sind in beiden Fällen⁴ bei gewissen gleichen Katalysatormengen gleich (vgl. die Polymerisation mit Aminocaprönsäure, Tab. 1, mit der Polymerisation mit Hexylaminhydrochlorid, Tab. 3), weil auch bei Verwendung von Einbaukatalysatoren die Gesamtzahl der linearen Moleküle nur mäßig abnimmt⁹⁾.

c) Schnellpolymerisation in Gegenwart starker Alkalien¹⁰⁾

Diese Polymerisationsart, die bei weitgehendem Wasserausschluß in Gegenwart katalytischer Mengen metallischen Natriums, eines Alkalihydroxydes, -hydrides oder -carbonates in wenigen Minuten zu hoch-

⁷⁾ F. WILOTH, Z. physik. Chem. N.F. **11** (1957) 78, S. 88 oben.

⁸⁾ A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **5** (1950) 197.

⁹⁾ F. WILOTH, Vortrag auf dem Erweiterten Makromolekularen Kolloquium in Freiburg/Brsg., März 1957.

¹⁰⁾ US-Patent Nr. 2251519 vom 5. 8. 1941; DRP. Nr. 904948 vom 23. 10. 1942; US-Patent Nr. 2647105 vom 28. 7. 1953; Bios Final Report **1472**, 15; W. E. HANFORD und R. M. JOICE, J. Polymer Sci. **3** (1948) 167; Patentanmeldungen VEB-Filmfabrik AGFA, Wolfen (A. HAMANN) Nr. 1016016 vom 31. 8. 1954 und Nr. 1016017 vom 13. 10. 1954; O. WICHTERLE, Faserforsch. u. Textiltechn. **6** (1955) 237; W. GRIEHL, Faserforsch. u. Textiltechn. **7** (1956) 207; I. SAUNDERS, Vortrag auf dem Intern. Symposium über Makromolekulare Chemie in Prag, September 1957.

molekularen Produkten führt, ist nicht nur durch ihre extrem kurze Reaktionszeit gekennzeichnet, sondern auch dadurch, daß der Polymerisationsgrad ein Maximum durchlaufen kann. Die Reaktion, die im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten Reaktionstypen den Charakter einer echten Ionenpolymerisation aufweist, wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Präparative Angaben zu dieser Polymerisation finden sich in der Literatur der Fußnote 10.

2. Allgemeines zur experimentellen Technik

Quantitative Untersuchungen über die Caprolactampolymerisation begegnen der Schwierigkeit, daß die Versuche nur unter größten Vorsichtsmaßregeln genügend reproduzierbar sind. Solche sind: Sorgfältige Reinigung der Ausgangsmaterialien und Reaktionsgefäße, Arbeiten mit reinstem Stickstoff, Temperaturkonstanz und Vermeidung von langwelligen Temperaturschwankungen während der Reaktion, Einhalten einer definierten Anheizzeit und möglichste Abkürzung derselben, guter Wärmeübergang zwischen Heizmittel und Reaktionsgefäß, Durchmischung bzw. Rühren des Polymerisationsgutes möglichst bis zum Ende der Reaktionszeit, Vermeiden jeglicher Verunreinigung durch saure oder alkalische Stoffe (zerstäubtes P_2O_5 , flüchtige Phosphoroxyside wie P_2O_3 , Spuren von adsorbierter Chromschwefelsäure an Glasoberflächen u. ä.), Arbeiten mit genau definierten Wassergehalten und möglichst kleinen bzw. definierten Dampfäumen bei stofflich abgeschlossenen Systemen, Vermeidung der Rückbildung von Aminocaprönsäure aus Caprolactam während der Aufbewahrung, daher schonende Behandlung der Ausgangsmaterialien (Trocknen von Lactam und ϵ -Aminocaprönsäure bei erhöhter Temperatur bis $55^\circ C$ herab nur unter Stickstoff, Aufbewahrung lichtgeschützt unter N_2 -Vacuum im Exsiccator über P_2O_5 bzw. in Glasampullen), Beachtung der Feuchtigkeitsaufnahme der Polymerisate an der Luft (um 3 %).

Reinigung von ϵ -Caprolactam

500 g Caprolactam werden mit 5 ccm 80%iger Phosphorsäure 1 Std. unter Stickstoffvakuum (12 mm) unter Rückfluß am Steigrohr gekocht; das Lactam wird über eine ca. 20 cm lange, möglichst beheizte Vigreux-Kolonne mit etwa 10% Vorlauf und Nachlauf unter Stickstoffvakuum langsam destilliert, Sdp. $139^\circ C$ bei 12 mm. Ist eine aus Cyclohexan umkristallisierte Probe des Destillates nicht nahezu geruchlos, so wird die Destillation unter Zusatz von Phosphorsäure wiederholt. Das Destillat wird zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. $69,2^\circ C$ (im Schmelzpunktsgleichgewicht gemessen), Sdp. $268^\circ C$ unter Normaldruck.

Zur Feintrocknung wird das gereinigte Caprolactam mindestens 48 Stdn. bei der Temperatur des siedenden Acetons in einer Trockenpistole über P_2O_5 unter Lichtschutz bei einem Vacuum von 2 mm getrocknet. Die Einwaagen zu den Polymerisationen werden vor dem Einfüllen in die Reaktionsrohre in Bechergläsern nochmals 24 Stdn. im Vakuum-exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt. Das Füllen der Rohre soll möglichst in einem klimatisierten Raum erfolgen (35% rel. Luftfeuchtigkeit, 20°C). Der Wassergehalt des auf diese Weise in die Reaktionsrohre gebrachten Lactams liegt bei etwa 0,0025 Molen pro Mol Lactam (0,04 Gew.-%). Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt nach FISCHER in absolutem Methanol. Reinstes Caprolactam ist kaum hygroskopisch.

Reaktionsgefäße

Als Reaktionsgefäße können abgeschmolzene Ampullen aus Jenaer Geräteglas 20 verwendet werden. Weitere brauchbare Gefäßmaterialien sind Pyrex-Glas, Quarz und rostfreie Stähle. Normalglasrohre werden angegriffen.

Die Vorbehandlung der Glasrohre ist für den Polymerisationsablauf von einem gewissen Einfluß. Die beste Reproduzierbarkeit ergab die folgende Vorbehandlung: Reinigung zunächst vorsichtig mechanisch, dann ca. 48 Stdn. mit Chromschwefelsäure bei Zimmertemperatur, anschließend ca. 48 Stdn. in fließendem Wasser, Nachspülen mit dest. Wasser und nochmals etwa 12stündiges Belassen in destilliertem Wasser, 48stündiges Trocknen im Vakuumtrockenschrank in lose übereinandergeschobenen Bechergläsern, Aufbewahrung im Exsiccator über P_2O_5 oder Kieselgel.

Form und Abmessungen der zur Aufnahme von 0,2 Mol Caprolactam und bis zu 0,1 Mol Wasser bestimmten Rohre ergeben sich aus Abb. 1. Bei Wandstärken von 1 mm kann bis zu Wassergehalten von etwa 0,1 Mol pro Mol Lactam ohne besondere Gefahr bei 220°C polymerisiert werden. Bei höheren Wassergehalten werden die Glasampullen zur Sicherung gegen Zerspringen in dicht verschraubbaren Stahlrohren befestigt, die eine ausreichende Menge Wasser enthalten.

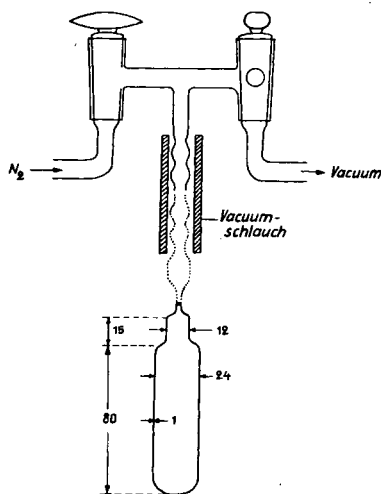


Abb. 1. Polymerisationsgefäß mit Spülvorrichtung. Alle Maßangaben in mm

Tab. 1. Polymerisation von ϵ -Caprolactam mit verschiedenen Katalysatoren in geschlossenen Röhren (Langzeitpolymerisation in Gegenwart von Wasser)

Reaktionszeit in Stdn.	Lactamgehalt in Mol%	Ringoligomeregehalt in Mol%	Gesamtlactamumsatz in Mol%	Polymerisationsgrad (Zahlenmittelwert)	$Z\eta \cdot 10^2$ d. extrahierten Polymerisates ^{a)}
Beispiel 1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser, 220°C					
10	98,53	0,07	1,47	8	1,0
20	91,34	0,26	8,66	26	2,0
50	36,3	1,2	63,7	140	8,2
100	9,4	1,7	90,6	282	15,5
Beispiel 2. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser, 220°C					
7,5	98,06	0,12	1,94	7	0,9
15	86,5	0,56	23,5	37	2,4
30	21,6	1,5	78,4	132	7,7
70	6,1	1,8	93,9	217	12,3
Beispiel 3. 1 Mol Caprolactam + 0,08 Mol Wasser, 220°C					
3	98,34	0,21	1,66	3	0,75
5	87,1	0,8	12,9	12	1,2
7,5	21,4	1,6	78,6	65	4,0
15	7,2	1,8	92,8	100	5,9
Beispiel 4. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol ϵ-Aminocapronsäure, 220°C					
5	78,8	0,4	21,2	33	2,25
10	59,2	0,8	40,8	65	4,0
20	36,5	1,2	63,5	125	7,35
30	24,8	1,4	75,2	172	9,9
50	14,5	1,6	85,5	236	13,2
100	7,1	1,8	92,9	307	16,6
Beispiel 5. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser + 0,01 Mol Benzoesäure, 220°C					
8	—	—	39,1	38 ^{b)}	2,5
20	—	—	75,0	67 ^{b)}	4,1
40	—	—	89,0	88 ^{b)}	5,3
180	—	—	94,1	100 ^{b)}	5,9
Beispiel 6. 1 Mol Caprolactam + 0,02 Mol Wasser + 0,005 Mol Phosphorsäure, 220°C					
4	—	—	29,0	66 ^{c)}	4,0
8	—	—	46,5	106 ^{c)}	6,3
15	—	—	69,0	144 ^{c)}	8,4
30	—	—	91,0	179 ^{c)}	10,3
70	—	—	94,2	189 ^{c)}	10,8

a) Gemessen in einem OSTWALD-Viskosimeter, Kapillaren-Durchmesser 0,42 mm in Ameisensäure von ca. 82% bei 20°C; Konzentrationen 0,1% und kleiner.

b) Bestimmt durch Titration der Carboxylgruppen.

c) Aus Viskositätsmessungen; aus der Titration der freien Aminogruppen berechnen sich die Werte: 85, 138, 176, 212, 230 (Blockierung der Aminogruppen durch Phosphorsäure).

Heizeinrichtungen

Verwendbar ist jeder Ofen (Aluminiumblock), dessen Temperaturschwankungen bei Schaltzeiten von ca. 30 Sekunden 1°C nicht überschreiten und der einen guten Wärmeübergang gewährleistet (Vermeidung von Luftschichten, Einbetten der Reaktionsgefäße in Silikonöl-, Metall- oder Salzbad). Die kürzesten Anheizzeiten (Zeit innerhalb der die auf etwa 90°C vorerhitzten Rohre die gewählte Reaktionstemperatur annehmen) werden bei direktem Einhängen der Rohre in den Dampf geeignet siedender Flüssigkeiten erreicht (p-Dibrombenzol $219\text{--}220^{\circ}\text{C}$, Salicylsäuremethylester 223°C , Diphenyl 254°C , Diphenyloxid 259°C , β -Naphtholmethyläther 272°C). Zur laufenden Durchmischung der reagierenden Schmelzen sind schwenkbare Öfen verwendet worden. Für präparative Versuche ist eine gute Homogenisierung der Schmelzen vor Beginn der Polymerisation bei etwa 90°C ausreichend. Die Temperaturempfindlichkeit der Polymerisation scheint in Schmelzpunktsnähe des Poly- ϵ -caprolactams (220°C) größer zu sein als bei höheren Temperaturen.

Stickstoffreinigung

Auch bei Verwendung von technischem Reinststickstoff ist eine Entfernung der letzten Sauerstoffspuren in einer Reinigungsanlage notwendig. Am besten bewährt hat sich eine Behandlung mit Chrom-II-chloridlösung (3 Liter in 3 Waschgefäßen); eine solche Anlage ist dauernd betriebsbereit und arbeitet über lange Zeit praktisch wartungsfrei. Der Stickstoff muß sehr sorgfältig von jeder Spur Säure befreit und getrocknet werden.

3. Herstellung der Polymerisate

Polymerisation

Kleine Wassermengen werden in Glaskörbchen eingewogen und diese in das Reaktionsrohr gebracht. Nach Zugabe evtl. weiterer Zusätze wird das Caprolactam eingefüllt, das Rohr mit einem Doppelhahn verbunden (vgl. Abb. 1) und unter Kühlung mit Hilfe von Vakuum (150 mm Hg) 15–20mal mit Stickstoff gespült und zuletzt schnell auf ca. 2 mm evakuiert. Nach sorgfältiger Homogenisierung der auf einem Wasserbad bei ca. 90°C aufgeschmolzenen Rohrinhalte werden die Rohre zur Polymerisation in den vorgeheizten Ofen gebracht.

Einzelangaben zur Polymerisation sind für einige Systeme in den Tab. 1 und 3 zusammengestellt^{1,4)}. Angaben über die Gleichgewichtseinstellung des Systems Caprolactam-Wasser²⁾ finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Gleichgewichtseinstellung des Systems ϵ -Caprolactam-Wasser bei 220°C in geschlossenen Rohren. K_1 = Gleichgewichtskonstante des Systems Caprolactam-Wasser-Aminocaprinsäure. K_2 = Gleichgewichtskonstante der Endgruppenkondensation

Wassergehalt in Molen pro Mol Lactam	Lactam- gehalt in Mol%	Ringoligo- merengehalt in Mol%	Polymerisa- tionsgrad (Zah- lenmittelwert)	$Z\eta \cdot 10^2$ a)	$K_1 \cdot 10^3$	K_2
0,01	5,5	1,7	330	17,6	2,45	840
0,02	5,5	1,7	222	12,5	2,45	840
0,06	5,5	1,7	122	7,2	2,45	835
0,1	5,6	1,9	92	5,5	2,50	814
1	7,3	3,7	23,5	1,8	3,01	571
10	23,0	8,0	4,2	0,8	5,05	193
20	37,0	4,3	2,7	0,7	5,10	159

a) Gemessen wie in Tab. 1.

Tab. 3. Polymerisation von ϵ -Caprolactam mit Aminsalzen wasserfrei in geschlossenen Röhren

Reaktions- zeit in Stunden	Gesamt- lactamumsatz in Mol %	Polymerisations- grad (Zahlen- mittelwert)	Kettenzahl $s \cdot 10^2$	$Z\eta \cdot 10^2$ des extrahierten Polymerisates ^{a)}
<i>Beispiel 1.</i> 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol n-Hexylamin-hydrochlorid bei 220°C				
1	7,6	7	1,09	0,75 ^{b)}
10	40,3	37	1,08	2,40 ^{b)}
20	60,5	45	1,33	2,84 ^{b)}
30	70,0	61	1,15	3,76 ^{b)}
50	87,4	77	1,13	4,67 ^{b)}
100	93,2	90	1,04	5,40 ^{b)}
<i>Beispiel 2.</i> 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Ammoniumchlorid bei 256°C				
48	92,5	119 ^{d)}	0,84 ^{d)}	7,00 ^{c)}
96	92,7	110 ^{d)}	0,91 ^{d)}	6,50 ^{c)}

^{a)} Gemessen wie in Tab. 1.

^{b)} Das gemessene Polymere war mit Äther extrahiert.

^{c)} Das gemessene Polymere war mit Methanol extrahiert, die kurzen Ketten sind daher nicht mitberücksichtigt.

^{d)} Ermittelt aus dem $Z\eta$ -Wert.

Caprolactam läßt sich auch in offenen Gefäßen unter Schutzgas polymerisieren, sofern zu Reaktionsbeginn eine gewisse Menge Wasser oder eine Wasser abspaltende Verbindung (Einbaukatalysator) zugegen ist. Diese Tatsache wird bei dem technischen VK-Rohr-Prozeß zur kontinuierlichen Caprolactampolymerisation ausgenützt¹¹⁾. Als Schutzgas ist neben inerten Gasen auch Wasserdampf geeignet. Die Reproduzierbarkeit der Polymerisation in offenen Gefäßen ist stark von äußeren Reaktionsbedingungen abhängig, vor allem hängt sie ab von der Veränderung des Wassergehaltes der Schmelze. (Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases u. ä.). Der Polymerisationsverlauf kann hier in seinem späteren Verlauf fast ausschließlich eine Folge der Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers aus der Schmelze werden. Die Polymerisation führt hier im allgemeinen nicht zu einem strengen Gleichgewichtszustand. Angaben über die Polymerisation in offenen Gefäßen finden sich bei H. LUDEWIG¹¹⁾.

Aufarbeitung der Polymerisate

Die Polymerisate werden zerkleinert, evtl. maschinell gemahlen oder geraspelt und bis zur Gewichtskonstanz im Vacuum über P_2O_5 getrocknet. Bei kleinen Lactamumsätzen (10–15 %) genügt zur Bestimmung des

¹¹⁾ H. LUDEWIG, Faserforsch. u. Textiltechn. 2 (1951) 341; Chem. Techn. 4 (1952) 523.

Lactamgehaltes eine Extraktion der Polymerisate mit Äther (12–24 Stdn. im Soxhlet). Bei höheren Lactamumsätzen und besonders dann, wenn eine quantitative Bestimmung von Ringoligomeren angeschlossen werden soll, extrahiert man 24–48 Stdn. mit Methanol, das zur Reinigung 12 Stdn. über gemahlenem Poly- ϵ -caprolactam unter Rückfluß gekocht und abdestilliert wurde. Das Extrakt enthält Lactam, Ringoligomere, lineare niedere Ketten und gegebenenfalls den nicht gebundenen Anteil des Katalysators bzw. Stabilisators. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Methanols werden Caprolactam und Katalysator durch Digerieren mit Äther bei Zimmertemperatur entfernt. Der Lactamgehalt des getrockneten Extraktes läßt sich auch durch Heraussublimieren^{12, 13}) des Caprolactams in trockener Stickstoffatmosphäre bei 75 °C im Vacuum feststellen. In dem verbleibenden Gemisch von Ringoligomeren und niederen Ketten lassen sich die Ringoligomeren bestimmen¹³), indem man die niederen Ketten aus einer methanolischen Lösung in einer Ionenaustauschersäule an Amberlite IRA 400 bindet.

Für präparative Zwecke genügt eine 6–12stündige Methanolextraktion. Bei Extraktionen mit Wasser werden etwas längere Extraktionszeiten benötigt; der Extrakt besteht auch hier aus Lactam, Ringoligomeren, linearen niederen Ketten und Katalysator. Bei der Wasserextraktion treten neben dem Nachteil der längeren Extraktionszeit und der höheren Temperatur hauptsächlich die Schwierigkeiten auf, daß die vollständige Trocknung bei schonenden Bedingungen langwierig ist und wegen der Wasserdampflichkeit des Lactams und einer gewissen Hydrolysegefahr zu Analysenfehlern Anlaß gibt. Mit Methanol extrahierte Polymerisate bedürfen einer längeren Trocknung (24–36 Stdn. im Vacuumtrockenschrank bei 12–24 mm), da sie hartnäckig Methanol festhalten.

4. Polymerisationsgradbestimmungen

Der Polymerisationsgrad von Poly- ϵ -caprolactam (und anderen linearen Polyamiden) läßt sich schnell und recht genau durch acidimetrische Endgruppentitration ermitteln^{13, 14}).

¹²) W. E. HANFORD und R. M. JOICE, J. Polymer Sci. **3** (1948) 167.

¹³) P. F. VAN VELDEN und Mitautoren, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74** (1955) 1376.

¹⁴) J. E. WALTZ, Ind. Engng. Chem. Anal. **19** (1947) 448; W. BROSER, Makromolekulare Chem. **2** (1948) 248; H. SCHNELL, Makromolekulare Chem. **2** (1948) 172; S. J. BASU, J. Polymer Sci. **5** (1950) 735; J. R. SCHAEFGEN und P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 689; F. LOEPELMANN, Faserforsch. u. Textiltechn. **3** (1952) 58.

Titration der NH_2 -Gruppen

Etwa 1 g des trockenen und zerkleinerten Polyamids werden in 40 ccm 90%igen Phenols unter Rühren (Magnetrührer) und evtl. gelindem Erwärmen in einem 100-ccm-Becherglas gelöst. Nach Zugabe von 7,5 ccm Äthanol und 2,5 ccm Wasser wird bei Zimmertemperatur mit n/10 wäßriger HCl aus einer Mikrobürette konduktometrisch oder potentiometrisch titriert¹⁵). Bei reinen Lösungsmitteln liegt der Blindwert innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 2\%$. Das gegebene Beispiel gilt für Polymerisationsgrade zwischen 100 und 150. Bei kleineren Polymerisationsgraden wählt man die Einwaage und den Phenolgehalt des Lösungsmittels kleiner und umgekehrt.

Titration der COOH -Gruppen

Etwa 70 mg des trockenen und möglichst fein zerkleinerten Polyamids (Polymerisationsgrad zwischen 100 und 150) werden in ein einseitig geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas (Länge 120 mm, Außendurchmesser ca. 13 mm) eingewogen. Nach Zugabe von 2 ccm Benzylalkohol (unter N_2 frisch destilliert) wird das Rohr in einen auf 240°C erhitzten Aluminiumblock eingestellt und die Probe mittels eines Mikro-Vibromischers unter Abschluß durch eine Gummiplatte innerhalb von 2 Minuten gelöst. Die Lösung wird in ein Titriergefäß (Abb. 2) ausgegossen und Rohr und Rührer zweimal mit je 1 ccm Benzylalkohol unter Erwärmen nachgespült. Nach vorsichtiger Zugabe von 2 ccm eines Gemisches von 72% n-Propanol und 28% Wasser wird unter Rühren mit einem Magnetrührer mit n/5 methanolischer KOH konduktometrisch mit einer GILMONT-Ultramikrobürette¹⁶) titriert. Fehlergrenze $\pm 5\%$. Der Blindwert liegt nach dieser Arbeitsweise innerhalb der Fehlergrenze.

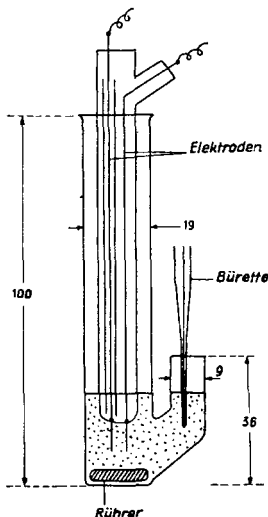


Abb. 2. Leitfähigkeitsgefäß mit Elektroden zur Mikro-Carboxylgruppentitration. Alle Maßangaben in mm

¹⁵) Wir benutzen das Titriskop E 166 mit Glaselektrode EA 109 und das Konduktoskop E 165 der Firma Metrohm AG. mit selbstgefertigten blanken Platinelektroden (Elektrodenfläche ca. 1 cm^2 bei einem Abstand von 4 mm).

¹⁶) R. GILMONT, *Analytic. Chem.* **20** (1948) 1109; vgl. auch H. A. POHL, *Analytic. Chem.* **26** (1954) 1614.

5. Bestimmung der Lösungsviskosität

Messungen über die Lösungsviskosität von Polyamiden sind im wesentlichen in Schwefelsäure¹⁷⁾, m-Kresol¹⁸⁾ und Ameisensäure¹⁹⁾ ausgeführt worden. Für Poly- ϵ -caprolactam ist die Molekulargewichts-Viskositäts-Beziehung von STAUDINGER und SCHNELL¹⁸⁾, MATTHES^{17, 20)}, SCHAEFGEN und TRIVISONNO²¹⁾, LOEPELMANN²²⁾, BENNEWITZ²³⁾, GRIEHL²⁴⁾ u. a. untersucht worden.

Als Lösungsmittel wird vielfach, so auch von uns, Ameisensäure bevorzugt, da der Lösungsvorgang rasch beendet ist, die Lösungen relativ dünnflüssig bleiben und die Beständigkeit des Polyamids gegen Abbau bei Zimmertemperatur nicht merkbar kleiner ist als in Schwefelsäure oder phenolischen Lösungsmitteln²³⁾. In einem OSTWALD-Viskosimeter²⁵⁾ mit einem Kapillarendurchmesser von 0,42 mm und einer Kapillarenlänge von 100 mm, erhält man bei 20 °C für eine 82,5 %ige Ameisensäure eine Durchlaufzeit des Lösungsmittels von rund 130 sec. Bei etwa 0,1 %igen Lösungen kann der gemessene (η_{sp}/c)-Wert im Polymerisationsgradbereich 100–200 ohne Extrapolation praktisch als der Wert der Grenz-Viskositätszahl $Z\eta$ angesehen werden. Die in der Technik häufig verwendeten K- bzw. η_{rel} -Werte werden in 1 %igen Lösungen mit Kapillaren von ca. 1,4 mm $\varnothing$ (für konz. Schwefelsäure) bzw. ca. 0,82 mm für Ameisensäure bei Kapillarenlängen von 100 mm gemessen.

Bei Messungen in Ameisensäure ist der HCOOH-Gehalt von starkem Einfluß auf die Viskosität der hergestellten Lösungen^{19, 21, 23)}. Mit wachsendem HCOOH-Gehalt der Lösungen erhält man in zunehmendem Maße gekrümmtere $Z\eta(P)$ -Beziehungen. Der HCOOH-Gehalt der als Lösungsmittel verwendeten Ameisensäure sollte durch eine genaue Titration auf

¹⁷⁾ A. MATTHES, J. prakt. Chem. **162** (1943) 245; W. DAWYDOFF, Faserforsch. u. Textiltechn. **8** (1957) 267.

¹⁸⁾ H. STAUDINGER und H. JÖRDER, J. prakt. Chem. **160** (1942) 184; H. STAUDINGER und H. SCHNELL, Makromolekulare Chem. **1** (1947) 44.

¹⁹⁾ G. B. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 635; A. S. SMITH, J. Textile Inst. **48** (1957) T86.

²⁰⁾ A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **5** (1950) 165, **13** (1954) 90.

²¹⁾ J. R. SCHAEFGEN und CH. F. TRIVISONNO, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4580, **74** (1952) 2715.

²²⁾ F. LOEPELMANN, Faserforsch. u. Textiltechn. **3** (1952) 58.

²³⁾ R. BENNEWITZ, Faserforsch. u. Textiltechn. **5** (1954) 155.

²⁴⁾ W. GRIEHL, Faserforsch. u. Textiltechn. **6** (1955) 329.

²⁵⁾ Vgl. G. V. SCHULZ und H.-J. CANTOW, Neuaufgabe Houben-Weyl, Meth. d. Organ. Chemie, Bd. **3/1**, S. 431ff.; F. WILOTH, Gummi u. Asbest **6** (1953) 426, 471; W. KERN in Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch d. physiol. u. path.-chem. Analyse, 10. Aufl. Bd. II (1955), S. 12ff.

eine Absolutfehlergrenze von $\pm 0,05$ % eingestellt werden, z. B. $(82,5 \pm 0,05)$ %. Die zweckmäßigste Konzentration der Ameisensäure liegt aus mehreren Gründen zwischen 80 und 85 Gew.-% HCOOH .

Für die sorgfältige experimentelle Durchführung der großen Anzahl von Polymerisationen, Analysen und Messungen, deren Ergebnisse größtenteils bereits in vorangegangenen Mitteilungen publiziert worden sind, möchte ich meinen Mitarbeitern Herrn F. KESSLER, Frau J. SCHMITT und meiner früheren Mitarbeiterin Frl. M. GOSCH (dieser auch für die Durchführung umfangreicher numerischer Berechnungen) ganz besonders danken.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der „VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN AG.“, Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.