

## Über das Verhalten von Kupferverbindungen in Polyamid 6\*

Von A. KRIEGER-AMREIN

Société de la Viscose Suisse, Forschungsabteilung, Emmenbrücke

Die bescheidene Licht- und Wärmebeständigkeit von Fasern aus Polycaprolactam oder Polyhexamethylenadipamid kann befriedigend verbessert werden, wenn – schon während der Herstellung des Polyamids – geeignete Stabilisatorsysteme zugesetzt werden. Vielfältige Kombinationen von Kupferverbindungen bilden die vielleicht bekannteste Gruppe derartiger Schutzmittel<sup>1</sup>.

In kontinuierlichen Polymerisationsanlagen können solche Zusätze z. B. über diskontinuierlich hergestellte Konzentratschnitzel (Master Batches) dem Hauptstrom von reinem Polyamid zugeführt werden. Die durch den Stabilisator verursachten Eigenschaftsänderungen des Polyamids zeigen sich natürlich sehr ausgeprägt bei solchen Konzentratschnitzeln.

\* Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

<sup>1</sup> Folgende Patente über wärmeschützende Kupferkombinationen in Polyamiden sind veröffentlicht: DB 883644 (1943) Bobingen; Belg. 481846 (1948) Rhodia; Brit. 689629 (1950) ICI; Brit. 719489 (1951) Rhodia; US 2705227 (1951) Du Pont; US 2790734 (1954) SHERWIN WILLIAMS; Schweiz. 364116 (1957) Inventa; F 1211032 (1958) Rhodia; Brit. 864701 (1958) ICI; DB 1063378 (1958) VGF; DB 1101757 (1959) VGF; Brit. 908647 (1960) ICI; Brit. 913782 (1960) BNS; Brit. 922706 (1960) ICI; Belg. 604932 (1961)

Allied; DB 1142697 (1961) BASF; F 1303232 (1961) AKU; F 1337938 (1961) ZIMMER; Brit. 924629 (1961) BNS; Brit. 925242 (1961) BNS; DB 1152816 (1962) BASF; Belg. 622698 (1962) VGF; Belg. 625367 (1962) Du Pont; Belg. 632938 (1962) Du Pont; Belg. 635966 (1962) ICI; Belg. 649624 (1963) Du Pont; Belg. 653448 (1963) Bayer; Belg. 638574 (1962) ICI; Belg. 637989 (1962) Du Pont; USSR 138025 (1959): *Chem. Abstr.* 56 (1962) 4959; USSR 139436 (1960): *Chem. Abstr.* 56 (1962) 6178; Jap. 4009 (1961): *Chem. Abstr.* 55 (1961) 25283; Jap. 23809 (1961); Jap. 10097 (1962): *Chem. Abstr.* 59 (1963) 4122; Jap. 24725 (1963): *Chem. Abstr.* 60 (1964) 5693; Jap. 26571 (1963): *Chem. Abstr.* 60 (1964) 6977.

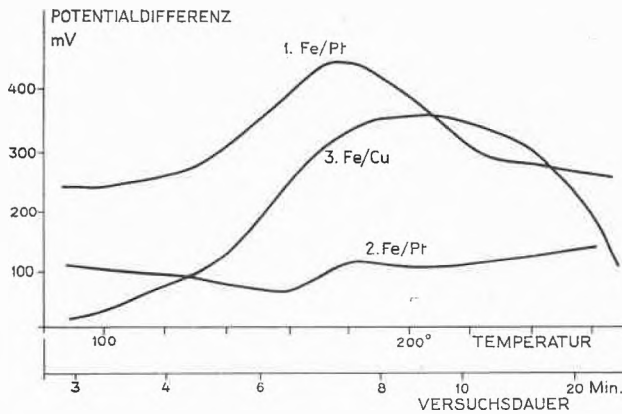


Abb. 1. Potentialdifferenzen in Caprolactamschmelzen. Laufende Messungen während des Aufheizens bei Polymerisationsbeginn: 1. 480 p.p.m. Cu/2000 p.p.m. J (CuJ/KJ), 2. und 3. reines Lactam

Mißt man in einem Ansatz zur Herstellung von Polyamid-6-Konzentratschnitzeln laufend die *Potentialdifferenzen*, die zwischen verschiedenen Metallen auftreten, so mißt man Beträge bis zu 0,5 V, die sich in der Regel im Lauf der Polymerisation wieder abbauen. Abb. 1 zeigt an drei Beispielen, wie diese Größe während des Aufheizens der Charge vom vorhandenen Elektrolyten, von der Temperatur, der Versuchsdauer und vom Elektrodenmaterial abhängen kann.

Nach BUSCHIN<sup>2</sup> beträgt bei 260° die spezifische *Leitfähigkeit* von zusatzfreier Polyamid-6-Schmelze  $10^{-5,6}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Eigene Messungen bestätigten diese Angabe und zeigten – nach Abb. 2 –, daß die Leitfähigkeit bei 260° in Schmelzen mit Beispielen möglicher Stabilisatorkonzentrationen auf  $10^{-3}$   $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$  ansteigt, womit sie der Leitfähigkeit wäßriger Salzlösungen gleicher Elektrolytkonzentration bei 20° entspricht.

Der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit steigt in der Regel linear mit der Temperatur der Lactamschmelze. Einzig im Fall von zugesetztem Jodoform stellt man ein rascheres Ansteigen fest, was auf ionenbildende Zersetzungsreaktionen hinweist.

Diesen Eigenschaften entsprechend lassen sich bei 260° sogar in wasserfreien Lactam- und Polyamid-6-Schmelzen *Elektrolysen* durchführen. Abb. 3 zeigt die bei einer Klemmenspannung von 4 V gemessenen Ströme.

Einerseits ließ sich aus einer Polyamid-6-Schmelze, welche ein Kupfersalz enthielt, das Kupfer an Stahlkathoden abscheiden. Andererseits konnte in einer kupferfreien Schmelze in Gegenwart von Kaliumjodid eine Kupferanode aufgelöst und das Kupfer auf der Stahlkathode abgeschieden werden. Deutliche Verkupferung ist (bei einem Elektrodenabstand von 5 cm, einer Klemmenspannung von 4 V und einer Elektrodenfläche von  $6 \times 3$  cm) schon nach einer Stunde feststellbar.

Ohne daß also *chemische Zersetzungen* des Kupferstabilisators Vorbedingung sind, können aus einer kupferhaltigen Polyamid-6-Schmelze *Metallflitter* ausgeschieden werden.

<sup>2</sup> V. V. BUSCHIN u. a., *Doklady Akad. Nauk USSR* 143 (1962) 894; *Kolloid-Z.* 185 (1962) 182.

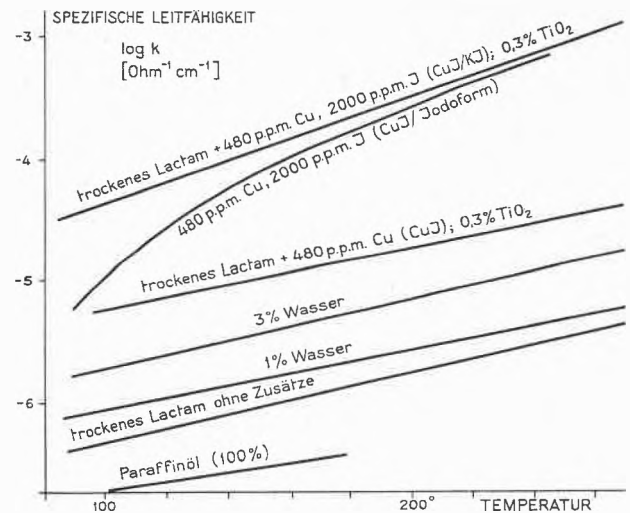


Abb. 2. Leitfähigkeit von Caprolactamschmelzen

Gibt man hingegen in einem Glasgefäß, wo elektrochemisch erzwungene Reaktionen ausgeschlossen sind, zu Caprolactam extreme Mengen Kupfersalz (z. B. 5 Gewichtsprozent Kupferacetat), so verkohlt der Ansatz sofort beim Erhitzen auf 250°, und es wird sehr feines Kupfer ausgeschieden. Bei kleineren Kupferkonzentrationen (wie z. B. 500 p.p.m. Cu) führt diese *chemische Reduktion* des Kupferkations zu *rotem Polymer*, das unter Umständen noch mikroskopisch erkennbares *Pigment* enthält. Diese Reaktion findet mit allen dissoziierenden und nicht komplex gebundenen Kupferverbindungen statt. Sie ist Ausgangspunkt für alle *Farbveränderungen*, die nach dem Polymerisieren im erhaltenen Granulat auftreten. Solche rote Polymere können nämlich beim Stehenlassen wasserblau, beim Waschen in heißem Wasser (der Prozeß ist zur Entfernung des vorhandenen Monomers unumgänglich), braun, beim Belichten violett oder beim Stehen im Dunkeln grün werden.

Die braune Nuance kann gelegentlich auch an Fäden aus solchem Polymer beobachtet werden. Sie läßt sich

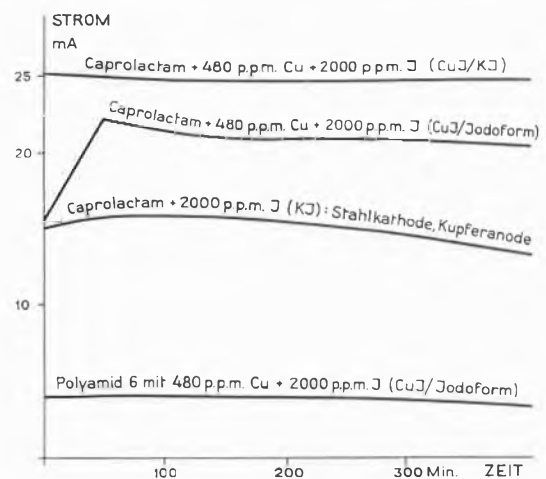


Abb. 3. Elektrolysen, 260°; Klemmenspannung 4 V

von Auge nicht unterscheiden von einer Vergilbung, die durch trockene oder feuchte Wärme oder durch Licht verursacht ist.

Im Modellversuch lassen sich ähnliche Farbänderungen mit wäßrigen *Kupfersolen* bewerkstelligen. So führt Zugabe von wenig Hydrazin zu einer 30prozentigen wäßrigen Lactamlösung mit 100 p.p.m. Kupfer (als Acetat) bei 90° sofort zu einem roten Sol. Es darf angenommen werden, daß das geschmolzene Lactam das feinstverteilte Kupfersalz ebenfalls zu einem Kupfersol reduziert. Auch einige weitere Reaktionen des kupferhaltigen Polyamids entsprechen nämlich dem Verhalten des wäßrigen Sols. Wenn man beispielsweise durch das wäßrige Sol Luft durchleitet, so entfärbt es sich rasch oder wird gelblich, wie eben das Waschen von rotem Polymergranulat in lufthaltigem Wasser zu hellgelbem bis braunem Granulat führt. Erwärmt man rotes Granulat in Luft auf 110°, so wird es in etwa einer Stunde braun, in Stickstoffatmosphäre bleibt es bei diesen Bedingungen dagegen über Stunden rot. Der Umschlag von Rot nach Braun ist eindeutig auf eine *Oxydation* des Kupfersols zurückzuführen.

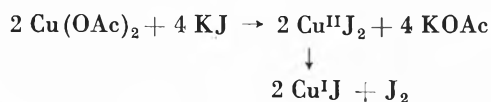
Läßt man feuchtes Granulat bei Zimmertemperatur stehen, kann es im Laufe von Stunden bis Wochen reinblau werden, bleibt dagegen rot, wenn es ganz trocken (z.B. im Hochvakuum) aufbewahrt bleibt. Es findet also anscheinend eine *Hydratation* statt.

Exponiert man rotes Polymergranulat in Luft oder Stickstoff dem Sonnenlicht, tritt in wenigen Minuten Violettfärbung auf, wenn das Polymer feucht ist. Diese Hydratation scheint hier einfach schneller zu verlaufen. In ähnlichem Nebeneinander entsteht aus gelb-braunen Proben grünes Material.

Die Solbildung im Modellversuch tritt nicht auf, wenn vor der Zugabe des Reduktionsmittels das Kupfer mit Äthylendiamintetraessigsäure komplex gebunden wird. Die gleiche Stabilisatorkombination gibt aber ein rotes Polyamid 6, da der Komplexbildner bei der Polymerisation zerstört wird. Eine Reihe von Kupferkomplexen dagegen führt zu nicht roten Polyamiden (Komplex mit Salicylsäure, Thioglykolsäure, Jodoxin,  $\alpha$ -Benzoinoxim u. a. m.). Der Einsatz von stabilen *Komplexen* ist somit ein *erster Weg* zur Erzielung wenig verfärbter Fasern mit bester Licht- und Wärmebeständigkeit.

Da alle diese unerwünschten Reaktionen des Kupferzusatzes auf Redoxreaktionen beruhen, müssen *Zusätze, die Redoxreaktionen eingehen*, diese Farbreaktionen beeinflussen und zu einem *zweiten Weg* zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit führen.

Bekannt ist die Zugabe von Kaliumjodid zu Kupferacetat. Hier spielt sich im Moment der Zugabe dieser Komponenten in die wasserhaltige Lactamschmelze eine Disproportionierung ab:



Der Ansatz färbt sich wegen des ausgeschiedenen Jods braun. Im Laufe der Polymerisation verschwindet die braune Farbe wieder, da das Jod weiterreagiert zu farblosen, wasserlöslichen Verbindungen.

Auch ein kupferfreier Ansatz mit elementarem Jod gibt farbloses Polyamid. Ähnlich kann man direkt elementares Jod zu Kupferacetat zusetzen, um nicht mehr rotes Polyamid zu erhalten.

Im Kupfer-I-jodid beträgt das Gewichtsverhältnis Kupfer : Jod 2 : 1. Wenn dieses Verhältnis – beispielsweise durch Auswaschen von Jodid – unter 1,5 sinkt, so wird ein Faden, der unter Zusatz solcher Konzentratschnitzel ersponnen wird, in der Regel bräunlich, liegt das Verhältnis unter 0,6, so ist der Faden rotstichig. Üblicherweise wird deshalb bedeutend mehr Jod zugefügt, um auch nach dem Auswaschen des Monomeren nicht in diese kritischen Bereiche zu kommen.

In Konzentratschnitzeln, die mit Kupferacetat und Kaliumjodid in den erforderlichen Mengen angesetzt werden sollen, ist eine gleichzeitige Zugabe von *Titan-dioxid* als Mattierungsmittel nicht mehr möglich. Oberhalb einer totalen Elektrolytkonzentration von 0,015 bis 0,04 Val/Liter wird dieses Pigment immer *ausgeflockt*. Man kann dann auf Jodverbindungen ausweichen, die bei Reaktionsbeginn noch nicht elektrolytisch dissoziiert sind (wie das erwähnte *Jodoform*<sup>3</sup>).

In gleichem Sinn läßt sich auch mit Kationen, die mehrere Wertigkeitsstufen einnehmen können, eine Verbesserung erzielen. So liefern jodfreie Ansätze mit einfachen Kupfersalzen und *Blei*<sup>4</sup> – oder *Zinnsalzen*<sup>5</sup> nahezu farblose Produkte mit optimaler Wärmebeständigkeit.

Bestimmt man zur Charakterisierung dieser Polyamide die titrierbaren *Endgruppen* (Tabelle 1), so sieht man, wie durch Zugabe von Kupferjodid (3, 4), noch mehr aber durch Kupferacetat (2) die Zahl der sauren Endgruppen zunimmt. Eine noch stärkere Zunahme verursachen Jodide (5, 6), wie denn auch Jodoform allein eine sehr starke Zunahme saurer Endgruppen bringt (7). Mit einer einzigen Ausnahme (4) liegt die Zahl der Amino-

Tabelle 1. Endgruppen in Polyamid-6-Granulat  
(mit Wasser extrahierte Konzentratschnitzel)

Zusätze	Carboxyl- endgruppen m Mol/kg	Amino- endgruppen m Mol/kg
1 Zusatzfreies Polyamid 6	58	41
2 Kupferacetat, 480 p.p.m. Cu	73	19
3 Kupferjodid, 480 Cu/960 J; 0,3% TiO <sub>2</sub>	66	27
4 Kupferjodid, 4800/Cu/9600 J; 3% TiO <sub>2</sub>	93	60
5 Kupferoxid, Kalijodid, 480 Cu/1060 J	76	37
6 Kupferacetat, Kalijodid, 640 Cu/1360 J	135	35
7 Jodoform, 2000 J; 0,3% TiO <sub>2</sub>	143	22

<sup>3</sup> Schweiz. Pat. Anm. 9270/64 (15.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

<sup>4</sup> Schweiz. Pat. Anm. 9378/64 (17.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

<sup>5</sup> Schweiz. Pat. Anm. 9433/64 (18.7.1964) Société de la Viscose Suisse.

endgruppen geschützter Proben tiefer als beim reinen Polyamid (1).

In *Thermogrammen* extrahierter Polyamidkörner stellt man fest, daß die Schmelzendotherme des kupferhaltigen Produkts (gewählt wurde ein Polymer mit extrem viel Kupfer: 4800 p.p.m. Cu und 20000 p.p.m. J aus Kupferjodid und Jodoform; 3,0% TiO<sub>2</sub>) ganz anders aussieht als diejenige des reinen Polyamid 6: die verschiedenen Schmelzspitzen weisen auf eine differenziertere innere Ordnung hin. Die mittlere Kurvenschar der Abb. 4 zeigt aber, daß dies nur durch das gleichzeitig anwesende Titandioxid bedingt ist, das schon allein die-

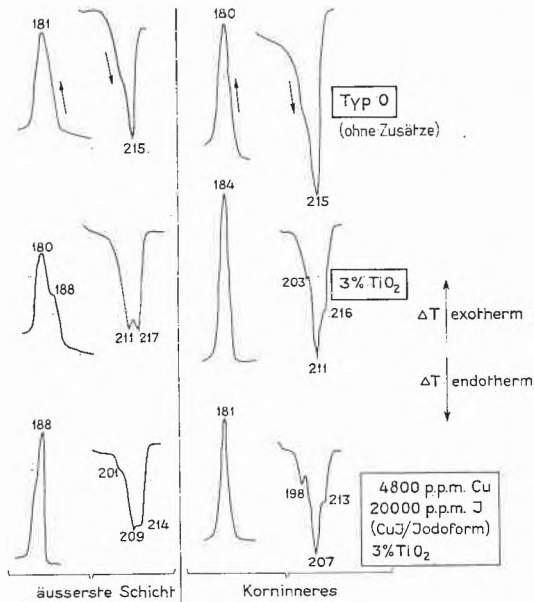


Abb. 4. Thermogramme. Polyamid 6: innerer Teil und äußerste Schicht des Granulats (extrahiert). Kristallisieren und zweites Schmelzen. Messungen auf Du Pont DTA 900, 11 mg Substanz, Heizgeschwindigkeit: 10°/min, Stickstoff

sen Unterschied gegenüber dem zusatzfreien Polyamid hervorruft.

Die hier gewählte kupferhaltige Probe ist nach dem Auswaschen des Monomeren dunkelbraun. Diese Farbe ist aber auf eine äußerste Schicht von wenigen zehntel Millimetern Dicke beschränkt, während das Korninnere hellgrün bleibt. In der Gegenüberstellung der Schmelzendothermen dieser beiden Granulatanteile zeigt sich wieder ein deutlicher Unterschied, der aber beim kupferfreien Ansatz mit der entsprechenden Menge Titandioxid ebenfalls gleich ist. Dieser auffallende und mit dem Kupfer verbundene Farbumschlag von Grün nach Braun hat also die (mit dieser Meßmethode erfaßbare) Struktur des Polyamids nicht merklich beeinflusst.

Tabelle 2 enthält Ergebnisse von *Wärmebeständigkeitsprüfungen* an solchen technischen Garnen, die beispielsweise Vulkanisationsprozesse ohne Festigkeitsverlust überstehen müssen.

Tabelle 2. Wärmebeständigkeit von Nylon-6-Fasern  
Garn in Luft 8 Std. auf 177° erhitzt

Zusätze	% Veränderung gegenüber dem unbehandelten Material	
	Red. Viskosität	Reißfestigkeit
Ohne Stabilisator	- 57	- 53
Kupferacetat	- 11	- 12
Kupferacetat + Zinn-IV-chlorid	+ 1	+ 2
Kupferacetat + Blei-II-acetat	+ 1	+ 2
Kupferacetat + Jodoform (je 50 p.p.m. Cu)	+ 2	+ 2

An Stelle einer *Zusammenfassung* zeigt Tabelle 3 die wesentlichsten Reaktionen einfacher Kupferverbindungen in einer Polyamid-6-Schmelze und mögliche Reaktionen des entstandenen Kupfersols im Granulat.

Tabelle 3. Reaktionen von Kupferverbindungen in Polyamid 6

