



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205 851

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 26 03 79
(21) PV 1963-79

(51) Int. Cl.³ C 08 G 65/32

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 01 10 83

(75)

Autor vynálezu SPOUSTA EDUARD ing. CSc., BRNO, VAŇÁČEK JOSEF ing., ŠLAPANICE U BRNA,
HORÁLEK MILOSLAV ing., KUNZ MILAN ing. a ELEFANTOVÁ DAGMAR, BRNO

(54)

Způsob výroby vláken, fólie nebo prášku z degradovaného polyfenylenoxidu

Vynález se týká výroby vláken nebo folie z degradovaného polyfenylenoxidu. Polyfenylen o molekulové hmotnosti 5 000 až 100 000 se tepelně degraduje při teplotě postupně se zvyšující od 180 do 450 °C za přítomnosti karboxylátů nebo halogenidů mědi, železa, manganu, niklu, kobaltu nebo chromu. Rychlost degradace musí být menší než rychlost difuze degradačních produktů, aby se nenarušila pevnost materiálu bublinami. Produkt je odolný do teploty 450 °C.

Pro různé speciální účely jsou požadovány vlákna a fólie, snášející vysoké teploty se sníženou hořlavostí. K tomuto účelu se vyvíjí celá řada speciálních polymerů jako jsou např. polyaminy, jejichž výroba je však neobyčejně drahá.

Je známo, že degradací polyfenylenoxidu lze připravit karbonová vlákna s vysokou pevností.

Nyní byl nalezen nový způsob tepelné degradace polyfenylenoxidu, který dává vlákna a fólie s vynikajícími mechanickými vlastnostmi, vysokou tepelnou odolností a samozhášivostí.

Předmětem vynálezu je způsob výroby vláken nebo fólie z degradovaného polyfenylenoxidu, při kterém se tvarovaný polyfenylenoxid o molekulové hmotnosti 5 000 až 100 000 obsahující 0,1 až 5 hmotnostních % karboxylátu a nebo halogenidu mědi, železa, manganu, niklu, kobaltu a nebo chromu se tepelně degraduje v pevném stavu při teplotě postupně se zvyšující od 180 do 450 °C rychlostí menší než je rychlost difuze degradačních produktů.

Polyfenylenoxid si během tepelné degradace zachovává svou pevnost, pokud degradace probíhá pod teplotou měknutí polymeru, která zpočátku je nižší než 220 °C.

Poněvadž degradace polyfenylenoxidu je za těchto teplot příliš pomalá, je nutné ji katalyzovat. Jako katalyzátory řízené degradace se osvědčují zmíněné sloučeniny mědi a přechodových kovů, zejména železa, manganu, niklu, kobaltu, chromu a to především soli těchto kovů s mastnými kyselinami a halogenidy. Zvláště se osvědčily směsi halogenidů a karboxylátů v množství 0,1 až 5 hmotnostních % na hmotnost polyfenylenoxidu.

Protože směs polyfenylenoxidu s katalyzátorem nelze tepelně zpracovávat obvyklými plastikářskými technologiemi, aby nedošlo k nežádoucí degradaci během zpracování, musí se polotovary pro degradaci připravit srážecí technologií srážením polymeru z jeho roztoku účinkem nerozpouštědel. Aby nedocházelo přitom k vymývání katalyzátoru z polymeru do srážedla, je vhodné, aby katalyzátor byl rozpuštěn jak v roztoku polymeru, tak i ve srážedle. Účinek katalyzátoru je tím větší, čím je katalyzátor v polymeru homogenněji rozptýlen.

Degradace se provádí na vzduchu nebo v inertní atmosféře s výhodou s odsáváním degradačních produktů za normálního nebo sníženého nebo zvýšeného tlaku.

Důležitou podmínkou degradace polyfenylenoxidu je to, aby probíhala rychlostí menší než je rychlost difúze degradačních produktů z pevného polyfenylenoxidu. Jestliže produkty degradace nestačí z materiálu samovolně difundovat, hromadí se a dochází ke vzniku bublin, které naruší strukturu polymerní matice a sníží pevnost produktu.

Z tohoto důvodu lze tímto postupem vyrábět prakticky jen prášek, vlákna nebo fólie, tedy tvary, u nichž alespoň jeden rozměr umožňuje rychlou difúzi.

205 851

Jak již bylo uvedeno, je třeba degradace provádět pod teplotou měknutí materiálu. Proto je počáteční teplota degradace asi 180 až 220 °C. Protože se teplota měknutí polyfenylenoxidu jeho degradací zvyšuje, lze zvyšovat též postupně teplotu degradace až na 450 °C v závislosti na hmotnostním úbytku polyfenylenoxidu. Degradace je skončena při úbytku hmotnosti polymeru asi v 15 až 20 %, protože již další tepelné namáhání nemění vlastnosti tohoto materiálu.

Polyfenylenoxid degradovaný podle vynálezu si zachovává vysokou pevnost a má široké možnosti použití v oblastech, kde se vyžaduje tepelná odolnost do 500 °C.

Vynález blíže objasní následující příklady, které jej však nevymezují ani neomezují. Díly a % v příkladech uváděné jsou hmotnostní s výjimkou tažnosti, kde se jedná o poměrné prodloužení. Mechanické vlastnosti byly měřeny podle ČSN 800062 a ČSN 800200.

Příklad 1

Vlákno vyrobené srážecí technologií z roztoku polyfenylenoxidu s obsahem 0,50 % CuCl_2 a $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ 0,337 % bylo tepelně degradováno při teplotě 220 °C v atmosféře N_2 osm hodin. Hmotnostní úbytek za tuto dobu činil 8 %. Po této době byla teplota během 14 hodin rovnoměrně zvyšována na 450 °C. Konečný hmotnostní úbytek činil 17,8 %.

Při dalším teplotním namáhání vláken v atmosféře N_2 i na vzduchu na teplotu 420 °C nedocházelo již ani po 60 hod. k dalšímu poklesu hmotnosti ani k mechanickým změnám (tabulka 1).

Tabulka 1: Mechanické vlastnosti vlákna získaného katalyzovanou tepelnou degradací za podmínek podle příkladu 1

Vlákno	Relativní pevnost mN/dtex	Tažnost %
nedegradované	36 až 59	18
degradované	26 až 37	8

Příklad 2

Vlákno vyrobené z polyfenylenoxidu jako u příkladu 1, avšak za přítomnosti 1,10 % NiCl_2 a 1,90 % laurátu nikelnatého jako katalyzátoru tepelné degradace bylo tepelně degradováno na vzduchu při teplotě rovnoměrně se zvyšující z 200 °C na 250 °C a z 250 °C na 380 °C vždy během 16 hodin. Po této době byla hmotnostní ztráta 16,5 % a mechanické vlastnosti se změnilly podle tabulky 2.

Tabulka 2: Mechanické vlastnosti vlákna, získaného katalyzovanou tepelnou degradací podle příkladu 2

Vlákno	Relativní pevnost mN/dtex	Tažnost %
nedegradované	29 až 47	16
degradované	19 až 25	10

Příklad 3

Vzorek fólie o síle (120 ± 10) mikronů připravené odlitím roztoku polyfenylenoxidu za přítomnosti 0,2 % CoCl_2 + 0,135 % octanu měďnatého jako katalyzátoru degradace byl tepelně destruován při teplotě rovnoměrně se zvyšující z 220 °C na 240 °C během 10 hodin dusíkové atmosféře. Po této době byl hmotnostní úbytek vzorku 10 % a při dalším zahřívání na teplotu 340 °C klesla hmotnost vzorku o dalších 5,7 % za 8,5 hod. Po této době nebyly již hmotnostní změny zaznamatelné a rovněž nedošlo ke změnám mechanických vlastností.

Tabulka 3: Mechanické vlastnosti fólie polyfenylenoxidu po katalyzované tepelné degradaci za podmínek příkladu 3

Fólie	Relativní pevnost v tahu MPa	Relativní tažnost %
nedegradovaná	78 až 83	24
degradovaná	69 až 74	12

205 851

Příklad 4

Byl opakován příklad 3. Roztok byl obohacen o 2 % dioxanu a jako katalyzátoru bylo použito 0,300 % MnCl_2 a 0,216 % $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Celkový hmotnostní úbytek činil 19,0 %. Změny pevnosti jsou v tabulce 4.

Tabulka 4: Mechanické vlastnosti fólie polyfenylenoxidu po katalyzované tepelné degradaci za podmínek příkladu 4.

Fólie	Relativní pevnost v tahu MPa	Tažnost %
nedegradovaná	77 až 86	22
degradovaná	68 až 73	5 až 8

Při dalším teplotním namáhání na 390 °C nedošlo ani po 40 hod. k dalším změnám mechanických vlastností fólie.

Příklad 5

Byl opakován příklad 3. Roztok byl obohacen o 2 % tetrahydrofuranu a jako katalyzátoru užito 1,120 % FeCl_3 a 1,052 % laurátu nikelnatého. Celkový hmotnostní úbytek činil 19,1 %. Změny mechanických vlastností jsou v tabulce 5.

Tabulka 5: Mechanické vlastnosti fólie polyfenylenoxidu po tepelné degradaci za podmínek příkladu 5

Fólie	Relativní pevnost v tahu MPa	Tažnost %
nedegradovaná	74 až 81	18 až 20
degradovaná	63 až 69	5 až 8

Při dalším teplotním namáhání fólie nad teplotu 380 °C nedošlo již k dalším změnám mechanických vlastností fólie ani po 40 hod. expozici.

Příklad 6 (srovnávací)

Byl opakován příklad 1 s tím rozdílem, že pro první stupeň degradace byla zvolena teplota 290 až 295 °C, tj. teplota nad teplotou měknutí, stanovenou podle Vicata a druhý stupeň tepelného zpracování je nezměněn. Vlákno je silně porézní a křehké, mechanické

vlastnosti prakticky neměřitelné. Hmotností úbytek je pouze 14 %.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Způsob výroby vláken, fólie nebo prášku z degradovaného polyfenylenoxidu, vyznačený tím, že tvarovaný polyfenylenoxid o molekulové hmotnosti 5 000 až 100 000 obsahující 0,1 až 5 hmotnostních % karboxylátu anebo halogenidu mědi, železa, manganu, niklu, kobaltu a nebo chromu se tepelně degraduje v pevném stavu při teplotě postupně se zvyšující od 180 do 450 °C rychlostí menší než je rychlost difuze degradačních produktů.