

Forschungsinstitut Obernburg der AKZO Research a. Engineering N.V., Glanzstoff A.G.,
8753 Obernburg/BRD

Zur thermischen Zersetzung von Nylon 6.6

III. *) Messungen zur Thermolyse von Nylon 6.6 und 6.10

Fritz Wiloth

(Eingegangen am 25. September 1970)

ZUSAMMENFASSUNG:

Unter verschiedenen Zustandsbedingungen wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Schädigung von Nylon 6.6 und Nylon 6.10 vergleichend untersucht. Die erheblich größere thermische Unbeständigkeit von Nylon 6.6 läßt sich auf die Ringschlußtendenz des Adipinsäurebausteines zurückführen. In Gegenwart von Wasser ist die Thermolyse überwiegend durch Reaktionen der Endgruppen, in wasserfreien hochmolekularen Systemen durch Reaktionen an den Kettenamidgruppen bestimmt, wobei hier der primäre Reaktionsschritt darin besteht, daß eine Amidgruppe unter Bildung einer Aminoendgruppe und einer Cyclopentanon-Endgruppe gespalten wird. Die sekundären Zersetzungsprodukte sind in beiden Fällen Verbindungen, die sich aus der Reaktion von Cyclopentanon mit Aminen bilden, teilweise auch Folgeprodukte aus der Reaktion von NH_3 mit $-\text{COOH}$ und $-\text{NHCO}-$. Nicht in allen Fällen läßt sich die teilweise starke Vernetzungstendenz und die NH_3 -Menge aus der Bildung sekundärer Amine erklären. Für den Ursprung der bei Nylon 6.6 beobachteten relativ großen Mengen von NH_3 und CO_2 läßt sich auf Grund früherer Modelluntersuchungen eine befriedigende Erklärung geben.

SUMMARY:

The temperature dependency of the thermal degradation of Nylon 6.6 and Nylon 6.10 was compared under different state conditions. The considerably more pronounced thermal instability of Nylon 6.6 can be understood from the ring closure tendency of the adipic-acid component. In the presence of water the thermolysis is predominantly determined by reactions of the endgroups and in dry high-molecular systems by reactions involving chain-amide-groups, where the primary reaction step consists in a break of an amide-bond forming an amino-endgroup and a neutral cyclopentanone endgroup. In both cases the secondary products of the breakdown are compounds resulting from the reaction of cyclopentanone with amines, and partly products from the reaction of NH_3 with $-\text{COOH}$ and $-\text{NHCO}-$. Not in all cases the strong tendency for gelation and the amount of NH_3 can be understood from the formation of secondary amines. The origin of relatively large amounts of NH_3 and CO_2 found in Nylon 6.6-degradation can satisfactorily be explained on the basis of previous model investigations.

*) II. s. 1).

1. Einleitung

Bei der technischen Herstellung von Nylon 6.6 durchläuft das Produkt sehr verschiedene Konzentrations- und Zustandsbedingungen. Im Bereich der Vorkondensation steht die Schmelze bei hohen Wassergehalten unter einem Eigendampfdruck, der im Temperaturbereich von etwa 215 bis 260 °C auf 15–18 Atü eingestellt wird. Die Endphase der Kondensation verläuft bei kleinen Wassergehalten drucklos bei Temperaturen von 265–275 °C zumeist unter Stickstoffspülung, gelegentlich auch unter Vakuum. Während der Weiterverarbeitung zu geformten Gebilden steht eine hoch getrocknete Schmelze beispielsweise in Spinnleitungen bei Temperaturen von 285–305 °C unter sehr hohen Drucken von 60–120 Atü.

Aus Beobachtungen verschiedener Art ließ sich vermuten, daß den drei genannten Reaktionsbedingungen verschiedene Typen der rein thermischen Zersetzung von Nylon 6.6 entsprechen.

Zur Klärung der Verhältnisse wurden Untersuchungen bei entsprechenden Reaktionsbedingungen durchgeführt:

1. Ein Autoklavenversuch, bei dem ein Nylon 6.6-Vorkondensat über lange Zeit unter 18 Atü Wasserdampfdruck gehalten wurde.
2. Reaktionskinetische Versuchsreihen in geschlossenen Glasrohren mit scharf getrocknetem Ausgangsmaterial hohen Polymerisationsgrades.
3. Reaktionskinetische Versuchsreihen in offenen Glasgefäßen ebenfalls mit scharf getrocknetem Ausgangsmaterial hohen Polymerisationsgrades.

Die reaktionskinetischen Versuchsreihen wurden jeweils bei Nylon 6.6 (Poly-hexamethylenadipinamid) und zum Vergleich mit Nylon 6.10 (Poly-hexamethylensebacinamid) durchgeführt. Vergleichende Untersuchungen zur Thermolyse dieser beiden Systeme finden sich bereits in der Literatur^{2–4}).

In Abhängigkeit von der Reaktionszeit wurden jeweils die Lösungsviskosität, die basischen und die sauren reaktiven Gruppen sowie bei den Versuchen in offenen Glasgefäßen auch die flüchtigen Reaktionsprodukte bestimmt.

Über die Versuche und ihre Ergebnisse soll nachstehend berichtet werden.

2. Viskositätsmessungen

Aus chemischen Endgruppenbestimmungen kann nur dann auf das Molekulargewicht geschlossen werden, wenn die Konstitution des Produktes bezüglich der erfaßten reaktiven Gruppe bekannt ist. Da diese

Voraussetzung bei thermisch geschädigten Polyamiden nicht gegeben ist, wurden bei sämtlichen Produkten viskosimetrische Daten als Bezugsgrößen für die titrierten Molekulargewichte herangezogen.

Um authentische Bezugskurven zwischen Endgruppengehalt und Viskosität zu erhalten, wurden bei ungeschädigten Proben von Nylon 6.6 und Nylon 6.10 sowohl die Endgruppen als auch die „Lösungviskosität“ bestimmt. Unter der Lösungviskosität (LV) verstehen wir die relative Viskosität von Polymerlösungen konstanter Konzentration in einem bestimmten Lösungsmittel. Die Messungen wurden sowohl in 90-proz. Ameisensäure als auch in *m*-Kresol als Lösungsmittel durchgeführt³⁾, zunächst deshalb in zwei Lösungsmitteln, weil Nylon 6.10 von einer bestimmten Molekülgröße ab in Ameisensäure unlöslich wird. Die LV-Messungen in 90-proz. Ameisensäure sind stets in 1-proz. Lösungen, die in *m*-Kresol wegen zu hoher Viskosität stets in 0,5-proz. Lösungen durchgeführt worden.

Tab. 1. Lösungsviskositäten von Nylon 6.6 und Nylon 6.10 in HCOOH (1 Gew.-%) und *m*-Kresol (0,5 Gew.-%) bei 25°C und Zahlenmittelwerte des Polymerisationsgrades \bar{P} auf Grund von Endgruppentitrationen

Präp. Nr.	LV		\bar{P}			Präp. Nr.	LV		\bar{P}		
	HCOOH	<i>m</i> -Kre- sol	NH ₂	COOH	Mittel		HCOOH	<i>m</i> -Kre- sol	NH ₂	COOH	Mittel
Nylon 6.6						Nylon 6.10					
132	1,23	1,26	25,5	24,4	24,9	206	1,55	1,49	52,2	56,0	54,3
133	1,53	1,43	56,2	56,5	56,3	210	1,69	1,56	66,5	69,3	67,9
134	1,75	1,54	77,5	70,9	74,2	205	1,79	1,62	73,2	81,4	77,1
218	1,93	1,67	95,9	97,6	96,7	213	1,78	1,63	77,1	81,4	78,7
138 B	2,06	1,69	108	98,1	103	216	1,89	1,68	86,0	93,0	89,5
139 B	2,31	1,79	127	118	122	209	1,96	1,70	89,1	99,8	94,5
230	2,47	1,92	164	160	162	228	—	1,78	102	110	106
277 A	2,71	1,99	185	171	178	239	—	1,84	116	125	121
277 B	2,84	2,05	196	181	189	215	—	1,86	127	127	127
277 C	2,97	2,08	216	202	209	212	—	1,90	127	146	136
277 D	3,16	2,20	232	214	223	180 A	—	1,93	134	140	137
277 E	3,19	2,24	243	228	236	182 A	—	1,97	150	156	153
294 B	2,34	1,84	148	138	143	180 B	—	1,99	151	161	156
						182 B	—	2,05	172	175	174
						180 C	—	2,09	174	189	182
						182 C	—	2,18	197	207	202
						182 D	—	2,31	234	272	253

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Daten lassen sich gut durch die folgenden Beziehungen wiedergeben:

Für Nylon 6.6 gilt in 90-proz. Ameisensäure bei 25°C in 1 gew.-proz. Lösung für den Polymerisationsgradbereich von etwa $\bar{P} = 40$ bis 300 die lineare Beziehung (auch auf Grund hier nicht aufgeführter Daten):

$$LV = 1,02 + 0,94 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P} \quad (1)$$

Für Nylon 6.6 gilt in *m*-Kresol bei 25 °C in 0,5 gew.-proz. Lösung für etwa denselben Polymerisationsgradbereich

$$(LV - 1) = 2,85 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}^{0,69} \quad (2)$$

Für Nylon 6.10 gilt in *m*-Kresol bei 25 °C in 0,5 gew.-proz. Lösung für etwa denselben Polymerisationsgradbereich

$$(LV - 1) = 3,70 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}^{0,65} \quad (3)$$

Die in den Gln. (1) bis (3) und in Tab. 1 angegebenen Polymerisationsgrade \bar{P} sind Zahlenmittelwerte, die aus dem Ergebnis der Endgruppentitrationen berechnet worden sind. \bar{P} hat die Bedeutung

$$\bar{P} = \pi + 1 \quad (4)$$

mit π = mittlere Anzahl der Kettenamidgruppen pro Molekülkette. Daher liegt für Nylon 6.6 ein Grundmolekulargewicht von $C_6H_{11}ON = 113,16$ g und für Nylon 6.10 von $C_8H_{15}ON = 141,21$ g zu Grunde. Bezeichnet *s* die Anzahl der pro Grundmol (GM) gefundenen Endgruppen einer Sorte, so ergibt sich \bar{P} zu:

$$\bar{P} = 1/s \quad (5)$$

3. Ausgangsprodukte

Thermisch ungeschädigte und endgruppenäquivalente Ausgangs- bzw. Vergleichsprodukte lassen sich bei Nylon 6.6 nur durch Polykondensation der monomeren Komponenten in Gestalt des Salzes in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes, also durch Feststoffpolykondensation, gewinnen. Für hohe Polymerisationsgrade ist eine Kondensation in mehreren Stufen unter jeweiliger sorgfältiger Zwischentrocknung notwendig. Vorkondensate mit Polymerisationsgraden über 50 können dabei auch in offenen Gefäßen unter mäßiger N_2 -Spülung in festem Zustand weiterkondensiert werden. Die Ausgangsprodukte Nr. 230, Nr. 294 B und Nr. 171 für die Thermolysenversuche und die Präparate für die LV (\bar{P})-Bezugskurven sind mit Ausnahme der Nylon 6.10-Reihen Nr. 180 und Nr. 182 in dieser Weise hergestellte Laborpräparate. Über die Herstellungsbedingungen orientiert Tab. 2.

Das vergleichsweise untersuchte Nylon-6.6-Präparat Nr. 939 ist ein im Autoklaven unter besonders schonenden Bedingungen in der Schmelze hergestelltes Kondensat.

Tab. 2. Herstellungsbedingungen der Vergleichs- und Ausgangsprodukte. HMD = Hexamethyldiamin; AS = Adipinsäure; SS = Sebacinsäure

Präp. Nr.	Start- Substanz Nr.	Reaktions-		Präp. Nr.	Start- Substanz Nr.	Reaktions-	
		zeit (h)	temp. (°C)			zeit (h)	temp. (°C)
Nylon 6.6				Nylon 6.10			
132	HMD + AS	4	220	201	HMD + SS	4	220
133	132	0,1	205	205	201	1	230
134	132	1	220	206	201	1	182
138 B	132	2	210	209	205	1	230
139 B	138 B	1	215	212	209	1	230
207	HMD + AS	4	220	215	212	1	230
218	207	1,5	230	210	206	1	182
230	218	1,5	230	213	210	1	182
277 A	230	1	205	216	213	1,5	182
277 B	230	2	205	228	216	2,5	182
277 C	230	4	205				
277 D	230	6	205	239	228	3	182
277 E	230	8	205	141	HMD + SS	4	220
289	HMD + AS	4	220	171	141	16	180
293	289	1,5	230	180 A	171	0,5	241
294 B	293	1,5	230	180 B	171	1	241
				180 C	171	2	241
				182 A	171	0,5	256
				182 B	171	1	256
				182 C	171	2	256
				182 D	171	4	256

Insbesondere die als Ausgangsmaterialien für Thermolysenversuche verwendeten Präparate Nr. 230, Nr. 294 B und Nr. 171 sind nach mehreren Methoden auf Anzeichen thermischer Schädigung geprüft worden:

1. Bestimmung der UV-Absorption⁵⁾ bei 290 m μ in 1 gew.-proz. Lösungen in 90-proz. Ameisensäure bei 1 cm Schichtdicke für pyridinartige Verbindungen (UV-Wert, Extinktion ϵ).
2. Bestimmung der mit Bromwasser titrierbaren Rotfärbung in Eisessig oder in gesättigten methanolischen MgCl₂-Lösungen (Methode der Bromtitration).
3. Farbreaktion mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (EHRLICHS Reagens⁶⁻⁸⁾) auf pyrrolartige Verbindungen; hochempfindlich.
4. Bestimmung des Gehaltes an ω,ω' -Diamino-dihexylamin (DDH^{4,9,10)}) durch Papierchromatographie nach Totalverseifung. Nachweisgrenze 0,15 mMol DDH pro Grundmol.

Soweit die einzelnen Teste möglich waren (Löslichkeit), fielen sie sämtlich negativ aus.

4. Thermische Schädigung eines Nylon-6.6-Vorkondensates in Gegenwart von Wasser unter Druck

Eine aus 60-proz. AH-Salzlösung (20 kg AH-Salz) hergestellte Vorkondensatschmelze wurde in einem 50-l-Autoklaven 70 Std. lang bei 260 °C unter einem Eigendampfdruck von 18 Atü gehalten. Beim Erreichen dieser Bedingungen liegt der freie Wassergehalt der Schmelze bei etwa 6 Gew.-%. In Abständen von 10 Std. wurden Proben entnommen und mit den bereits erwähnten Methoden untersucht. Schließlich wurde das Produkt durch Entspannen innerhalb von 110 Min. unter Temperatursteigerung auf 273 °C und einer drucklosen Stickstoffspülung von 30 Min. bei 274 °C in normaler Weise zu Ende kondensiert. Infolge starker Vernetzung war ein Abzug kaum möglich. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 3.

Tab. 3. Thermische Schädigung eines Nylon-6.6-Vorkondensates bei 260 °C unter 18 Atü Eigendampfdruck. s und die Anzahl der titrierbaren Gruppen sind angegeben in mÄqu/GM *)

Probe Nr.	Standzeit (h)	LV in HCOOH 1%	s aus der LV	Titrierbare Gruppen ^{a)}		UV-Wert ϵ	Bromverbrauch	DDH-Gehalt (mMol/GM)
				NH ₂	COOH			
0	1	1,34	29,4	27,4	30,8	0,06	—	0,6
1	10	1,36	27,6	25,8	27,8	0,19	1,5	
2	20	1,35	28,5	27,3	27,1	0,41	2,6	
3	30	1,35	28,5	27,8	28,9	0,72	4,1	
4	40	1,35	28,5	28,6	26,8	1,02	5,6	
5	50	1,34	29,4	30,6	28,1	1,36	7,3	
6	60	1,35	28,5	31,9	27,8	1,74	9,2	
7	70	1,34	29,4	32,5	27,4	2,12	11,1	10,5
Abzug	73	unlös.	—	13,9	12,7	unlös.	unlös.	9,0

^{a)} NH₂ symbolisiert alle basischen und COOH alle sauren titrierbaren Gruppen in den zerkleinerten und getrockneten Proben.

*) GM = Grundmol.

Der auffallendste Befund ist zunächst der, daß sich Nylon 6.6-Ketten unter hohem Wasserdampfdruck scheinbar als thermisch beständig erweisen, soweit sich das aus konstanten LV-Werten und nur wenig veränderlichen basischen und sauren Gruppen bei relativ guter Äquivalenz dieser Gruppen und übereinstimmender Ketten- und Endgruppenzahlen schließen läßt. Dennoch kann sich offensichtlich ein Kondensat, das alle diese Eigenschaften besitzt, bei weiteren Untersuchungen als thermisch beträchtlich geschädigt herausstellen.

Die Proben mit langer Reaktionszeit besaßen einen sehr beträchtlichen Gehalt an DDH, was die hohe Vernetzungstendenz des Produktes unter den verschärften Kondensationsbedingungen der Endphase erklären kann¹⁰⁾ (ca. 1 Mol-% trifunktioneller Vernetzer). Die Tatsache, daß auch die letzte während der Druckperiode entnommene Probe trotz ihres etwa gleich hohen DDH-Gehaltes in HCOOH noch löslich war, bildet hierzu keinen Widerspruch. Nach der Theorie der Gelierung durch multifunktionelle Komponenten¹¹⁾ ist nämlich der Vernetzungsgrad und damit auch der sog. Gelpunkt nicht nur von der Konzentration des Vernetzers, sondern auch vom Umsatzgrad der Endgruppen abhängig.

Durch quantitative Überprüfung durch die UV-Absorption und die Bromtitration sowie qualitative Prüfung mit EHRLICHs Reagenz ließ sich das Auftreten komplizierterer Strukturelemente in allen Proben nachweisen. UV-Wert und Bromverbrauch⁵⁾ stiegen etwa linear mit der Reaktionszeit an (Tab. 3), auch die Farbreaktion auf EHRLICHs Reagenz wurde entsprechend stärker positiv.

5. Thermolyse wasserfreier hochmolekularer Produkte in geschlossenen Reaktoren

Tab. 4. Thermolyse wasserfreier (0,02–0,03 Gew.-% H₂O) hochmolekularer Nylon-6.6-Kondensate in geschlossenen Glasrohren, s = Anzahl der Kettenmoleküle. s und die Anzahl der reaktiven Gruppen sind angegeben in mÄqu/Grundmol

Präp. Nr.	Reaktionszeit		LV in		s aus LV in		Titrierbare Gruppen ^{a)}	
	(h)	temp. (°C)	HCOOH 1 %	m-Kresol 0,5 %	HCOOH	m-Kresol	NH ₂	COOH
1.) Feststoffkondensat Nr. 230 als Ausgangsmaterial								
230	0	—	2,47	1,92	6,48	6,47	6,11	6,25
235 A	0,5	273	3,11	2,16	4,50	4,63	4,21	4,31
B	1		3,20	2,21	4,31	4,35	4,46	3,61
C	2		3,22	2,16	4,27	4,63	4,90	2,69
D	4		2,89	1,97	5,03	6,00	6,17	1,85
E	6		2,55	1,83	6,13	7,51	8,41	1,26
234 A	0,5	285	3,10	2,14	4,52	4,74	4,99	4,04
B	1		3,04	2,10	4,65	5,00	5,52	2,95
C	2		2,80	1,97	5,29	6,00	6,56	2,09
D	4		2,18	1,64	8,13	11,0	10,9	1,30
E	6		1,91	1,49	10,6	16,1	15,4	0,95
233 A	0,5	305	2,46	1,83	6,54	7,51	7,38	2,67
B	1		2,20	1,67	7,94	10,2	10,4	1,78
C	2		1,78	1,45	12,4	18,3	15,9	1,31
D	4		1,49	1,29	20,0	34,5	29,9	1,10
E	6		1,37	1,22	26,9	51,5	46,8	1,10

Tab. 4. (Fortsetzung)

Präp. Nr.	Reaktions-		LV in		s aus LV in		Titrierbare Gruppen ^{a)}	
	zeit (h)	temp. (°C)	HCOOH 1 %	m-Kresol 0,5 %	HCOOH	m-Kresol	NH ₂	COOH
2.) Feststoffkondensat Nr. 294 B als Ausgangsmaterial								
294 B	0	—	2,34	1,84	7,14	7,39	6,74	7,26
307 A	0,5	285	2,98	2,06	4,78	5,27	5,11	4,88
B	1		3,22	2,07	4,27	5,20	4,68	3,58
C	2		3,11	2,08	4,50	5,13	5,39	2,58
D	4		2,68	1,84	5,65	7,39	7,35	1,71
E	6		2,39	1,68	6,85	10,0	9,98	1,21
308 A	0,5	305	2,68	1,89	5,65	6,79	6,66	4,08
B	1		2,35	1,70	7,04	9,62	9,89	2,32
C	2		1,87	1,48	11,1	17,2	17,1	1,71
D	4		1,55	1,31	17,7	31,3	33,4	1,14
E	6		1,45	1,25	21,8	42,8	49,7	1,13
3.) Schmelzkondensat Nr. 939 als Ausgangsmaterial								
939	0	—	2,42		6,71		5,31	7,97
939 A	0,5	285	2,99		4,76		3,60	6,01
B	1		3,02		4,69		3,72	4,46
C	2		2,90		5,00		4,51	3,41
D	4		2,45		6,58		6,93	2,23
E	6		2,18		8,13		9,65	1,55
940 A	0,33	305	2,79		5,32		4,60	5,44
B	0,67		2,67		5,68		5,64	4,11
C	1		2,44		6,62		7,24	3,08
D	2		2,01		9,52		12,1	2,11
E	3		1,65		14,9		17,6	1,23

^{a)} NH₂ symbolisiert alle basischen und COOH alle sauren titrierbaren Gruppen in den festen geraspelten und getrockneten Pyrolyseprodukten. Die Präparate Nr. 307 und 308 wurden in zerkleinertem Zustand mit Wasser gewaschen

Den Thermolysenversuchen mit endgruppenarmen, paraktisch wasserfreien (0,022 Gew.-%) Kondensaten liegt als Ziel zu Grunde, möglichst viel über die primären Schritte der Schädigung zu erfahren, die im wesentlichen die Kettenamidgruppen betreffen muß. Daher wurde der Temperaturbereich bis 305 °C gewählt, ein Bereich, der auch technisch interessant ist und über den bereits Literaturangaben^{2-3,10,12,13)} vorliegen. Über die Thermolyse bei Temperaturen oberhalb von 305 °C vgl.^{3,14-16)}.

Die Versuchsbedingungen und Meßergebnisse sind in den Tab. 4 u. 5 zusammengefaßt. Da bei Thermolysenversuchen das Hauptinteresse bei den chemischen Reaktionen liegt, sind in den Tabellen die Konzentratio-

Tab. 5. Thermoanalyse wasserfreier ($< 0,02$ Gew.-% H_2O) hochmolekularer Nylon-6.10-Kondensate in geschlossenen Glasrohren. s = Anzahl der Kettenmoleküle. s und die Anzahl der reaktiven Gruppen sind angegeben in mÄq./Grundmol

Präp. Nr.	Reaktions-		LV in <i>m</i> -Kresol 0,5 %	s aus LV in <i>m</i> -Kresol	Titrierbare Gruppen ^{a)}	
	zeit (h)	temp. (°C)			NH ₂	COOH
171	0	—	1,83	8,31	8,52	8,08
188 A	0,5	273	2,04	5,87	6,13	5,70
B	1		2,18	4,83	5,32	4,68
C	2		2,29	4,21	4,62	4,22
D	3		2,42	3,63	4,13	3,56
E	4		2,41	3,67	4,06	3,57
F	6		2,46	3,48	4,03	3,33
177 A	0,5	285	2,10	5,38	5,72	5,29
B	1		2,20	4,71	4,87	4,42
C	2		2,42	3,63	4,42	3,86
D	3		2,47	3,44	4,11	3,72
E	4		2,52	3,27	4,09	3,41
F	6		2,51	3,30	3,90	3,31
175 A	0,5	305	2,19	4,77	5,29	4,99
B	1		2,32	4,07	4,71	4,12
C	2		2,36	3,88	4,42	3,54
D	3		2,40	3,71	4,42	3,32
E	4		2,40	3,71	4,51	3,18
F	6		2,34	3,97	4,88	3,26

a) NH₂ symbolisiert alle basischen und COOH alle sauren titrierbaren Gruppen in den festen geraspelten und getrockneten Pyrolyseprodukten.

nen der gefundenen basischen und sauren Gruppen angegeben; zum besseren Vergleich sind dementsprechend auch die Ergebnisse der Viskosimetrie in die mittlere Anzahl der vorhandenen Molekülketten in mMol pro Grundmol umgerechnet worden. Die Meßergebnisse beinhalten die folgenden Feststellungen.

Bei Reaktionsbeginn ist zunächst sowohl bei Nylon 6.6 als auch bei Nylon 6.10 die normale Weiterkondensation unter nahezu äquivalenter Abnahme beider Endgruppenarten dominierend. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man jedoch bei Nylon 6.6 ein immer stärker werdendes, mit der Reaktionszeit nahezu lineares Anwachsen der basischen Gruppen^{2,12)}, das gleichzeitig mit einer Abnahme der LV verbunden ist. Aus Abb. 1, in der die Meßergebnisse für Nylon 6.6 graphisch dargestellt sind, erkennt man, daß die Anzahl der titrierbaren basischen Gruppen jeweils gut übereinstimmt mit der aus den Viskositätsmessungen, besonders in

m-Kresol, ermittelten Anzahl der Molekülketten. Daraus und aus dem monoton abfallenden Gang der COOH-Gruppen läßt sich auf Spaltungsreaktionen (LV-Maximum, Kettenzahlminimum) an Kettenamidgruppen schließen, die im wesentlichen zur Bildung einer titrierbaren basischen

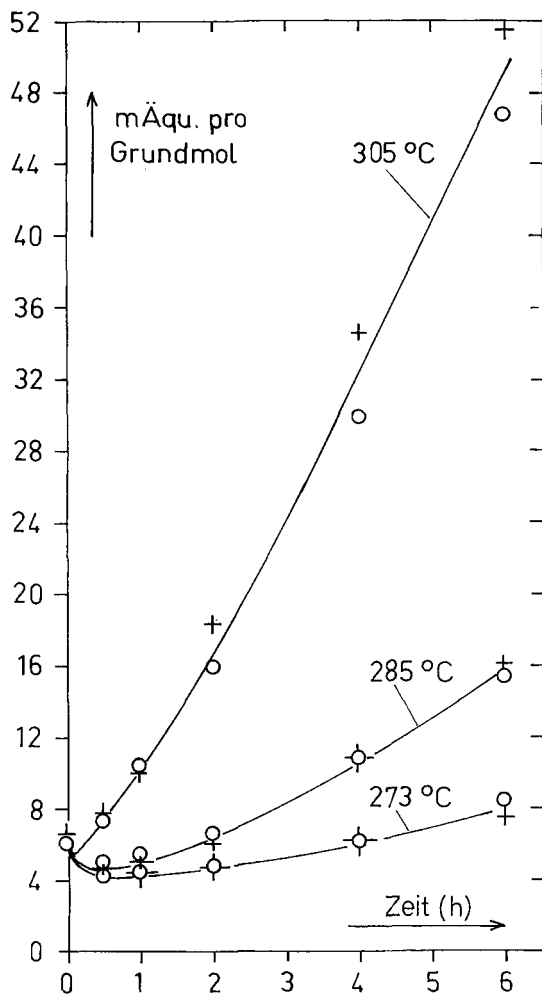


Abb. 1. Thermolyse von hochmolekularem Nylon 6.6 in geschlossenen Glasrohren. Vergleich der Anzahl der titrierbaren basischen Gruppen (○) mit der aus Viskositätsmessungen in *m*-Kresol ermittelten Anzahl der Molekülketten (+) für 273, 285 und 305 °C

und einer neutralen Endgruppe führen. Die beobachtete Induktionsperiode deutet auf einen Primärschritt mit anschließenden Folgereaktionen hin. Das Auftreten einer relativ kleinen Menge von Ammoniumcarbaminaten (vgl. Tab. 6) weist darauf hin, daß im Bereich dieser Folgereaktionen die Identität der basischen Gruppen mit basischen Endgruppen etwas

gestört sein kann. Der relativ starke und nach Durchlaufen des Minimums mit der Zeit nahezu lineare Anstieg der basischen Gruppen zeigt, daß die beobachtete Spaltungsreaktion wesentlich eine Funktion der Kettenamidgruppen sein muß, da deren Konzentration als einzige so groß ist, daß der beobachtete Umsatz ihre Konzentration nur wenig ändert. Damit ist sichergestellt, daß eine sehr wesentliche Schädigungsreaktion vorhanden ist, die praktisch unabhängig von der Konzentration der Endgruppen sein muß und die auch in anfänglich hochgetrocknetem Material abläuft. Der Anstieg der titrierbaren basischen gegenüber den sauren Gruppen ist ein typisches und leicht feststellbares Merkmal thermischer Schädigung, zumindest bei Nylon 6.6.

Es ist bisher nicht geklärt, warum die aus der LV in HCOOH ermittelten Kettenzahlen weniger gut mit der Anzahl der titrierbaren basischen Gruppen übereinstimmen als die aus der LV in *m*-Kresol ermittelten Kettenzahlen (Tab. 4). Vielleicht liegt darin ein Hinweis auf ein beginnendes Auftreten verzweigter, aber noch löslicher Strukturen, auf die HCOOH möglicherweise empfindlicher anspricht als *m*-Kresol. Man vergleiche hierzu auch Tab. 8.

Die Anzahl der titrierbaren sauren Gruppen, die man dem ganzen Erscheinungsbild nach mit COOH-Endgruppen identifizieren kann, nimmt während der gesamten Thermolyse monoton ab²⁾, jedoch anscheinend nicht bis unter die Erfassungsgrenze (Tab. 4). In Anbetracht der teilweise gleichzeitig sehr hohen NH₂-Gruppenkonzentration muß man annehmen, daß auch COOH-Gruppen neu gebildet werden, wenn auch bei weitem weniger als NH₂-Gruppen.

Das Reaktionsbild von Nylon 6.10 ist in dem untersuchten Zeit- und Temperaturbereich nahezu das einer normalen, durch ein Endgruppen-gleichgewicht begrenzten Endgruppenkondensation (Tab. 5). Bei 305 °C macht sich aber auch hier ein zwar geringer, aber eindeutiger Anstieg der NH₂-Gruppen bemerkbar. Dem normalen Reaktionsbild entsprechend bleibt auch die Anzahl der COOH-Gruppen relativ hoch und damit auch die Endgruppendifferenz in der Größenklasse der zu Reaktionsbeginn bereits vorhandenen Differenz. Die Anzahl der durch die Viskositätsmessung ausgewiesenen Molekülketten entspricht häufig dem Mittelwert aus der Anzahl der titrierten NH₂- und COOH-Gruppen, in einigen Fällen entspricht sie im Gegensatz zu den Messungen bei Nylon 6.6 besser dem COOH-Wert. Kettenspaltung war also bei Nylon 6.10 kaum eingetreten. Damit hat sich auch hier der aus Literaturangaben^{2,4)} folgende Befund bestätigt, daß nicht die HMD-, sondern die Adipinsäurekomponente in Nylon 6.6 für die gegenüber anderen Polyamiden pauschal etwa 10 mal so starke thermische Unbeständigkeit von Nylon 6.6 verantwortlich ist.

Um die erschlossene, weitgehende Identität von basischen Gruppen mit Endgruppen durch weitere Messungen zu erhärten, wurden bei den Versuchsreihen Nr. 307 und 308 die Thermolyseprodukte von Nylon 6.6 in geschlossenen Glasrohren auch auf ihre freien und gebundenen Gehalte an NH_3 und CO_2 untersucht (Tab. 6).

Tab. 6. NH_3 - und CO_2 -Gehalte von Nylon-6.6-Thermolyseprodukten in geschlossenen Glasrohren vor und nach saurer Verseifung. Die angegebenen Konzentrationen gelten für 1 Grundmol des Ausgangsmaterials

Vers. Nr.	Reakt.- Zeit (h)	$\text{NH}_2^{\text{a})}$ (mÄqu.)	Vor der Verseifung		Nach der Verseifung	
			NH_3 (mMol)	CO_2 (mMol)	NH_3 (mMol)	CO_2 (mMol)
294 B	—	6,74	—	—	—	—
Temperatur 285 °C						
307 A	0,5	5,11	0,00	0,34	0,45	2,27
B	1	4,68	0,09	1,25	2,26	3,02
C	2	5,39	0,29	2,32	3,77	3,88
D	4	7,35	0,68	2,58	5,28	6,78
E	6	9,98	1,49	3,74	7,39	9,80
Temperatur 305 °C						
308 A	0,5	6,66	0,18	0,78	4,53	5,2
B	1	9,89	0,32	2,00	12,1	7,2
C	2	17,1	1,80	5,42	13,0	6,0
D	4	33,4	2,56	12,5	25,1	9,3
E	6	49,7	4,29	18,8	61,1	12,7

a) NH_2 symbolisiert die Gesamtanzahl der basischen Gruppen, die im festen geraspelten und mit Wasser gewaschenen Pyrolysenprodukt titrierbar waren.

Die Analysenwerte vor der Verseifung umfassen die gasförmigen und die als Ammoniumcarbaminate bzw. -carbonate mit Wasser auswaschbaren Mengen an NH_3 und CO_2 . Die gegenüber den insgesamt titrierbaren basischen Gruppen (NH_2 -Werte) relativ kleinen Werte an NH_3 zeigen, daß die Anzahl der titrierbaren basischen Gruppen durch einen Gehalt an Ammoniumcarbonaten kaum verfälscht sein kann. Zusammen mit den ebenfalls bestimmten DDH-Werten (vgl. Tab. 10) bestätigt also auch die direkte Analyse weitgehend die Identität der titrierbaren basischen Gruppen mit Endgruppen. Man bemerkt ferner, daß die Reaktionsprodukte freies überschüssiges CO_2 enthalten, woraus sich der in den Rohren teilweise vorhandene Druck erklärt. Die bei der Verseifung frei werdende CO_2 -Menge dürfte größtenteils Carbaminsäuren entstammen. Besonders

auffallend ist die große Menge des durch Verseifung gebildeten NH_3 , die in der Größenordnung der titrierbaren basischen Gruppen liegt. Sie läßt die Vermutung zu, daß die neutrale Endgruppe überwiegend $-\text{CO}-\text{NH}_2$ und $-\text{C}\equiv\text{N}$ sein könnte.

Die Reaktionsprodukte der Thermolysenversuche mit Nylon 6.6 in geschlossenen Gefäßen bei 285 und 305 °C sind ferner ebenfalls mit den schon erwähnten weiteren Methoden auf das Auftreten komplizierterer Strukturelemente geprüft worden. Auf die Bestimmung des Gehaltes an Diamino-dihexylamin kommen wir im nächsten Abschnitt zu sprechen. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 7.

Tab. 7. Bildung komplizierterer Strukturelemente bei der Thermolyse von Nylon 6.6 in geschlossenen Glasrohren. UV-Wert ϵ und Bromtitration in Eisessig. Vergleich mit der Differenz (NH_2-COOH)

Präp. Nr.	Reakt.-Zeit (h)	Differenz NH_2-COOH	UV-Wert ϵ	Bromverbrauch (mMol/GM)
230	Ausg.-Mat.	-0,14	< 0,01	0
Temperatur 285 °C				
234 A	0,5	0,95	0,15	0,47
B	1	2,57	0,23	0,65
C	2	4,47	0,32	0,95
D	4	9,6	0,61	1,55
E	6	14,4	0,87	2,18
Temperatur 305 °C				
233 A	0,5	4,71	0,39	0,65
B	1	8,6	0,50	1,55
C	2	14,6	0,84	3,81
D	4	28,8	1,66	8,00
E	6	45,7	2,44	11,75

Zunächst zeigen die Analysen, daß neben der schon erwähnten Ketten-spaltung weitere Reaktionen auftreten, die offenbar zu ähnlichen sekundären Zersetzungsprodukten führen wie die Thermolyse endgruppenreicher Vorkondensate. Tab. 7 läßt erkennen, daß hier nicht nur der UV-Wert und der Bromverbrauch, sondern auch die Differenz aus basischen und sauren Gruppen etwa linear mit der Zeit für beide Temperaturen zunimmt.

Bemerkenswert ist ferner der Befund, daß alle Thermolysenprodukte bis zu 6 Stdn. Reaktionszeit in Ameisensäure löslich waren. Im geschlossenen Reaktor traten also trotz eines kleinen Gehaltes an DDH (vgl. Tab. 10) auch hier Vernetzungsreaktionen in deutlichem Ausmaß nicht ein.

In Tab. 4 sind zwei Thermolysenreihen mit einem in der Schmelze hergestellten Nylon 6.6-Präparat mit aufgeführt. Man erkennt, daß ein im wesentlichen gleiches thermisches Verhalten wie bei einem Feststoff-Präparat beobachtet wird.

6. Thermolyse wasserfreier hochmolekularer Produkte in offenen Reaktoren

Zum Vergleich mit den Thermolysenergebnissen in geschlossenen Glasrohren wurden die Versuche mit wasserfreien hochmolekularen Produkten unter sonst weitgehend gleichen Bedingungen auch in offenen Glasgefäßen (drucklos) durchgeführt.

Tab. 8. Thermolyse wasserfreier (0,022 Gew.-% H_2O) hochmolekularer Nylon-6.6-Kondensate in offenen Glasgefäßen. s = Anzahl der Kettenmoleküle. s und die Anzahl der titrierbaren Gruppen sind angegeben in mÄqu./Grundmol

Präp. Nr.	Reakt.-Zeit (h)	LV in		s aus LV in		Titrierbare Gruppen ^{a)}		Flücht. Produkte mMol/GM	
		HCOOH 1%	m-Kresol 0,5%	HCOOH	m-Kresol	NH ₂	COOH	NH ₃	CO ₂
230	0	2,47	1,92	6,48	6,47	6,11	6,25	—	—
Temperatur 273°C									
238 A	0,5	3,13	2,20	4,44	4,41	4,27	4,53	0,23	0,22
B	1	3,68	2,40	3,53	3,52	3,74	3,14	0,39	0,35
C	2	4,30	2,54	2,87	3,07	3,37	2,16	0,94	0,79
D	4	—	2,48	—	3,25	4,54	0,85	1,95	1,76
E	6	unlös.	2,73	—	2,59	4,07	unlös.	3,22	2,92
Temperatur 285°C									
237 A	0,5	3,27	2,20	4,18	4,41	3,75	3,82	0,34	0,34
B	1	4,00	2,40	3,15	3,52	3,78	2,49	0,80	0,64
C	2	—	2,34	—	3,75	4,17	1,55	1,33	1,44
D	4	unlös.	2,32	—	3,84	5,75	unlös.	3,70	3,32
E	6	unlös.	2,33	—	3,79	6,95	unlös.	7,92	5,88
Temperatur 305°C									
236 A	0,5	3,42	2,14	3,92	4,74	4,74	2,77	0,74	1,01
B	1	—	2,08	—	5,13	5,98	1,58	2,58	1,77
C	2	unlös.	2,11	—	4,93	6,59	0,91	5,15	3,95
D	4	unlös.	unlös.	—	—	12,25	unlös.	16,75	10,28
E	6	unlös.	unlös.	—	—	19,10	unlös.	31,40	16,98

^{a)} NH₂ symbolisiert alle basischen und COOH alle sauren titrierbaren Gruppen in den festen geraspelten und getrockneten Pyrolyseprodukten.

Tab. 9. Thermolyse wasserfreier ($< 0,02$ Gew.-% H_2O) hochmolekularer Nylon-6.10-Kondensate in offenen Glasgefäßen. s = Anzahl der Kettenmoleküle. s und die Anzahl der titrierbaren Gruppen sind angegeben in mÄqu./Grundmol

Präp. Nr.	Reakt.-Zeit (h)	LV in <i>m</i> -Kresol 0,5 %	s aus LV in <i>m</i> -Kresol	Titrierbare Gruppen ^{a)}		Flücht. Produkte mMol/GM	
				NH ₂	COOH	NH ₃	CO ₂
171	0	1,83	8,31	8,52	8,08	—	—
Temperatur 241 °C							
197 A	0,5	1,97	6,53	7,18	6,85	0,028	0,219
B	1	2,06	5,70	6,54	6,17	0,071	0,219
C	2	2,22	4,59	5,75	—	0,099	0,233
D	4	2,50	3,34	4,57	4,23	—	0,269
E	6	2,67	2,83	3,82	3,84	—	0,290
Temperatur 285 °C							
190 A	0,5	2,09	5,46	6,25	5,75	0,071	0,170
B	1	2,26	4,37	5,15	4,96	0,085	0,205
C	2	2,77	2,59	3,33	3,02	0,113	0,269
D	3	3,09	2,00	2,86	2,46	0,170	0,311
E	4	3,49	1,53	2,54	1,78	0,155	0,318
F	6	3,88	1,22	2,54	1,67	0,269	0,453
Temperatur 305 °C							
195 A	0,5	2,04	5,87	5,87	5,22	0,127	0,396
B	1	2,66	2,86	3,78	3,37	0,212	0,417
C	2	3,13	1,95	2,85	2,11	0,240	0,481
D	4	3,60	1,43	2,78	1,21	0,353	0,636
E	6	3,53	1,49	3,79	0,80	0,693	1,053

^{a)} NH₂ symbolisiert alle basischen und COOH alle sauren titrierbaren Gruppen in den festen geraspelten und getrockneten Pyrolyseprodukten.

Die Versuchsbedingungen und Meßergebnisse sind in den Tab. 8 u. 9 zusammengefaßt.

Bei Versuchen in offenen Gefäßen tritt die Schwierigkeit auf, daß völlig homogene Reaktionsprodukte kaum zu erhalten sind. Das kann hier zu etwas größeren Unsicherheiten bei Vergleichen zwischen viskosimetrisch bestimmten Kettenzahlen und den titrimetrisch gemessenen Konzentrationen der reaktiven Gruppen führen.

Im Ganzen zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Thermolyse in geschlossenen Röhren. Während Nylon 6.10 bezüglich der reaktiven Gruppen wiederum etwa ein normales Weiterkondensationsverhalten aufweist, erkennt man, daß bei Nylon 6.6 nach Durchlaufen eines Minimums auch hier die basischen Gruppen gegenüber den sauren mit der Temperatur und

der Reaktionszeit anwachsen. Indessen ist der Anstieg bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie in geschlossenen Röhren.

Ein sehr gravierender Unterschied besteht darin, daß die Löslichkeit der Reaktionsprodukte bei Nylon 6.6 stark abnimmt. Bei 285 °C waren die Produkte nach 2 Stdn., bei 305 °C schon nach 1 Stde. in 90-proz. HCOOH unlöslich. In *m*-Kresol waren zwar die meisten Produkte löslich, jedoch scheinen sich die Lösungen viskosimetrisch anomal zu verhalten, wenn die Produkte länger als etwa 2 Stdn. thermisch behandelt worden waren. Trotzdem ist bei Nylon 6.6 erkennbar, daß auch in offenen Röhren

Tab. 10. Bildung von ω,ω' -Diamino-dihexylamin (DDH) bei der thermischen Behandlung von Nylon 6.6. Wassergehalte des Ausgangsmaterials 0,02–0,03 Gew.-%

Vers. Nr.	Reaktionszeit (h)	Temp. (°C)	DDH-Gehalt (mMol/GM)	Löslichkeit in 90-proz. HCOOH
a) Thermische Behandlung im geschlossenen Glasrohr				
230	0	—	0	löslich
274 A	0,5	285	~0	löslich
B	1		~0	löslich
C	2		~0	löslich
D	4,5		< 0,3	löslich
E	6		0,7	löslich
275 A	0,5	305	0,6	löslich
B	1		0,7	löslich
C	2		1,5	löslich
D	4		2,8	löslich
E	6		4,4	löslich
294 B	0	—	0	löslich
308 A	0,5	305	< 0,3	löslich
B	1		0,3	löslich
C	2		1,2	löslich
D	4		2,7	löslich
b) Thermische Behandlung im offenen Glasgefäß				
230 A	0	—	0	löslich
237 A	0,5	285	~0	löslich
B	1		~0	löslich
C	2		~0	teilw. löslich
D	4		< 0,3	unlöslich
E	6		< 0,3	unlöslich
236 A	0,5	305	~0	löslich
B	1		~0	teilw. löslich
C	2		~0	unlöslich
D	4		< 0,3	unlöslich
E	6		0,7	unlöslich

die Molekülkettenzahl im wesentlichen der Konzentration der basischen Gruppen folgt, solange der Schädigungsgrad noch nicht zu hoch liegt. Bei den Reaktionsprodukten von Nylon 6.10 waren bei den Lösungen in *m*-Kresol Gelierungserscheinungen nicht erkennbar. Demnach kann also die HMD-Komponente an sich nicht die entscheidende Ursache für die starke Vernetzungstendenz bei Nylon 6.6 in offenen Gefäßen sein.

Im Hinblick auf die Frage, inwieweit das DDH als Ursache für die hier bei Nylon 6.6 beobachtete starke Vernetzungstendenz überhaupt in Frage kommt, wurde die Bildung von DDH in geschlossenen und offenen Reaktoren auch bei einem wasserfreien hochmolekularen Produkt genauer untersucht. Die Versuchsbedingungen und Meßergebnisse sind in Tab. 10 aufgeführt.

Es ergeben sich vier überraschende Befunde: 1. Die DDH-Bildung ist im Endstadium der Nylon-6.6-Kondensation weit geringer als im Vorkondensationsstadium (vgl. Tab. 3), unter den normalen technischen Bedingungen des Spätstadiums der Kondensation sogar vernachlässigbar. 2. Die DDH-Bildung ist in geschlossenen Reaktoren deutlich stärker als in offenen, führte aber dort dennoch nicht zu nennenswert vernetzten Produkten. 3. Der DDH-Gehalt in offenen Reaktoren ist so klein, daß er bei der hier beobachteten sehr starken Vernetzung nur eine untergeordnete Rolle spielen kann; m. a. W., es muß in diesem Reaktionsstadium in offenen Gefäßen noch mindestens eine weitere stark vernetzend wirkende Verbindung auftreten. 4. Die in Tab. 8 ausgewiesene NH_3 -Bildung (vgl. auch Literaturangaben^{4,10,12,15}) ist wesentlich größer, als sie sich aus dem DDH-Gehalt der Produkte berechnen würde. Zumindest im Endstadium der Nylon 6.6-Kondensation ist also die DDH-Bildung mit Sicherheit nicht die Reaktion, welche die Hauptmenge an NH_3 liefert.

Die flüchtigen basischen Stoffe bestehen zu über 95 Mol-% aus NH_3 , die flüchtigen sauren Stoffe praktisch nur aus CO_2 . Das Molverhältnis NH_3/CO_2 liegt bei geringer und mäßiger Schädigung in der Nähe von 1; es nimmt mit dem Schädigungsgrad stark zu^{4,10} und erreichte bei Nylon 6.6 bei 305 °C nach 6 Std. annähernd den Wert 2. Bei Nylon 6.10 ist die absolute Menge an gebildetem NH_3 und CO_2 allgemein zwar wesentlich kleiner, jedoch sind diese Zersetzungsprodukte stets vorhanden und meßbar. Auffallend ist hier die bei geringer Schädigung stets überwiegende Menge an CO_2 , selbst bei 305 °C erreichte das Verhältnis NH_3/CO_2 nur etwa den Wert 0,7.

Einen sehr aufschlußreichen Befund erhält man für Nylon 6.6, wenn man die Menge der titrierten basischen Gruppen der Versuche in geschlossenen Systemen vergleicht mit der Summe aus den basischen Gruppen im

Produkt und den flüchtigen basischen Produkten bei der Reaktion in offenen Glasgefäßen (Abb. 2). Aus der Übereinstimmung beider Werte und

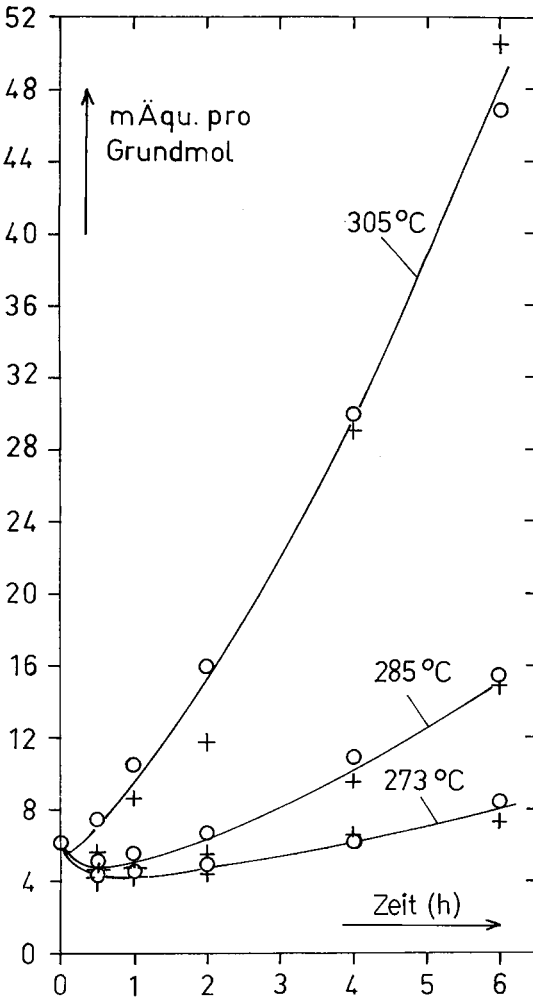


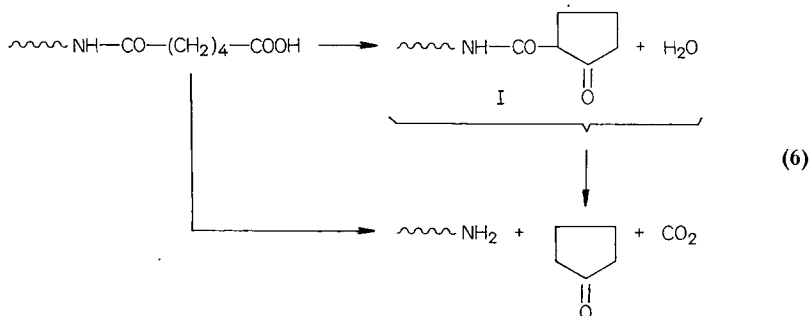
Abb. 2. Thermolyse von hochmolekularem Nylon 6.6. Vergleich der Anzahl der titrierbaren basischen Gruppen bei der Reaktion in geschlossenen Glasrohren (○) mit der Summe aus titrierbaren basischen Gruppen und flüchtigen Basen (NH_3) bei der Reaktion in offenen Glasgefäßen (+)

den Analysenergebnissen in Tab. 6 muß gefolgert werden, daß in geschlossenen Reaktoren das gebildete NH_3 Kettenamidgruppen unter Ammonolyse aufspaltet und so die primäre Spaltungsreaktion verstärkt.

7. Interpretation

Bei den Systemen mit hohem Wassergehalt und damit auch hohen Endgruppenkonzentrationen deuten alle Befunde darauf hin, daß die thermi-

sche Schädigung von Nylon 6.6 überwiegend durch Reaktionen an den Endgruppen bestimmt ist. Nimmt man hinzu, daß die Brüden der Nylon-6.6-Kondensation neben Basen stets Cyclopentanon enthalten, so kann man zur Deutung die bereits bekannten Reaktionen der Abspaltung von Cyclopentanon und CO_2 aus endständigen Adipinsäureeinheiten¹⁴⁾

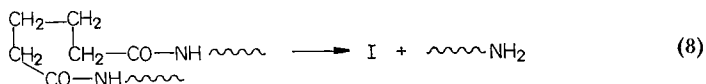


und die Bildung von sekundären Aminogruppen²⁾ aus NH_2 -Endgruppen unter NH_3 -Abspaltung (Bildung eines DDH-Bausteines)

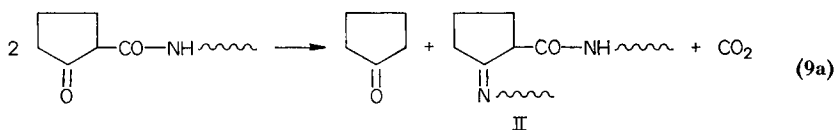


heranziehen. Durch (6) wird die Anzahl der COOH -Gruppen, durch (7) die Anzahl der basischen Gruppen vermindert. Die Messungen (Tab. 3, DDH-Gehalt) lassen die Möglichkeit zu, daß die Kombination der Gln. (7) und (8) über längere Zeit ein etwa äquivalentes Verhältnis von basischen und sauren Gruppen aufrecht erhalten kann. Auf weitere Reaktionen und auf den Befund, daß die Menge des gebildeten freien Cyclopentanons relativ klein ist, kommen wir weiter unten zu sprechen.

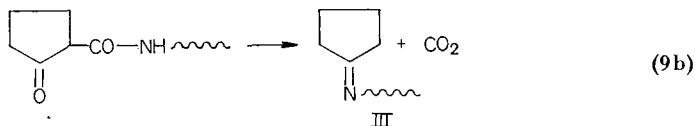
Bei anfänglich wasserfreien hochmolekularen, d. h. nahezu endgruppenfreien, Nylon-6.6-Kondensaten dürfte eine intramolekulare Aufspaltung von Kettenamidgruppen die primär dominierende Reaktion sein:



In einer früheren Mitteilung¹⁷⁾ konnten wir an Modellsubstanzen zeigen, daß α -Carbamoyl-ketone (I) schon bei 175°C unter CO_2 -Abspaltung in SCHIFFSche Basen übergehen, wobei die Reaktion wahrscheinlich sowohl bimolekular



als auch monomolekular verlaufen kann (bei höheren Temperaturen):

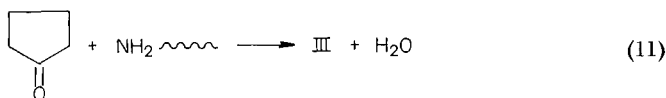


Im Endeffekt führt (9) also zu denselben Produkten wie die Endgruppenreaktionen(6). Wir sehen in (9) die Reaktion, die bei Nylon 6.6 wesentlich für die Bildung von CO_2 verantwortlich ist. Zugleich entsteht nach (9) aus einer endständigen Cyclopentanon- α -carbamidgruppe pro Mol CO_2 eine weitere titrierbare basische Gruppe in Gestalt einer Cyclopentyliden-amino-Endgruppe. Für die in der Literatur immer wieder herangezogene Endgruppenreaktion

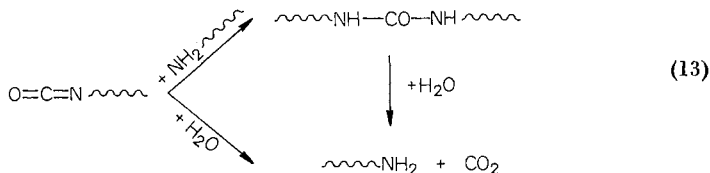
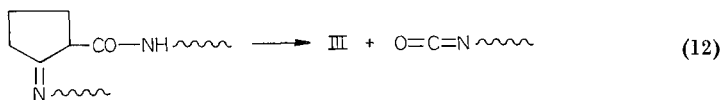


gibt es unter den gewählten Reaktionsbedingungen kaum zwingende experimentelle Befunde.

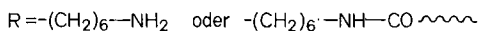
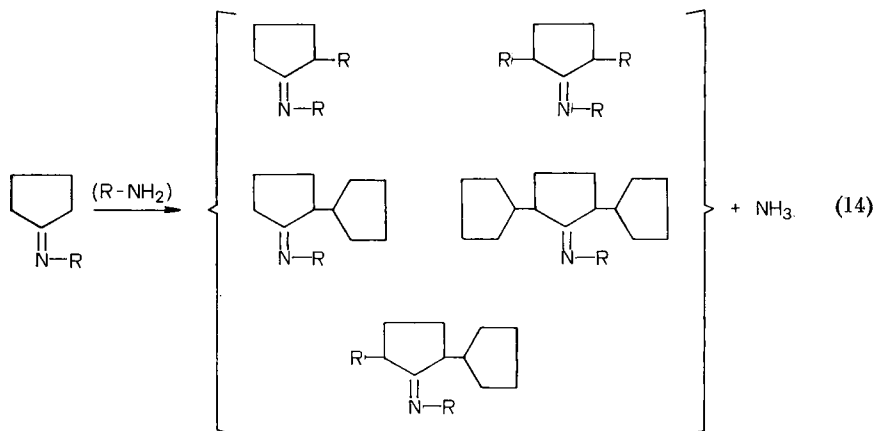
Das — sei es nach (6) oder (9a) — gebildete Cyclopentanon wird größtenteils durch Aminogruppen unter Bildung seiner SCHIFFSchen Base abgefangen, woraus sich erklärt, daß freies Cyclopentanon stets nur in relativ kleinen Mengen gefunden wird^{4,10,14}). Dadurch ist zugleich eine erste Reaktion für die Bildung von Wasser gegeben:



Soweit die SCHIFFSche Base (II) gebildet wird, ist wiederum aus Modellversuchen bekannt¹⁾, daß sie bei höheren Temperaturen den Carbamoylsubstituenten als Isocyanat abspaltet, besonders, wenn für dieses ein Akzeptor vorhanden ist:

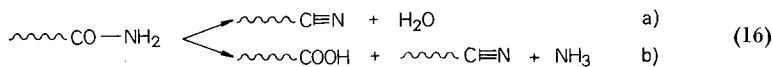
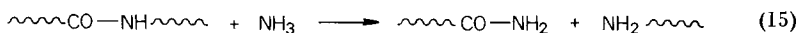


Die entweder nach (9b) oder (12) gebildete SCHIFFSche Base III ist ihrerseits nicht beständig. Über ihr thermolytisches Verhalten sind ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt worden, über die wir an anderer Stelle berichten werden. Die SCHIFFSche Base III ist einerseits u. a. zu den Reaktionen



befähigt, andererseits ist sie die Muttersubstanz der kompliziert gebauten sekundären Zersetzungsprodukte¹⁸⁾, die durch ihre UV-Absorption, die Bromtitration und EHRLICH'S Reagenz nachweisbar sind^{6,7)}.

In anfänglich wasserfreien endgruppenarmen Nylon-6.6-Produkten dürfte (14) die Reaktion darstellen, die wesentlich für die Bildung von NH_3 verantwortlich ist. Erfolgt die Reaktion in geschlossenen Reaktoren, so wird sich die folgende Reaktionsfolge abspielen, die wiederum auf bereits bekannte Produkte^{4,10,19)} führt:



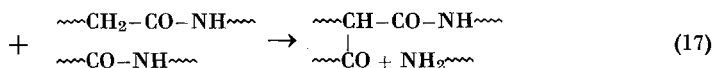
Gl. (15) bedeutet ebenso wie (8) die Spaltung einer Amidgruppe in eine basische und eine neutrale Endgruppe, so daß sowohl die primäre Ketten-spaltung (8) als auch die sekundäre Ammonolyse (15) nebst sich anschließender Nitrilbildung (16a) zu demselben Reaktionseffekt führen. Die Reaktionsfolge (8), (9), (14), (15) macht den *autokatalytischen* Effekt (Induk-

tionsperiode) bei der Bildung titrierbarer basischer Gruppen verständlich. Während (9) die Umwandlung von NH_2 -Endgruppen in NH_3 bewirkt, stellen besonders in geschlossenen Reaktoren die Reaktionen (15) und (16a) ein Thermolysenprodukt her, aus dem das gebundene NH_3 durch Hydrolyse wiedergewonnen werden kann.

Auf die Möglichkeiten, daß auch eine endständige $-(\text{CH}_2)_4\text{CO-NH}_2$ -Gruppierung die den Gln. (6), (9) und (12) analogen Reaktionen eingehen kann, sei nur hingewiesen.

Das Auftreten einer nicht unerheblichen Menge von Wasser gerade im Gefolge primärer Zersetzungsreaktionen dürfte eine ausreichende Erklärung für die Beobachtung bieten, daß die Anzahl der COOH -Gruppen trotz eines teilweise sehr großen Überschusses von Aminogruppen nicht gegen Null geht. Entsprechend läßt sich aus dem Auftreten von Wasser, Ammoniak und eines großen Überschusses von Amino-Endgruppen die Tatsache erklären, daß in geschlossenen Reaktoren Vernetzung nicht eintritt¹¹⁾. Zugleich wäre damit aber auch die Annahme verbunden, daß die in offenen Reaktoren beobachtete rasche Vernetzung in der Hauptsache auf einer oder mehreren primär reversiblen Kondensationsreaktionen beruht.

Da auch die bei anderen Polyamiden (Nylon 6.10, Nylon 6) zu beobachtende, aber wesentlich geringere thermische Zersetzung zu einem im Grunde ähnlichen Bild führt (Anstieg der basischen Gruppen, Bildung von CO_2 und NH_3), liegt die Vermutung nahe, daß die Reaktion (8) – in weit geringerem Ausmaß – auch intermolekular ablaufen und entsprechende Folgereaktionen auslösen kann:



Bei Nylon 6 ist ω,ω' -Diamino-di-*n*-pentylketon in den Verseifungsprodukten nachgewiesen worden^{4,10)}.

Die Konzentration an Pyrrolverbindungen bzw. von EHRLICH-aktiven Substanzen ist in geschädigten Polyamiden verschwindend gering und nicht für Nylon 6.6 spezifisch. Für ihre Bildung gibt es z. Zt. noch keine experimentell fundierte Vorstellung. Wir fanden z. B., daß höhere N.N'-dialkylierte Harnstoffe (Diäthyl-, Di-*n*-propyl-, Diisopropyl-, Di-*n*-hexyl) bei der Thermolyse (17 Std. bei 280 °C) ebenfalls EHRLICH-aktive Substanzen bilden²⁰⁾.

8. Experimenteller Teil*)

a. Ausgangsprodukte

Alle Ausgangsprodukte sind im Labor oder Technikum speziell für die vorliegenden Untersuchungen aus reinstem AH- bzw. SH-Salz ohne besondere Zusätze hergestellt worden. Alle Feststoffkondensate fielen von der Darstellung her pulverförmig an. Die Zwi-
sentrocknung erfolgte bei den Feststoff-Stufenkondensationen stets über 20 Stdn. bei 90°C unter einem Vakuum von 1 Torr, wobei Nylon-6.6-Kondensate Wassergehalte von 0,02 bis 0,03 Gew.-% und Nylon-6.10-Kondensate Wassergehalte von 0,01–0,02 Gew.-% erreichten (gemessen nach der Dampfdruckmethode). Die drucklose Feststoff-Weiterkondensation von Vorkondensaten (vgl. Tab. 2) erfolgte in kleinen Glasautoklaven mit Spiralbandrührer (30 Upm) unter leichter Stickstoffspülung (2 l/h) und Temperierung mittels eines Siliconöl-Thermostaten.

b. Thermolysenversuche

1. Für die Laborversuche in geschlossenen Reaktoren wurden sorgfältig gereinigte²¹⁾ und getrocknete Glasrohre von 14 mm lichter Weite, 130 mm Länge und 2 mm Wandstärke aus Geräteglas 20 mit Einwaagen von 4–5 g beschickt. Die Rohre wurden nach 10maliger Vakuumpülung mit Reinststickstoff unter Vakuum abgeschmolzen und im Dampf siedender Flüssigkeiten ohne Rühren thermostatisiert: Methylnaphthalin-Isomerenmisch bei 241, β -Naphtholäthyläther bei 273, α -Bromnaphthalin bei 285 und Benzophenon bei 305°C. Den angegebenen Reaktionszeiten ging eine Aufschmelzzeit von 5 Min. voraus.

Bei den schärferen Schädigungsbedingungen enthielten die Rohre einigen Druck und nach Abkühlen im Oberteil einen dünnen Belag von Ammoncarbonaten. Bei den Versuchsreihen Nr. 307 und 308 sind die Gesamtmengen an frei und als Carbonate vorliegendem NH_3 und CO_2 bestimmt worden. Dazu wurden die durch Drahtnetze geschützten Rohre an einer geschlossenen Apparatur¹⁾ geöffnet, durch halbstündiges Spülen mit N_2 die Gase über Fritten in Absorptionsvorlagen ($n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ und 2 Vorlagen mit $n/10$ -Barytwasser) getrieben, das feste Reaktionsprodukt aus dem Glasrohr entfernt, geraspelt und mit Wasser von Raumtemperatur bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Bei den übrigen Versuchen wurden die geraspelten Reaktionsprodukte vor den Endgruppentitrationen nur getrocknet, wobei auch die kleine Menge an Ammoncarbonaten mit entfernt wird.

2. Für die Versuche in offenen Glasgefäßen wurden 100 ml retortenartig ausgebildete Kölbchen mit Glasrohr-Rührer und Stickstoffeinleitung (2 l/h) durch den Rührer mit Absorptionsvorlagen ($n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ und $n/10$ -Barytlösung) verwendet. Die Thermostatierung der Einwaagen (10 g) erfolgte in einem Metallbad. Den angegebenen Reaktionszeiten ging auch hier eine Aufschmelzzeit von 5 Min. voraus.

c. Analytik

1. Viskositätsmessungen in 90-proz. HCOOH und *m*-Kresol bei 25°C in UBBELOHDE-Viskosimetern. Messungen in HCOOH : Konzentration 0,25 g in 25 ml (1 Gew.-%); Kapillarendurchmesser 0,8 mm; Länge 100 mm. Messungen in *m*-Kresol: Konzentration 0,125 g in 25 ml (0,5 Gew.-%); Kapillarendurchmesser 1,5 mm, Länge 140 mm.

*) Unter Mitarbeit von Herrn Dr. KURT HOMBERG.

2. Die Titration der reaktiven basischen und sauren Gruppen in dem festen Anteil der Pyrolysenprodukte erfolgte potentiometrisch bzw. konduktometrisch nach früher beschriebenen Methoden²¹⁾.

3. Methode der Bromtitration. Je nach Schädigungsgrad und Löslichkeit wurden 0,5 bis 5,0 g Nylon 6.6 in 20–50 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst und unter Zugabe einiger Tropfen wäßriger FeCl_3 -Lösung noch warm mit etwa 1/10 *m* Bromwasser titriert. Die Lösung ist zunächst rosa bis weinrot gefärbt. Der Zusatz von FeCl_3 verbessert den Farbumschlag nach braungelb im Endpunkt.

4. Bestimmung von ω,ω' -Diamono-di-*n*-hexylamin (DDH). Aufschluß: 3 g Polyamid, 50 ml 20-proz. HCl, Bombenrohr (24 × 300 mm), 20 Stdn. bei 160°C; Vakumeindampfung bis zur Trockene und Extraktion der Dicarbonsäure mit Äther im SOXHLET-Apparat (4 Stdn.); 1 g der trockenen HCl-Salze wird in 10 ml Wasser gelöst und die Lösung evtl. filtriert. Papierchromatographie: Je 0,01 ml der Salzlösung werden mit Vergleichslösungen derselben Konzentration, aber verschiedenen Gehaltes an DDH · 3 HCl mit *sec*-Butanol-Ameisensäure-Wasser (3:1:1) als Laufmittel absteigend chromatographiert, Laufzeit 17 Stdn.; Trocknung bei 100°C; Besprühen mit 1 g Ninhydrin, 2,5 g Cadmiumacetat und 10 ml Eisessig in 500 ml Äthanol; Entwickeln bei 100°C (5–10 Min.). Visueller Intensitätsvergleich der rotvioioletten Flecken. RF-Werte: 0,13–0,14 für DDH und 0,22–0,23 für HMD.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der AKZO RESEARCH a. ENGINEERING N.V., Arnhem, Holland, auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank zum Ausdruck bringen. Herrn Dr. KURT HOMBERG danke ich für seine experimentelle Mitarbeit, insbesondere für die Ausarbeitung der Methode der Bromtitration, den Herren FRANZ KESSLER und FRANZ MAIER für die sorgfältige Durchführung der Versuche und für ihre Mitarbeit bei der Abfassung des Manuskriptes.

1) F. WILOTH und E. SCHINDLER, Chem. Ber. **103** (1970) 757.

2) G. MEACOCK, J. appl. Chem. **4** (1954) 172.

3) I. J. GOLDFARB und A. C. MEEKS, Technical Rep., Part I (1969), Air Force Materials Laboratory (AFML-TR-68-347), Ohio, USA.

4) G. H. KROES, Dissertation, Techn. Hochschule Delft, Holland, 1963.

5) A. M. LIQUORI, A. MELE und V. CARELLI, J. Polymer Sci. **10** (1953) 510.

6) J. GOODMAN, J. Polymer Sci. **13** (1954) 175.

7) J. GOODMAN, J. Polymer Sci. **17** (1955) 587.

8) W. RICHTER, H. HERLINGER, P. SCHLACK und F. SOMMERMAN, Chemiefasern **1970**, 1.

9) R. HILL, Chem. and Ind. **1954**, 1083.

- 10) B. KAMERBECK, G. H. KROES und W. GROLLE, The Society of Chemical Industry, Monograph **13** (1961) 357.
- 11) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 3083.
- 12) G. EDEL und H. ETIENNE, Bull. Inst. Textile France **23** (1969) 343 und **24** (1970) 146.
- 13) C. I. VALKO und C. K. CHIKLIS, J. appl. Polymer Sci. **8** (1965) 2855.
- 14) B. G. ACHHAMMER, F. W. REINHART und G. M. KLINE, J. Res. nat. Bur. Standards **46** (1951) 391; J. appl. Chem. **1** (1951) 301.
- 15) T. HASSELSTROM, Textile Res. J. **22** (1952) 742.
- 16) S. STRAUS und L. A. WALL, J. Res. nat. Bur. Standards **60** (1958) 39; **63 A** (1959) 269.
- 17) F. WILOTH und E. SCHINDLER, Chem. Ber. **100** (1967) 2373.
- 18) O. B. EDGAR und D. H. JOHNSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3925.
- 19) D. DAVIDSON und M. KARTEN, J. Amer. chem. Soc. **78** (1956) 1066.
- 20) S. ADACHI, C. A. **48** (1954) 12214 h.
- 21) F. WILOTH, Makromolekulare Chem. **27** (1958) 37.