

MIKROGELBILDUNG DURCH THERMISCHE AKTIVIERUNG

WERNER JAEGER und GERHARD REINISCH

Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Polymerchemie, DDR-153 Teltow-Seehof, Kantstr. 55,
Deutsche Demokratische Republik

Abstract—Polymer synthesis is frequently accompanied by side reactions. An example is thermally activated branching reactions leading to the formation of microgel particles.

Kinetic investigations on microgel formation in polycaprolactame melts by conductometric impulse particle counting proved the rate of gel formation at low partial pressure to depend on the oxygen content of the atmosphere and the rate of oxygen absorption. The time dependence of the amount of microgel particles can be described by the expression $Z_G = \exp(a \cdot t^b)$.

The oxygen absorption in this system proceeds as autocatalytical accelerated radical chain reaction, the rate increasing linearly with the oxygen partial pressure. The initiation is a bimolecular reaction of polyamidehydroperoxide with the unchanged polymer. The results of kinetic investigations allow conclusions to be drawn on the mechanism of gel formation.

Polymersyntheseprozesse sind wie jede reale chemische Reaktion von Nebenreaktionen begleitet. Solche Nebenreaktionen zu beachten und sie bei der Interpretation der Kinetik, der Polymerisationsgradverteilungen und der Polymerstrukturen zu berücksichtigen, ist ein wesentliches Anliegen der polymerchemischen Forschung geworden. Voraussetzungen für eine entsprechende komplexe Betrachtungsweise der Chemie von Polymersynthesen und Polymerreaktionen sind exakte Analysemethoden und ein ausgeprägtes Vorstellungsvermögen für Varianten chemischer Wechselwirkungen in reagierenden Systemen. Das bemerkenswerteste Beispiel für besonders weitreichende Konsequenzen einer solchen Arbeitsweise dürfte die Entdeckung der stereospezifischen Polymerisation durch Natta sein. Interessant sind die Ergebnisse von Šebenda und Mitarbb.,¹ die einen umfassenden Beitrag zur Kenntnis des Nebeneinanders verschiedener Nebenreaktionen und Strukturen bei der anionischen Massepolymerisation von Caprolactam erbracht haben.

Auf dem Gebiete der Polykondensation hat Koršak² kürzlich eine zusammenfassende Darstellung über neuere Bemühungen zur Ermittlung von Nebenreaktionen gegeben. Zur Belegung eines komplexen Denkens auf dem Gebiet der klassischen radikalischen Vinylpolymerisation hat Tüdös³ mit seiner Hypothese der "heißen Radikale" beigetragen; bei der Zusammenkunft der Polymerforscher vor etwa 2 Jahren in Strbske Pleso erläuterte er außerdem an einer Reihe von Beispielen, wie wichtig es für die vertiefende Betrachtung der radikalischen Polymerisation in der letzten Zeit war, die verschiedensten Wechselwirkungen in polymerisierenden Systemen dieser Art zu beachten und sie näher zu untersuchen.⁴ Man ersieht aus diesen wenigen Beispielen, wie breit der Begriff der Nebenreaktionen gefaßt werden kann und muß und welchen wissenschaftlichen und praktischen Nutzen es haben kann, solche Fragen zu behandeln.

Aus unserer eigenen Arbeit, bei der wir uns bemühen, solche Gesichtspunkte zu beachten,⁵ möchten wir Ihnen ein spezielles Beispiel von Nebenreaktionen vorstellen, mit dem wir uns in den letzten Jahren befaßt haben. Es handelt sich um das Problem der Bildung von Mikrogelen in Polyamidschmelzen, vornehmlich in schmelzflüssigem Polycaprolactam. Dieses Polymere, dessen Weltjahresproduktion 1973 ca. 3 Mio t erreichte, wird vorwiegend zu Fäden verarbeitet. Synthese und Schmelzspinnprozeß müssen wegen dieses Einsatzgebiets der

Polymeren mit sehr hoher Präzision betrieben werden. Für den großtechnischen Polymersyntheseprozess muß das Monomere in höchster Reinheit eingesetzt werden, die Polymerisation/Polykondensation in der Schmelze und die Verformung des Polymeren erfolgen unter weitestgehendem Sauerstoffausschluß. Die wärmetechnische und mechanische Präzision der Synthese- und Verarbeitungsaggregate steht der chemischen Präzision nicht nach. Unser Anliegen war es, zu untersuchen, welchen Einfluß es auf Polyamidschmelzen hat, wenn der Sauerstoffgehalt bei Störungen des Prozeßablaufs über oder weit über die erlaubten 0.5-1 ppm O₂ im inerten Schutzgas ansteigt. Damit erwarteten wir gleichzeitig allgemeine und grundsätzliche Informationen über die Anfangsphase von jeweils örtlich eng begrenzten Vernetzungsreaktionen bei O₂-Einwirkung auf ein thermisch aktiviertes Polymeres. Die dabei entstehenden Mikrogele können durch Aggregation zu beträchtlichen Qualitätsminderungen bei Polymerprodukten mit großer spezifischer Grenzfläche (Folien, Fäden) führen oder bereits beim Spinn- und Reckprozeß von Fäden Fadenbrüche verursachen, die die Produktivität der Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse sehr nachteilig beeinflussen. Die Problematik ist also vom praktischen Standpunkt und, wie wir noch zeigen werden, unter theoretischen Aspekten von Interesse.

MIKROGELBILDUNG IN POLYCAPROLACTAMSCHMELZEN

Polycaprolactam ist als Heterokettenpolymeres trotz seiner Binnengruppen bei den Herstellungs- und Verarbeitungstemperaturen von 260-280°C chemisch ungewöhnlich stabil. Mikrogele entstehen auch bei diesen Temperaturen erst durch Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem Polymeren.⁶

Thermisch aktivierte Oxidationsreaktionen von Polyamiden sind außerordentlich komplexe Prozesse, die durch Folgereaktionen der Primärprodukte zu einer Vielzahl von Reaktionsprodukten führen. Die bislang publizierten Untersuchungen gestatten es, insbesondere die Anfangsphase kettenspaltender Oxidationsreaktionen mit hinreichender Sicherheit zu beschreiben.⁷ Die Bildung von Mikrogelen als Folge von Oxidationsreaktionen an schmelzflüssigem Polycaprolactam ist bisher nur wenig untersucht worden. Dies ist sicher auch dadurch bedingt, daß erst in den letzten Jahren Analysemethoden erprobt

wurden, die es gestatten, Anzahl und Größe von derartig kleinen vernetzten Partikeln in Lösungen von Polymeren zu erkennen⁸ (scheinbare Durchmesser in Lösung *ca.* 0,1–10 μm). So gibt es für strahlenvernetztes Polystyrol Versuche, die Ultrazentrifugentechnik zum Mikrogelnachweis anzuwenden.⁹ Dietrich und Basch benutzten kürzlich die Streulichtphotometrie, um Mikrogele in Polyamiden quantitativ und ihrer Größe nach zu erfassen.¹⁰

Wir verwenden seit längerem als Verfahren zur Bestimmung von Zahl und relativer Größe vernetzter Partikel in Polyamidlösungen das Coulter-Verfahren der konduktometrischen Impulsteilchenzählung.¹¹ Dabei wird eine definierte Menge der Lösung des Polymeren in einem geeigneten Elektrolyten durch eine Mikrobohrung gesaugt. Über zwei Elektroden wird in der Kapillare ein elektrisches Feld hoher Feldstärke erzeugt. Immer dann, wenn ein Gelpartikel durch die Mikrobohrung tritt, erfolgt eine plötzliche Widerstandsänderung, die als Spannungsimpuls abgegriffen, verstärkt und gezählt werden kann (Bild 1). Als elektrolytisches Lösungsmittel verwenden wir Mischungen aus Ameisensäure und Schwefelsäure.¹² Das Mischlösungsmittel 85-proz. Ameisensäure (100 Volumenteile)/95,6-proz. H_2SO_4 (8 Volumenteile) hat eine hinreichende elektrische Leitfähigkeit ($4,8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und ergibt viskositätsstabile Lösungen mit einem für die angewandte Meßtechnik günstigen Fließverhalten.

Das Meßergebnis der Teilchenzählung wird wesentlich von der Probenvorbereitung (Lösedauer, Lösetemperatur, Konzentration der Meßlösung) bestimmt. Feststoffpartikel können von der mikrogelhaltigen Polymerlösung mittels Zentrifugierens abgetrennt werden. Das Impulsbild in thermooxidiertem Polycaprolactam nachgewiesener Gelpartikel entspricht im Durchschnitt dem von Festkörperteilchen mit einem volumenäquivalenten Kugeldurchmesser bis *ca.* 10 μm , das tatsächliche Volumen der vom Lösungsmittel durchtränkten Mikrogele ist zweifellos größer. Die durch das Impulsverfahren erfaßten Gelpartikel sind also um etwa 10^2 -mal größer als Mikrogele, die durch Lichtstreuungsuntersuchungen nachgewiesen wurden.¹⁰ Mit Hilfe des von uns erprobten Analysenverfahrens verfolgen wir nun die Mikrogelbildung in schmelzflüssigem Polycaprolactam unter O_2 -Einwirkung quantitativ. Wir

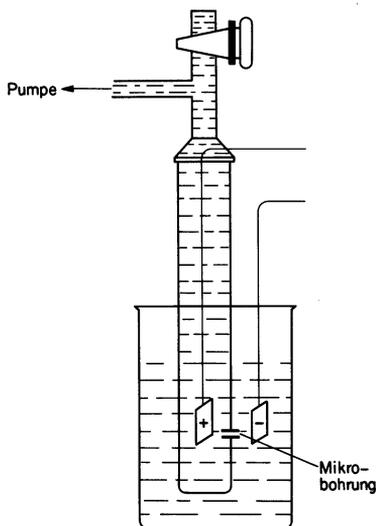


Bild 1. Meßprinzip der konduktometrischen Impulsteilchenzählung.

untersuchten außerdem die damit in engem Zusammenhang stehende Kinetik und Chemie der O_2 -Reaktionen des thermisch aktivierten Polymeren. Dazu wurde mit geringen Anteilen Sauerstoff dotierter trockener Reinststickstoff kontinuierlich durch gerührte Polycaprolactamschmelzen geleitet, durch quantitative O_2 -Bestimmung im Abgas die aufgenommene Sauerstoffmenge ermittelt¹³ und im Polymeren nach dem Impulsverfahren der Gehalt an Mikrogele bestimmt.

KINETIK DER MIKROGELBILDUNG BEI KLEINEN SAUERSTOFFPARTIALDRÜCKEN

Bei Sauerstoffanteilen im Inertgas zwischen 50 und 95 ppm (entsprechend einem Sauerstoffangebot von 0,057–1,082 mmol O_2 /Grundmol Polycaprolactam . hr, vgl. Tabelle 1) werden im Temperaturbereich 256–296°C zunehmende Gelteilchenzahlen erhalten. Der Gehalt an Mikrogele wächst mit steigender Temperatur und insbesondere wachsendem Sauerstoffpartialdruck (Bild 2). Bei Zwischenwerten von Temperatur und Sauerstoffanteil im Inertgas wurden ähnliche Wendepunktkurven registriert. In der anfänglichen Induktionsperiode erfolgen Bildung und Wachstum der Mikrogele, bis sie die zum analytischen Nachweis hinreichende Größe erreicht haben. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wird

Tabelle 1. Sauerstoffgehalt in N_2/O_2 -Mischungen bei einer Trägergasgeschwindigkeit von 3,6 l/hr

O ₂ -Konz. (ppm)	Sauerstoffangebot		
	mmol/hr	ml/hr	mmol O ₂ Grundmol . hr
950	0,153	3,42	1,082
780	0,125	2,80	0,881
640	0,103	2,30	0,724
500	0,080	1,80	0,566
410	0,066	1,48	0,474
275	0,044	0,99	0,311
50	0,008	0,18	0,057

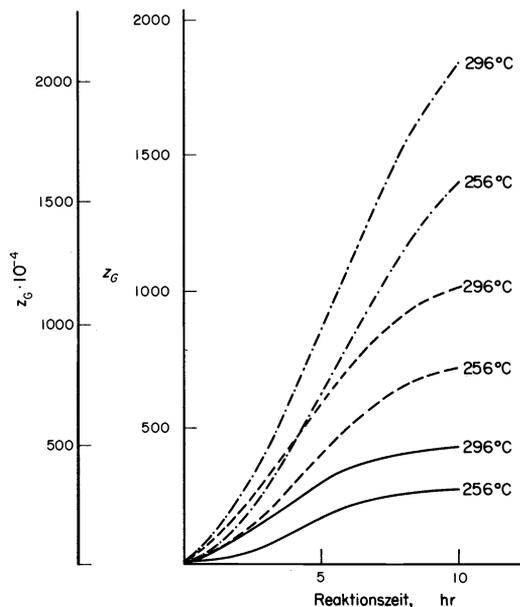


Bild 2. Gelteilchengehalt Z_G von 0,01 g (rechte Skala) bzw. 1 Grundmol (linke Skala) Polycaprolactam nach Thermooxidation mit — 0,057 mmol O_2 /Grundmol . hr; ---- 0,566 mmol O_2 /Grundmol . hr; - - - - 1,082 mmol O_2 /Grundmol . hr.

dieser Prozeß ständig fortgesetzt, so daß wachsende Teilchenzahlen (Bild 2) und eine Verteilung der Partikelgrößen¹² resultieren.

Betrachtet man die Bildung der diskreten Mikrogelanteile als einen das Kontinuum der Polyamidschmelze unterbrechenden Prozeß, so sollte die Zeitabhängigkeit der Partikelbildung durch ähnliche Beziehungen beschreibbar sein, wie sie in Form der Avrami-Gleichung für die primäre Kristallisation von Polymeren gelten. Tatsächlich fanden wir dann auch, daß im untersuchten Bereich die graphische Darstellung $\lg(\lg Z_G)$ gegen $\lg t$ Geraden ergibt, die Zeitabhängigkeit der Zahl der Mikrogepartikel Z_G bei gegebenen Reaktionsbedingungen also durch die allgemeine Beziehung

$$Z_G = \exp(a \cdot t^b)$$

beschrieben werden kann. Eine Zusammenstellung experimentell ermittelter Werte für die Konstanten a und b enthält Tabelle 2. Danach beschreibt a die Temperaturabhängigkeit und b den Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf den Gehalt an Mikrogepartikeln. Die Konstante b wächst unabhängig von der Reaktionstemperatur linear mit dem Sauerstoffgehalt der Gasphase (Bild 3).

Für vergleichende Betrachtungen können weiterhin die annähernd linearen Abschnitte der Kurven in Bild 2, deren Anstieg die jeweils maximale Gelbildungsgeschwindigkeit $(dZ_G/dt)_{\max}$ beschreibt, herausgezogen werden.

Arrhenius-Auftragungen ergaben, daß im untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich (vgl. Tabelle 1) die Ak-

tivierungsenergien konstant sind. Der niedrige Wert von rund 4 kcal/Mol ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß E_A den Bruttowert eines komplexen Prozesses darstellt. Unterschiede im Sauerstoffgehalt der Gasphase führen nur zu veränderten Präexponentialfaktoren.

Bei konstanter Temperatur wächst die maximale Gelbildungsgeschwindigkeit exponentiell mit dem Sauerstoffgehalt der Gasphase (Bild 4). Die Linearität der Auftragung $\lg (dZ_G/dt)_{\max}$ gegen das Sauerstoffangebot gilt jedoch nicht für sehr kleine Sauerstoffpartialdrücke. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Wechselwirkung der Polymerschmelze mit dem Sauerstoff die Basisreaktion für mikrogelbildende Folgereaktionen ist, so weist der starke Abfall von $(dZ_G/dt)_{\max}$ bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken über den Wert der Exponentialfunktion hinaus auf den qualitativen Sprung beim Übergang zum absolut sauerstofffreien Medium hin. Die maximale Gelbildungsgeschwindigkeit kann weiterhin als Funktion der Sauerstoffaufnahme- und -geschwindigkeit der Polycaprolactamschmelze beschrieben werden. Da die Geschwindigkeitskonstante k der Sauerstoffaufnahme- und -geschwindigkeit für konstante Temperatur linear mit dem Sauerstoffpartialdruck wächst, nimmt $(dZ_G/dt)_{\max}$ im linearen Bereich der Darstellung von Bild 4 ebenfalls exponentiell mit k zu (Bild 5). Der numerische Wert von k wird darüberhinaus auch von der Reaktionstemperatur bestimmt, so daß die Funktion

$$\left(\frac{dZ_G}{dt}\right)_{\max} = a' \cdot \exp(b' \cdot k)$$

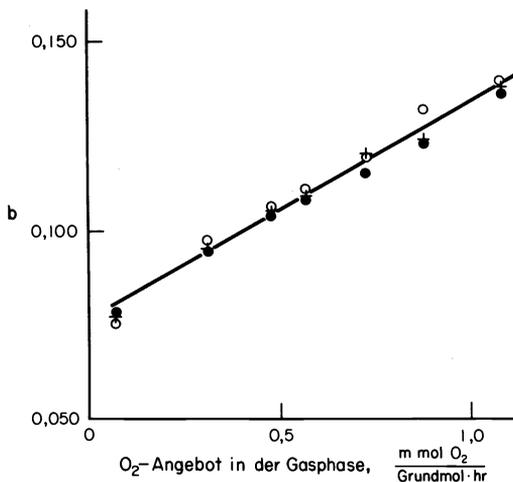


Bild 3. Gelteilchenbildung bei schmelzflüssigem Polycaprolactam. Abhängigkeit der Konstanten b vom Sauerstoffgehalt der Gasphase. ● 296°C; + 276°C; ○ 256°C.

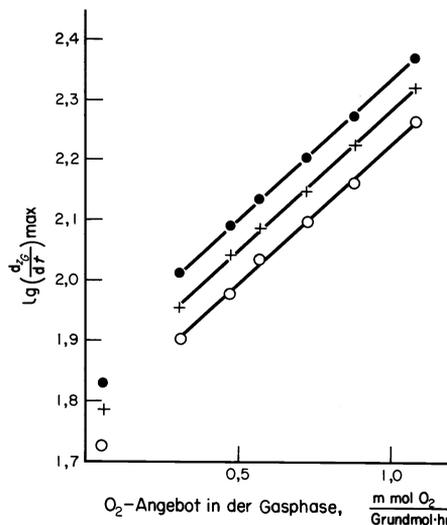


Bild 4. Maximale Gelbildungsgeschwindigkeit schmelzflüssigen Polycaprolactams in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Gasphase. ● 296°C; + 276°C; ○ 256°C.

Tabelle 2. Gelteilchenbildung in schmelzflüssigem Polycaprolactam. Bestimmung von a und b der Beziehung $Z_G = \exp(a \cdot t^b)$. (Teilchengelalte pro 0,01 g Polymeres)

O ₂ -Angebot mmol O ₂ Grundmol · hr	lg(a · lg e)			b		
	296°C	276°C	256°C	296°C	276°C	256°C
1,082	0,390	0,382	0,373	0,136	0,138	0,139
0,881	0,392	0,383	0,371	0,123	0,124	0,132
0,724	0,392	0,381	0,372	0,115	0,120	0,119
0,566	0,392	0,382	0,373	0,108	0,109	0,111
0,474	0,390	0,381	0,371	0,104	0,105	0,106
0,311	0,389	0,380	0,370	0,095	0,095	0,097
0,057	0,382	0,375	0,368	0,078	0,077	0,074

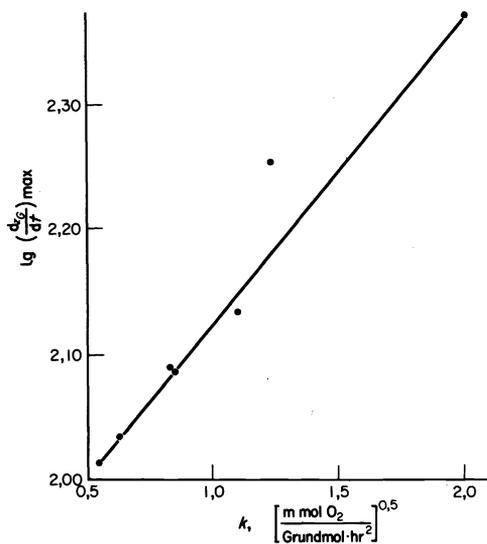


Bild 5. Maximale Gelbildungsgeschwindigkeit schmelzflüssigen Polycaprolactams in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten k der O₂-Aufnahme (256–296°C, O₂-Angebot in der Gasphase 0,311–1,082 mmol O₂/Grundmol · hr).

den gesamten untersuchten Sauerstoffpartialdruck- und Temperaturbereich beschreibt.

Unsere bisherigen Betrachtungen zum Sauerstoffeinfluß bezogen sich nur auf die Abhängigkeit der Teilchenzahlen vom Sauerstoffgehalt der Gasphase. Wirksam im Sinne einer thermooxidativen Initiierung der Mikrogelebildung ist naturgemäß nur der vom Polymeren aufgenommene Sauerstoff. Dieser Anteil wiederum wird, wie wir im folgenden Abschnitt noch darstellen werden, in gesetzmäßiger Weise von den Reaktionsbedingungen bestimmt.

Bei Konstanz von Reaktionstemperatur und Sauerstoffpartialdruck wachsen mit der Zeit sowohl die Zahl der Mikrogele Z_G als auch die vom Polymeren aufgenommene Sauerstoffmenge $[O_2]_p$. Für gleiche Werte von $[O_2]_p$, die bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpartialdruck) nach verschiedenen Zeiten erreicht werden, erhält man jedoch deutlich verschiedene Werte für Z_G : bei konstantem Sauerstoffpartialdruck ist Z_G um so kleiner, je höher die Temperatur ist, und bei konstanter Temperatur ist Z_G um so kleiner, je größer der Sauerstoffgehalt der Gasphase ist. Bildet man für verschiedene Reaktionsbedingungen den Quotienten aus Z_G und mmol $[O_2]_p$, jeweils bezogen auf ein Grundmol Polycaprolactam, so erhält man Geraden mit erheblicher Steigung (Bild 6). Danach wächst bei Konstanz von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck im Verlauf der Reaktion die auf 1 mmol $[O_2]_p$ bezogene Teilchenzahl, d.h. die Gelbildungsgeschwindigkeit ist beträchtlich größer als die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit (zum gleichen Zeitpunkt). Die unterschiedliche Steigung der Geraden (Teilchenzahlerhöhung pro mmol $[O_2]_p$ und Stunde) weist aus, daß auch das Verhältnis von Gelbildungsgeschwindigkeit und Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit nicht konstant ist, sondern von den jeweiligen Reaktionsbedingungen bestimmt wird; folglich nimmt $Z_G/[O_2]_p$ für gleiche Zeiten verschiedene Werte an und für gleiche Werte von $[O_2]_p$ werden verschiedene Teilchenzahlen erhalten. Die auf $[O_2]_p$ bezogene Gelbildungsgeschwindigkeit (Steigung der Geraden in Bild 6) ist um so größer, je kleiner die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist (Bild 7). Offen-

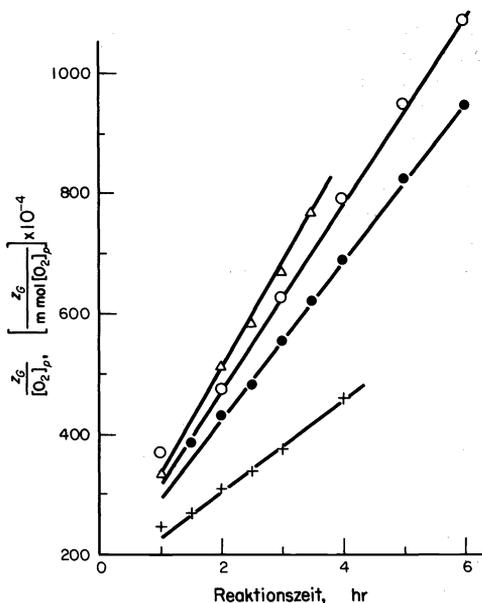


Bild 6. Gelteilchengehalt thermooxidierten Polycaprolactams (Gelaube) bezogen auf aufgenommenen Sauerstoff 296°C, O₂-Angebot in der Gasphase: Δ 0,311 mmol O₂/Grundmol · hr; \circ 0,474 mmol O₂/Grundmol · hr; \bullet 0,566 mmol O₂/Grundmol · hr; $+$ 1,082 mmol O₂/Grundmol · hr.

sichtlich kann nur ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs als "Initiator" von Teilchenbildungen angesehen werden. Dieser Anteil ist umso kleiner, je größer die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ist. Hier treten Kettenspaltungen stärker in den Vordergrund.¹⁴

SAUERSTOFFAUFNAHME SCHMELZFLÜSSIGER POLYAMIDE

Die Untersuchung der Kinetik der Sauerstoffaufnahme selbst und ihre Interpretation, zu der geläufige Schemata von Oxidationsreaktionen herangezogen werden können, führt zu Ansatzpunkten für das Verständnis des Mechanismus der Gelbildung.

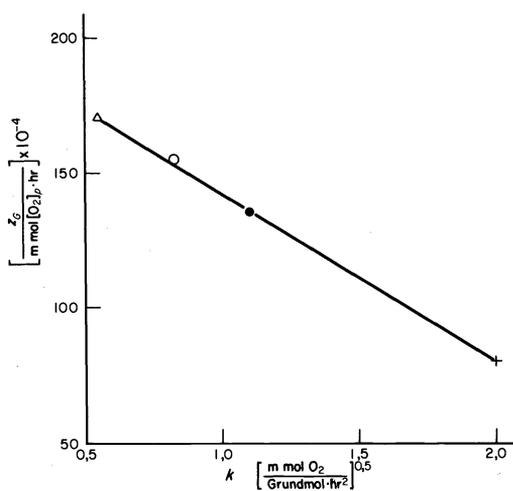


Bild 7. Auf $[O_2]_p$ bezogene Gelbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten k der O₂-Aufnahme. 296°C, O₂-Angebot in der Gasphase: Δ 0,311 mmol O₂/Grundmol · hr; \circ 0,474 mmol O₂/Grundmol · hr; \bullet 0,566 mmol O₂/Grundmol · hr; $+$ 1,082 mmol O₂/Grundmol · hr.

Die graphische Darstellung der Sauerstoffaufnahme aus N_2/O_2 -Mischungen (Tabelle 1) als Funktion der Reaktionszeit liefert den insbesondere von der Thermooxidation von Polyolefinen bekannten S-förmigen Kurvenverlauf (Bild 8). Nach einer von Reaktionstemperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängigen Induktionsperiode folgt ein teilweise gut ausgeprägter linearer Kurvenverlauf, anschließend nimmt die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit wieder ab. Der Anstieg im linearen Bereich bzw. am Wendepunkt der Kurven ist um so steiler, je höher die Reaktionstemperatur bzw. je größer der Sauerstoffpartialdruck in der Gasmischung ist.

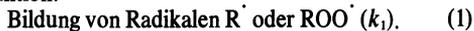
Die in den ersten 60 min autokatalytisch beschleunigte Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit hängt von der Menge des vom Polymeren aufgenommenen Sauerstoffs $[O_2]_p$ ab und kann, wie wir durch graphische Auswertung unserer Experimentalergebnisse fanden, durch die Beziehung

$$\frac{d[O_2]_p}{dt} \approx k[O_2]_p^{0,5}$$

beschrieben werden. Deren kinetische Begründung ist aus dem Mechanismus von Autoxidationsreaktionen für hohe Sauerstoffpartialdrücke bekannt.¹⁵⁻¹⁷ Unter unseren speziellen Versuchsbedingungen jedoch gilt diese Beziehung, wie wir im folgenden sehen werden, auch für niedrige Sauerstoffpartialdrücke.

Für die Autoxidation von Kohlenwasserstoffen und organischen Polymeren gilt das bekannte Schema:

Startreaktion:



Fortpflanzung:

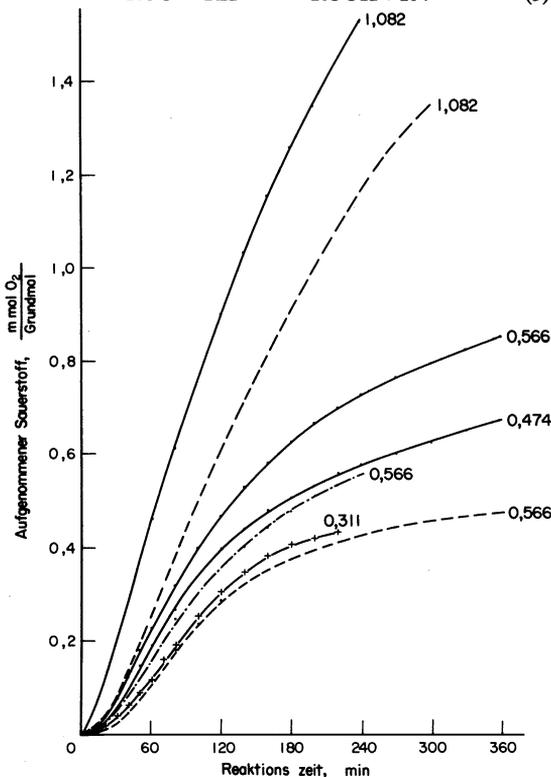
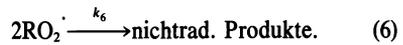
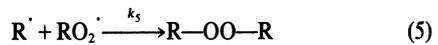
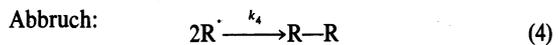
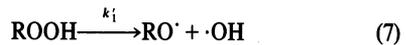


Bild 8. Sauerstoffaufnahme von schmelzflüssigem Polycaprolactam. — 296°C; ---- 276°C; 256°C Zahlenangaben: O_2 -Angebot in der Gasphase in mmol O_2 /Grundmol · hr.



Bei hohen Sauerstoffpartialdrücken und ungehinderter Sauerstoffzufuhr erfolgt der Kettenabbruch ausschließlich nach Reaktion (6), während in viskosen Medien und bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen Termination (4) überwiegt.

In der Primärreaktion kann z. B. direkter Angriff des Sauerstoffs auf das Polymere unter Radikalbildung erfolgen, die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist jedoch vergleichsweise zu (7) und (8) gering.¹⁴ Wesentlich für den Kettenstart ist der mono- oder bimolekulare Zerfall des gebildeten Hydroperoxids gemäß (7) bzw. (8).



Die radikalischen Bruchstücke reagieren dann unter Verzweigung der kinetischen Kette mit RH-Molekeln.

Die Identifizierung von Folgeprodukten bei der Thermooxidation der Polymeren sowie Untersuchungen an niedermolekularen Modellamiden weisen aus, daß eine Peroxygenierung der Polyamidmolekeln am N-vicinalen Kohlenstoffatom erfolgt.^{7,18} Die besondere Reaktivität des N-vicinalen C-Atoms wird durch Mesomeriestabilisierung des C-Radikals (R^\cdot im o.g. Schema)^{18,19} und Konformationüberlegungen^{18,20} begründet.

Vernachlässigt man den Primärschritt gemäß Gl. (1), mögliche Sauerstoffaufnahme durch in der Startreaktion bzw. in den Abbruchreaktionen entstandene Spezies sowie durch Reaktion (6) gebildet O_2 -Anteile und schließt weitere Reaktionen insbesondere des ROO^\cdot -Radikals aus, so gilt folgender kinetischer Ansatz, vgl.:¹⁵⁻¹⁷

Die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit ist gleich der Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung, für die Reaktion (3) bestimmend ist ($E_A(2) = 0$ kcal/Mol, $E_A(3) = 11$ kcal/mol für sek. C-Atome)

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_3[ROO^\cdot][RH]. \quad (9)$$

Für kleine Peroxidkonzentrationen gilt das Stationaritätsprinzip ($[Radikale] = \text{const.}$), d.h. die Geschwindigkeit v_1 der Radikalbildung durch Peroxidzerfall nach (7) bzw. (8) ist gleich der Geschwindigkeit der Abbruchreaktion. Im Falle niedriger O_2 -Drücke überwiegt hier Reaktion (4). Außerdem gilt $v_2 = v_3$ und man erhält

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = v_1^{0,5} \cdot k_2 \cdot k_4^{-0,5} [O_2] \quad (10)$$

für kleinen Sauerstoffpartialdruck. Hier ist nur noch v_1 unbekannt. v_1 ist angebar, wenn der Kettenstart durch Hydroperoxidzerfall erfolgt. Für monomolekularen Zerfall gilt $v_1 = k_7' [ROOH]$ (aus (7)) und man erhält

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{d[O_2]_p}{dt} = k_1'^{0,5} \cdot k_2 \cdot k_4^{-0,5} [ROOH]^{0,5} [O_2]. \quad (11)$$

Für den von uns untersuchten Anfangsbereich der Autoxidation ist die Hydroperoxidkonzentration gleich der Menge an aufgenommenem Sauerstoff. Unter unseren spezifischen Reaktionsbedingungen, bei denen ständig N_2/O_2 -Mischungen mit konstantem Sauerstoffanteil durch die Schmelze geleitet werden, kann trotz des kleinen Sauerstoffpartialdrucks die Sauerstoffkonzentration im Reaktionssystem näherungsweise als konstant angesehen werden. Damit wird für jeden beliebigen, unveränderlichen Sauerstoffpartialdruck das Produkt aller Konstanten und der O_2 -Konzentration konstant

$$k_1^{0,5} \cdot k_2 \cdot k_4^{-0,5} \cdot [O_2] = \text{const.} \quad (12)$$

und somit

$$\frac{d[O_2]_g}{dt} = k [O_2]_g^{0,5} \quad (13)$$

Entsprechend wird bei bimolekularem Zerfall des Hydroperoxids nach Gl. (8) als Startreaktion der Exponent dieser Gleichung 1. Der Absolutwert der Konstanten k wird jedoch vom Absolutwert des jeweiligen Sauerstoffanteils in der Gasphase bestimmt.

Wir bestimmten k und n graphisch nach Logarithmieren der Differentialgleichung. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse enthält Tabelle 3. Danach ist n für alle untersuchten Reaktionsbedingungen der Thermooxidation von Polycaprolactam rund 0,5. k hingegen wächst linear mit der Konzentration des Sauerstoffs in der Gasphase $[O_2]_g$ (Bild 9), da durch unsere Experimentalanordnung die Sauerstoffkonzentration in den N_2/O_2 -Mischungen während der Versuchsdurchführung zwar konstant ist, die Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit natürlich aber auch von der Absolutmenge des (sehr kleinen) Sauerstoffanteils im Stickstoff abhängt. Im untersuchten Sauerstoffpartialdruckbereich gilt z. B.

$$k_{256^\circ} = 1,1[O_2]_g$$

$$k_{296^\circ} = 1,9[O_2]_g$$

$$[O_2]_g \text{ in mmol } O_2/\text{Grundmol} \cdot \text{hr.}$$

Aus Arrhenius-Auftragungen erhielten wir für unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke identische Aktivierungsenergien von 8,2 kcal/Mol. Zu erwarten wären mehr als 15 kcal/Mol, da im Ergebnis unserer kinetischen Überlegungen die Aktivierungsenergie der Bruttoreaktion etwa die Hälfte der Aktivierungsenergie des monomolekularen Peroxidzerfalls betragen sollte (für niedermolekulare Hydroperoxide 27–39 kcal/Mol,²¹ für ataktisches Polypropylen 27 kcal/Mol²²).

Tabelle 3. Sauerstoffaufnahme von schmelzflüssigem Polycaprolactam. Bestimmung von k und n der Beziehung $d[O_2]_g/dt = k[O_2]_g^n$

T °C	O_2 -Angebot mmol O_2 Grundmol · hr	n	k $\left[\frac{\text{mmol } O_2}{\text{Grundmol} \cdot \text{hr}^2} \right]^{0,5}$
256	1,082	0,52	1,18
256	0,566	0,46	0,63
276	0,566	0,49	0,85
296	1,082	0,56	2,00
296	0,566	0,51	1,10
296	0,474	0,49	0,83
296	0,311	0,44	0,55

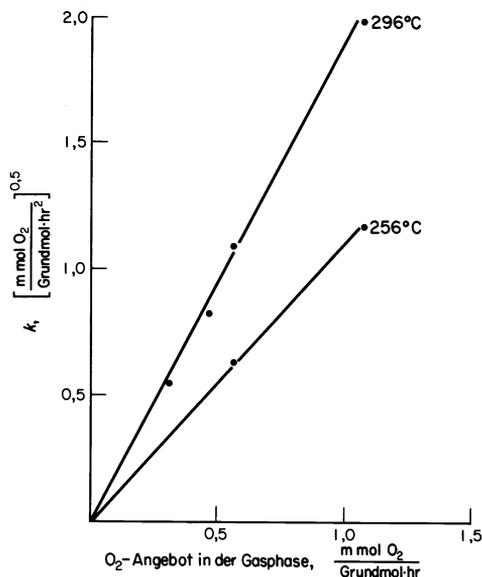
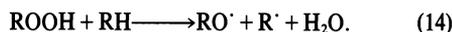


Bild 9. Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit schmelzflüssigen Polycaprolactams in Abhängigkeit vom O_2 -Gehalt der Gasphase.

In Anlehnung an Ergebnisse von Thomas und Hearle,²³ wonach die Aktivierungsenergie des Peroxidzerfalls durch Lösungsmittelvariation infolge bimolekularer Reaktion mit dem Lösungsmittel beträchtlich gesenkt werden kann, nehmen wir an, daß auch das Polyamidhydroperoxid mit unverändertem Polymeren unter Radikalbildung reagiert.



Dabei entstehen dann mesomeriestabilisierte Radikale am N-vicinalen Kohlenstoffatom, so daß auch unter Berücksichtigung von energetischen Betrachtungen von Semjonov²⁴ diese Reaktion gegenüber dem monomolekularen Zerfall begünstigt ist. Wegen des großen Polyamidüberschusses stellt man jedoch kinetisch eine Reaktion I. Ordnung fest. Da auch hier aus einer Peroxidmolekel im Primärschritt zwei Radikale entstehen, bleiben die aus dem diskutierten kinetischen Schema abgeleiteten Aussagen uneingeschränkt gültig. Vergleichende Untersuchungen zum Einfluß der Primärstruktur aliphatischer Polyamide auf die Sauerstoffaufnahme ergaben vergleichbare Resultate bei den Polyamiden 6, 6,6 und 11. Die graphisch ermittelten Werte für k und n stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tabelle 4); für alle Polyamide erfolgt also die Sauerstoffaufnahme nach dem gleichen Radikalkettenmechanismus und mit ähnlicher Geschwindigkeit.

Tabelle 4. Sauerstoffaufnahme schmelzflüssiger Polyamide. Vergleichende Bestimmung von k und n der Beziehung $d[O_2]_g/dt = k[O_2]_g^n$ für Polyamid-6, Polyamid-6,6 und Polyamid-11

Polyamid	T °C	O_2 -Angebot mmol O_2 Grundmol · h	n	k $\left[\frac{\text{mmol } O_2}{\text{Grundmol} \cdot \text{hr}^2} \right]^{0,5}$
6,6	276	0,566	0,48	0,89
6	276	0,566	0,49	0,85
11	296	0,915	0,48	1,48
6	296	0,915		1,74†

†Berechnet nach $k = 1,9[O_2]_g$.

ZUM MECHANISMUS DER MIKROGELBILDUNG
BEI DER THERMOOXIDATION
VON POLYMEREN

Die Frage nach dem Reaktionsablauf der Mikrogelebildung enthält zwei verschiedenartige Probleme, und zwar einmal Überlegungen zu den chemischen Reaktionssequenzen, die zur Ausbildung von Verzweigungen und Vernetzungen führen, und die Fragestellung, warum sich in einer homogenen, schmelzflüssigen Phase diskrete Mikrogelepartikel bilden.

Die starke Abhängigkeit der Mikrogelebildung von der O_2 -Konzentration bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken weist aus, daß hier die Bildung vernetzter Strukturen wesentlich auf Folgereaktionen von Makroradikalen zurückzuführen ist. Die hohe Viskosität des Reaktionsmediums sowie der geringe Sauerstoffanteil in der Gasphase lassen vermuten, daß dabei Rekombinationen von C-Radikalen, wie sie als Abbruchreaktion der Autoxidationskette gemäß Gl. (4) diskutiert wurden, überwiegen. Die C-C-Vernetzung erfolgt dann am Nvicinalen Kohlenstoffatom. Der experimentelle Nachweis durch z. B. Identifizierung von 6,7-Diaminododecandisäure-(1,12) im Totalhydrolysat thermooxidierter Polycaprolactams, wie wir ihn bei Modelluntersuchungen zur Photolyse führen konnten,¹⁹ steht jedoch noch aus. Daneben könnten jedoch insbesondere bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auch Radikalrekombination unter Bildung von C-O-C-Strukturen (z. B. Rekombination der Radikale aus dem Hydroperoxidzerfall nach Gl. (14)), Disproportionierung und β -Spaltung von C-Radikalen mit Folgereaktionen der olefinischen Reaktionsprodukte sowie auch anomale Kondensationsreaktionen²⁵ zur Vernetzung beitragen.

Mikrogele können durch Emulsionspolymerisation mit vernetzenden Comonomeren gezielt synthetisiert werden.^{8,26} Sie entstehen weiterhin, wenn vernetzende Polymerisationen in hoher Verdünnung oder aber mit vernetzenden Comonomeren, die wesentlich reaktiver als das die Linearkette bildende Monomere sind, durchgeführt werden.²⁷ Die Bildung von Mikrogele als Folge von Thermooxidationsreaktionen an festen oder schmelzflüssigen Polymeren wurde bisher nur in Einzelfällen beschrieben. So wurden Geleilchen mittels Lichtstreuung in Lösungen entsprechend behandelter Polyvinylchlorid-²⁸ und Polyamidproben¹⁰ nachgewiesen. Durch konduktometrische Impulsteilchenzählung wurden weiterhin Gelepartikel in thermooxidiertem Polyäthylenterephthalat²⁹ und Polyäthylenterephthalat-co-sebacat³⁰ identifiziert. Die bisher relativ seltene Beschreibung der thermisch aktivierten Mikrogelebildung ist einerseits auf die vergleichsweise wesentlich geringere Untersuchung von Vernetzungs- gegenüber Kettenspaltungsreaktionen bei der Thermolyse und Thermooxidation zurückzuführen. Weiterhin ist der Masseanteil an kleinen Gelepartikeln in den thermooxidativ belasteten Polymeren so gering, daß er bei der technischen Verformung zu massiven Formkörpern nicht bemerkt wird und nur, wie bereits erwähnt, bei der Herstellung von Fäden sowie beispielsweise bei dünnen Polyäthylenfolien³¹ störend in Erscheinung tritt.

Die Fragestellung, warum in einer homogenen Masse thermisch aktivierte Vernetzungsreaktionen nicht zur Bildung einer Netzwerkstruktur in der gesamten Reaktionsmasse, sondern (zumindest anfangs) zu einzelnen diskreten Gelepartikeln führen, wurde bisher weder experimentell noch theoretisch untersucht. Nimmt man an, daß in den Polycaprolactamschmelzen eine räumliche

Orientierung von Ketten oder Kettensegmenten erfolgt, so könnten unterschiedliche geometrische Ordnungen im Gesamtvolumen die lokale Ausbildung von Vernetzungszentren fördern. Derartige Vororientierungen werden z. B. von Dušek als Ursache inhomogener Netzwerkbildungen diskutiert.²⁷ Eine weitere Deutungsmöglichkeit geht auf den Chemismus der Wechselwirkung von Polyamid mit Sauerstoff zurück. Zu Beginn der Reaktion hat jede Polyamidmolekel und damit jede Monomereinheit die gleiche Wahrscheinlichkeit der Radikalbildung durch Übertragung oder bimolekulare Reaktion mit gebildetem Hydroperoxid. Folgereaktion der C-Radikale (z. B. Disproportionierung, β -Eliminierung, Ausbildung von C-O-C-Strukturen) führen jedoch zu einer weiteren Aktivierung der betreffenden Makromolekel mit der Konsequenz der bevorzugten weiteren Radikalbildung in der Nachbarschaft der ersten Radikalbildung. Damit sind Kettenverknüpfungen zunächst auf ein oder wenige, sich gegenseitig durchdringende Knäuel lokalisiert und werden in diesem räumlich begrenzten Bezirk ablaufen. Starke lokale Vernetzung kann dann bis zur Phasentrennung führen,²⁷ wie sie in Form der Spinnmasern bei Polyamiden auch tatsächlich beobachtet wird. Dadurch wird naturgemäß die weitere Wechselwirkung der Geleanteile mit der Hauptmasse des Polymeren eingeschränkt und die Bildung diskreter Partikel gefördert.

LITERATUR

- ¹J. Šebenda, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **31**, 1501 (1966); Z. Bukač und J. Šebenda *Ibid.* **32**, 3537 (1967); P. Čefelin, J. Stehlíček und J. Šebenda, *Ibid.* **39**, 2212 (1974); J. Šebenda und V. Kouřil, *Europ. Polymer J.* **7**, 1637 (1971); J. Šebenda, *J. Macromol. Sci.* **A6**, 1145 (1972).
- ²V. V. Koršak, *Vysokomol. Soed.* **A15**, 298 (1973).
- ³F. Tüdös, *Acta chim. Hung.* **43**, 397 (1965); **44**, 403 (1965).
- ⁴F. Tüdös, Die Zukunft der radikalischen Polymerisation, *Vortrag IUPAC-Konferenz on: Progress and Future of Polymer Science*, Strbske Pleso/ČSSR Mai (1973).
- ⁵G. Reinisch, *Z. Chemie* **14**, 165 (1974).
- ⁶W. Jaeger, W. Jakob und G. Reinisch, *Chemische Vlakna* **21**, 187 (1971).
- ⁷Literaturzusammenstellung in: W. Jaeger, W. Jakob und G. Reinisch, *Faserforsch. u. Textiltechnik* **21**, 529 (1970).
- ⁸M. Hoffmann, *Makromol. Chemie* **175**, 613 (1974); und dort zitierte Literatur.
- ⁹D. J. C. Kellis, M. Koike und J. E. Guillet, *J. Polymer Sci.* **A1**, 595 (1968); R. Buchdahl, H. A. Ende und L. H. Peebles, *J. Polymer Sci.* **C1**, 143 (1963).
- ¹⁰W. Dietrich und A. Basch, *Angew. makromol. Chemie* **40/41**, 159 (1974).
- ¹¹W. H. Coulter, *Vortrag National Electronics Conference Chicago* (1956); E. Heidenreich, *Wiss. Z. TU Dresden* **14**, 1255 (1965); Anwendungen in der Polymerchemie: E. Treiber, *Svensk Papperstidn* **61**, 794 (1958); B. Philipp und H. Schleicher, *Faserforsch. u. Textiltechnik* **15**, 451 (1964); B. Philipp, R. Lehmann und W. Zibell, *Faserforsch. u. Textiltechn.* **16**, 577 (1965); J. Franz, L. Weissmann und E. Schröder, *Plaste u. Kautschuk* **14**, 249 (1967).
- ¹²G. Reinisch, W. Jakob und W. Jaeger, *Faserforsch. u. Textiltechnik* **20**, 152 (1969); W. Jaeger, W. Jakob und G. Reinisch, *Faserforschung u. Textiltechnik* **21**, 529 (1970).
- ¹³W. Jaeger und M. Schneider, *Faserforsch. u. Textiltechnik/Z. Polymerforsch.* **25**, 429 (1974).
- ¹⁴W. Jaeger, G. Reinisch und M. Schneider, unveröff. Ergebnisse, vgl. M. Schneider, Dissertation Forschungsbereich Chemie der AdW der DDR (1974).
- ¹⁵J. Voigt, *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*. Springer, Berlin S. 37 ff. (1966).
- ¹⁶W. Kern und H. Willersinn, *Makromol. Chemie* **15(1)** 15 (1955).
- ¹⁷H. G. Elias, *Makromoleküle*. Hüthig und Wepf, Basel S. 624 ff. (1972).

- ¹⁸G. Valk, H. Krüssmann und P. Diehl, *Makromol. Chemie* **107**, 158 (1967).
- ¹⁹G. Reinisch, W. Jaeger und K. Ulbert, *J. Polymer Sci.* **C16**, 4453 (1969); W. Jaeger, Dissertation Humboldt-Universität, Berlin (1966).
- ²⁰G. Valk, G. Heidemann, S. Dugal und H. Krüssmann, *Angew. makromol. Chemie* **10**, 135 (1970).
- ²¹G. Scott, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*. Elsevier, Amsterdam (1965).
- ²²Z. Manjasek, D. Berek, M. Mitcko, M. Lazar und Ju. Pavlinec, *Vysokomol. Soed.* **3**, 1104 (1961).
- ²³J. R. Thomas und O. L. Hearle, *J. physic. Chem.* **63**, 1027 (1959).
- ²⁴N. N. Semjonov, *Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit*. S. 497, Akademie, Berlin (1961).
- ²⁵G. Reinisch, *Polimery (Warszawa)* **15**, 382 (1970).
- ²⁶V. E. Shashoua und R. G. Beaman, *J. Polymer Sci.* **33**, 101 (1958) und dort zitierte Literatur.
- ²⁷K. Dušek und W. Prins, *Fortschr. Hochpol.-Forsch.* **6**, 1 (1969).
- ²⁸P. Kratochvil, *Kolloid-Z.* **198**, 95 (1964), *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **30**, 1119 (1965).
- ²⁹H. Zimmermann und D. Becker, unveröff. Ergebnisse.
- ³⁰D. Becker, H. Zimmermann und C. Kolbig, *Faserforsch. u. Textiltechnik* **23**, 478 (1972).
- ³¹*loc. cit.* **15**, S. 11; vgl. auch J. L. Hecht, The Technology of Melt Casting in: O. J. Sweeting (Hrsg.), *The Science and Technology of Polymer Films*. Vol. I, S. 396, Interscience, New York (1968).