

Prom. Nr. 2375

Über das physikalisch-chemische Verhalten synthetischer Polyamidfasern

VON DER EIDGENÖSSISCHEN
TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

WERNER SCHEFER

Dipl. Ing.-Chem. ETH, von Teufen (App. A. Rh.)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

c) Viskosimetrische Bestimmung des Polymerisationsgrades nach der bereits angeführten Ammoniakbehandlung zur Entfernung allfälliger Säurespuren. Diese Prüfung gibt Aufschluß über einen eventuellen Kettenabbau, sagt aber nichts aus über eine möglicherweise eingetretene Zerstörung von Wasserstoffbrücken.

d) Aufnahme der Kraft-Dehnungs-Linie. Während die Beträge von Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Reißarbeit nicht für die Schädigung durch Säure spezifisch sind, läßt der *Kurvenverlauf* genauere Schlüsse zu. In der Praxis verfährt man am einfachsten so, daß man einen bestimmten Punkt aus dem Diagramm herausgreift, welcher zweckmäßig bei etwa 10 % Dehnung liegt. Die zugehörigen Kraftwerte zeigen für Nylon 610, Nylon 66 und Nylon 6 bezeichnende Unterschiede (vgl. Fig. 15), welche weitgehend auf der für die Säureeinwirkung charakteristischen Zerstörung von Wasserstoffbindungen beruhen dürften. Tabelle 20 zeigt diese Kraftbeträge für die drei in dieser Arbeit verwendeten Polyamidvertreter im Vergleich mit den übrigen mechanischen Daten in Prozenten des Ausgangswertes, nach einem Säureabbau auf 70 % des ursprünglichen Polymerisationsgrades.

Tabelle 20

	Nylon 610	Nylon 66	Nylon 6
Reißfestigkeit	102	85	68
Bruchdehnung	75	113	123
Reißarbeit	69	82	67
Kraft für 10% Dehnung	101	61	43

e) Eine weitere Nachweismöglichkeit, die aber laboratoriumsmäßig schwieriger durchzuführen ist, besteht in der Messung von Geschwindigkeit und Ausmaß der Einwirkung von Wasser auf gedehnte Fasern mit der im Kapitel über Relaxationsmessungen angewandten Versuchsanordnung. Hierzu ist aber im allgemeinen ein vergleichender Versuch mit ungeschädigtem Material notwendig, so daß das Verfahren nicht in allen Fällen anwendbar ist.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

In die vorliegende Arbeit über synthetische Polyamidfasern wurden drei einheitliche Polymerisate vom Typus Hexamethyldiamin/Sebacinsäure (Ny-

lon 610), Hexamethyldiamin/Adipinsäure (Nylon 66) und Poly-E-Aminocaprinsäure (Nylon 6) einbezogen. Vor ihrer Verwendung wurden die Polyamide auf papierchromatographischem Wege analysiert, ihr wasserlöslicher Anteil, ihre Wasseraufnahme im Normalklima sowie der Aschegehalt bestimmt. Das Verhalten bei der Längsdehnung ließ sich durch Auswertung der Kraft-Dehnungs-Diagramme festlegen. Die durchschnittlichen Molekulargewichte konnten durch Bestimmung der Viskositätszahlen in m-Kresol ermittelt werden, und zur genauen Erfassung von Veränderungen in der Kettenlänge erwies sich die Titration endständiger Amino- und Carboxylgruppen als das geeignetste Verfahren.

Der zeitliche Ablauf der hydrolytischen Schädigung der Polyamide durch Salzsäure wurde durch Viskositätsmessungen, Endgruppenbestimmungen und Untersuchung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens verfolgt. Aus der Zunahme der Zahl der Aminoendgruppen konnte eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Schließlich gelang es, durch Messung des zeitlichen Spannungsabbaues (Relaxation) in gedehnten Polyamidfasern einige Aussagen über die Quellung von Polyamiden in ihrer möglichen Wechselwirkung mit den Wasserstoffbrücken zu machen.

Die aus den Experimenten abgeleiteten Schlußfolgerungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Amino-Endgruppen aller drei Polyamide lassen sich in einer Lösung von m-Kresol und Äthanol, die Carboxylendgruppen von Polyaminocaprinsäure in übersättigter benzylalkoholischer Lösung konduktometrisch titrieren.

2. Unter Vorbehalt der Gültigkeit der in Kap. IV (S. 19) erörterten Annahmen besteht die Schädigung der Polyamide durch Säure in einer sofort einsetzenden und raschen Aufspaltung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken und in einer relativ langsamen Hydrolyse von Peptidbindungen. Letztere erfolgt unter den eingehaltenen Bedingungen mit konstanter Geschwindigkeit, abgesehen von einer gewissen Anlaufzeit im Falle von Nylon 610.

3. Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Reißarbeit ändern sich am Anfang der Säureeinwirkung in sehr unregelmäßiger Weise; erst bei fortgeschrittener Schädigung erfolgt ihre Abnahme mit einer gewissen Stetigkeit.

4. Die Geschwindigkeit der Aufspaltung der Amidbindungen durch die Säure ist bei Nylon 610 viel geringer als bei Nylon 66 und Nylon 6. Letztere

beide verhalten sich in dieser Hinsicht untereinander sehr ähnlich. Die große Säurebeständigkeit von Polyhexamethylen-sebacamid kommt auch in den Festigkeitseigenschaften zum Ausdruck.

5. Die von uns angenommene Reaktion zwischen Wasser und den Wasserstoffbrücken der Polyamide ist unter den gewählten Versuchsbedingungen von erster Ordnung, sofern eine Proportionalität zwischen Bindungszahl und Spannung bei konstanter Dehnung vorausgesetzt wird. Nylon 610 reagiert hierbei etwa 5mal weniger rasch als Nylon 66 und Nylon 6. Temperaturerhöhung um 10°C hat in dem untersuchten Bereich eine Geschwindigkeitszunahme um etwa den 1,6fachen Wert zur Folge.

6. Äthylalkohol vermag ebenfalls zwischenmolekulare Bindungen zu spalten, jedoch verläuft dieser Vorgang langsamer und nicht mehr nach einem Ge-

setz erster Ordnung. Die mittlere Schnelligkeit der Reaktion nimmt auch hier in der Reihenfolge Nylon 6 – Nylon 66 – Nylon 610 ab.

7. Die Einwirkung von Wasser und Äthanol auf die Polyamide erreicht in allen Fällen einen scheinbaren Gleichgewichtszustand, welcher sich darin äußert, daß die Spannung in der gedehnten Faser nicht mehr weiter absinkt. Diese restliche Spannung ist am größten bei Nylon 610 und am kleinsten bei Nylon 6.

8. Säuregeschädigte Polyamide zeigen eine größere Einwirkungsgeschwindigkeit des Wassers auf die zwischenmolekularen Bindungen, einen stärkeren Spannungsabfall in gedehntem Zustand durch die Einwirkung des Wassers und eine höhere Aufnahme von dampfförmigem Wasser aus der umgebenden Atmosphäre.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 F. ECOCHARD und N. DUVEAU, *Makromol. Ch.* 7, 148 (1951).
- 2 M. CLASPER und J. HASLAM, *The Analyst* 74, 224–237 (1949).
- 3 J. HASLAM und M. CLASPER, *The Analyst* 76, 33–40 (1951).
- 4 H. ZAHN und B. WOLLEMAN, *Melliand* 32, 927–928 (1951).
- 5 J. B. SPEAKMAN und A. K. SAVILLE, *J. Text. Inst.* 37, P 272–P 278 (1946).
- 6 A. SOMMER, *Monatsschrift f. d. Textilindustrie* 39, 72 (1924).
- 7 J. B. SPEAKMAN und A. K. SAVILLE, *J. Text. Inst.* 37, P284 (1946).
- 8 G. B. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 635 (1947).
- 9 K. HOSHINO und M. WATANABE, *J. Chem. Soc. Japan* 70, 24 (1949).
- 10 R. HOUWINK, *J. prakt. Chem.* 157, 15 (1940).
- 11 H. STAUDINGER und H. SCHNELL, *Makromol. Ch.* 1, 54, (1947).
- 12 E. ELÖD und H. G. FRÖHLICH, *Melliand* 30, 103–106 (1949); 32, 445 (1951).
- 13 R. H. PETERS, *J. Soc. Dyers Col.* 61, 95–100 (1945).
- 14 P. W. CARLENE, A. S. FERN und T. VICKERSTAFF, *J. Soc. Dyers Col.* 63, 388–393 (1947).
- 15 A. MATTHES, *J. prakt. Ch.* 162, 248 (1943).
- 16 H. STAUDINGER und H. SCHNELL, *Makromol. Ch.* 1, 44–60 (1947).
- 17 H. SCHNELL, *Makromol. Ch.* 2, 172 (1948).
- 18 J. E. WALTZ und G. B. TAYLOR, *Anal. Ch.* 19, 448–450 (1947).
- 19 S. BASU, *J. Polymer Sci.* 5, 735 (1950).
- 20 W. BROSER, *Makromol. Ch.* 2, 248 (1948).
- 21 H. ZAHN und P. RATHGEBER, *Melliand* 34, 749–752 (1953).
- 22 G. B. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 635 (1947).
- 23 A. MATTHES, *J. prakt. Ch.* 162, 250 (1943).
- 24 J. BOULTON und D. L. C. JACKSON, *J. Soc. Dyers Col.* 59, 26 (1943).
- 25 A. MATTHES, *Makromol. Ch.* 5, 165–178 (1950).
- 26 K. HOSHINO und M. WATANABE, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4816–18 (1951).
- 27 V. A. MYAGKOV und A. B. PAKSHVER, *Kolloid. Zhur.* 14, 172–176 (1952).
- 28 J. R. SCHAEFFGEN und C. F. TRIVISONNO, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4580–4585 (1951).
- 29 H. STAUDINGER und H. JÖRDER, *J. prakt. Ch.* 160, 176 (1942), *Kunstseide u. Zellwolle* 24, 88 (1942).
- 30 B. G. ACHHAMMER et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46, 391–421 (1951).
- 31 E. ELÖD und H. ZAHN, *Melliand* 30, 17 (1949).
- 32 A. B. PAKSHVER et al., *Z. ges. Text. Ind.* 54, 189 (1952).
- 33 F. FOURNÉ, *Synthetische Fasern*. Konradin-Verlag, Stuttgart 1953.
- 34 R. BRILL, *J. prakt. Chem.* 161, 57 (1942).
- 35 A. J. HAILWOOD und S. HORROBIN, *Trans. Faraday Soc.* 42 B, 84–102 (1946).
- 36 A. V. TOBOLSKY und R. D. ANDREWS, *J. Chem. Phys.* 13, 3–27 (1945).
- 37 N. J. ABBOTT, *Text. Res. J.* 21, 227–234 (1951).
- 38 E. NAGAI und N. SAGANE, *J. Soc. Textile Cellulose Ind. (Japan)* 8, 429–432 (1952).
- 39 G. M. BRYANT, *Text. Res. J.* 23, 788 (1953).
- 40 E. T. KUBU, *Text. Res. J.* 22, 765–777 (1952).
- 41 J. B. SPEAKMAN und A. K. SAVILLE, *J. Text. Inst.* 37, P 286–P 291 (1946).
- 42 A. V. TOBOLSKY, I. B. PRETTYMAN und J. H. DILLON, *J. Applied Physics* 15, 380–395 (1944).
- 43 C. E. REESE und H. EYRING, *Text. Res. J.* 20, 743–753 (1950).
- 44 B. G. ACHHAMMER et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 46, 410, 417 (1951).
- 45 E. ELÖD und H. ZAHN, *Melliand* 30, 17, 349 (1949).
- 46 J. BOULTON und D. L. C. JACKSON, *J. Soc. Dyers Col.* 59, 21 (1943).