BIBLIOTEKA UP PRL
Egz. NUMEROWY

POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY 63 970

Patent dodatkowy do patentu _____

Zgłoszono: 26.IX.1968 (P 129 239)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.I.1972

Kl. 39 b^5 53/14

MKP C 08 g, 53/14

UKD

Twórca wynalazku: Włodzimierz Łaskawski

Właściciel patentu: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób łączenia poliamidu z polichlorkiem winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób łączenia wyrobów złożonych z tkaniny, folii, płyt lub kształtek konstrukcyjnych poliamidowych z elementami z twardego lub zmiękczonego polichlorku winylu albo z kopolimerów chlorku winylu.

W technologii tworzyw sztucznych zachodzi często konieczność łączenia tkanin lub folii poliamidowych z foliami z twardego lub zmiękczonego polichlorku winylu albo wytwarzania różnych wyrobów użytkowych złożonych z obu wymienionych tworzyw. Ma to na celu pełniejsze wykorzystanie własności poszczególnych polimerów jak np. dużej wytrzymałości mechanicznej, zwłaszcza udarności, lub nierozpuszczalności poliamidów oraz wyjątkowej odporności na kwasy i czynniki atmosferyczne polichlorku winylu przy równoczesnym wyeliminowaniu wpływu ich niektórych wad jak np. chłonności wody i niedostatecznej odporności na działanie kwasów i promieniowanie ultrafioletowe poliamidów czy też nieodporności polichlorku winylu na wiele rozpuszczalników organicznych. Jednym z najczęściej spotykanych zastosowań tego rodzaju tworzyw łączonych jest produkcja tkanin poliamidowych dla celów budownictwa pneumatycznego z ochronną powłoką ze zmiękczonego polichlorku winylu dla obrony przed czynnikami atmosferycznymi. W innych przypadkach chodzi o połączenie ze sobą różnych elementów, detali i kształtek konstrukcyjnych jak np. tulei, króćców i rur z obu tych tworzyw zwłaszcza tam, gdzie — jak

2

to często bywa — nie można stosować połączeń gwintowanych.

Poliamidy i polichlorek winylu wykazują bardzo słabą wzajemną przyczepność spowodowaną dużą różnicą w ich polarności i wysokim stopniem uporządkowania i krystaliczności poliamidów. Celem zwiększenia tej przyczepności znane jest od dawna stosowanie pośrednich warstw łączących, zawierających w całej swej masie, lub jako czynny dodatek, związki małocząsteczkowe lub żywice syntetyczne okazujące zwiększoną przyczepność do łączonych tworzyw, opartą bądź to na związaniu ich przy pomocy wiązań chemicznych pierwszorzędowych bądź też na działaniu drugorzędowych wiązań międzycząsteczkowych. Przykładem pierwszym może być dodatek do folii z polichlorku winylu izocyjanianów, których aktywne grupy —NCO reagują z czynnym wodorem grup imidowych poliamidów tworząc trwałe wiązanie chemiczne.

Przykładem wiązania drugiego typu może być użycie jako warstwy pośredniej różnych kopolimerów jak np. chlorku winylu, octanu winylu i akrylanu butylu w stosunku 1:1:1 albo modyfikowanych poliamidów o zwiększonej rozpuszczalności w postaci ich pochodnych N-alkoksymetylowych.

Zwiększenie przyczepności pomiędzy poliamidami i polichlorkiem winylu przy użyciu klejących warstw pośrednich nastręcza często w praktyce wiele trudności oraz komplikuje procesy technologiczne. Można tu między innymi wymienić ko-

niecznośc oddzielnego przygotowania odpowiednich kompozycji w postaci roztworu lub past z dodatkiem nie zawsze łatwo dostępnej żywicy wiążącej; konieczność użycia łatwolotnych i palnych rozpuszczalników, których regeneracja jest trudna lub kosztowna i nieopłacalna, a stosowanie wymaga odpowiednich ostrożności. Zarówno niektóre spoiwa jak np. izocyjaniany jak też użyte do rozpuszczania żywic wiążących rozpuszczalniki posiadają często wybitne działania toksyczne zmuszające do zachowania odpowiednich środków ostrożności. Kompozycje łączące posiadają często określony, krótki czas życia z powodu zachodzących w nich reakcji sieciowania użytej wiążącej żywicy syntetycznej, co zmusza do szybkiego ich zużycia w obawie przed przedwczesnym zanikiem ich własności wiążących. Zwiększenie ilości potrzebnych dodatkowych procesów technologicznych i odpowiedniej aparatury dla procesów powlekania, zdwajania, prasowania podraża i przedłuża cykl produkcyjny.

Celem wynalazku jest usunięcie konieczności stosowania pośrednich warstw klejących przy łączeniu elementów z poliamidów i polichlorku winylu, wraz z wyeliminowaniem połączonych z tym niedogodności przez odpowiednie uaktywnienie powierzchni poliamidu i nadanie jej przyczepności do polichlorku winylu.

Cel ten został osiągnięty przez powierzchniowe spęcznienie i rozluźnienie struktury krystalicznej warstwy zewnętrznej poliamidu i zmniejszenie stopnia uporządkowania w niej makrocząsteczek oraz przez wprowadzenie do niej odpowiednich grup polarnych wykazujących adhezję do polichlorku winylu. Wykorzystano przy tym większą względną reaktywność chemiczną poliamidów w porównaniu do polichlorku winylu opartą na ich charakterze amidowym i aktywności wodoru grupy amidowej.

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że dla polepszenia przyczepności pomiędzy tworzywem poliamidowym, a twardym lub zmiękczonym polichlorkiem winylu nie jest konieczne stosowanie specjalnych warstw pośrednich. Wyraźne polepszenie adhezji można uzyskać za pomocą powierzchniowej aktywacji poliamidu polegającej na wprowadzeniu odpowiednich grup polarnych w określonej ilości i określonego typu tylko do zewnętrznej warstwy tworzywa poliamidowego. Uzyskuje się to przez stosowanie znanych reakcji chemicznych wprowadzenia grup aktywnych na miejsce ruchliwego atomu wodoru w grupie imidowej poliamidów, jednakże przy zachowaniu specjalnych warunków normujących i zapewniających odpowiednio umiarkowane parametry reakcji jak temperatura, czas, pH i inne, tak aby podstawowe własności użytkowe tworzywa poliamidowego, w szczególności mechaniczne, wytrzymałościowe, chemiczne i termiczne nie uległy zasadniczej zmianie.

Do grup aktywnych, zwiększających przyczepność pomiędzy poliamidami i polichlorkiem winylu, należą grupy N-alkoksymetylowe jak np. N-metoksymetylowa: $=N\text{-}CH_2OCH_3$, N-alkilotimetylowe jak np. N-metylotiometylowa: $= N\text{-}CH_2 \cdot S \cdot CH_3$, N-hydroksyetylenowa lub N-polioksyetylenowa jak np. $= N\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_nH$, (gdzie n = 2—5), najłatwiej i najkorzystniej N-hydroksymetylowa (N-metylolowa): $= N\text{-}CH_2OH$ i inne.

Stosuje się środowisko reakcyjne nierozpuszczające poliamidu powodujące tylko lekkie powierzchniowe pęcznienie polimeru. pH środowiska reakcyjnego utrzymuje się nie niższe niż 2,2, korzystnie wyższe, celem zapobieżenia degradacji poliamidu. Z tego również względu stosuje się temperaturę reakcji poniżej 100°C, najkorzystniej około 50—60°C i czas 5—15 minut w zależności od pH środowiska reakcyjnego: im wyższa temperatura i niższe pH tym krótszy czas reakcji. W tych warunkach wytrzymałość tkaniny lub cienkiej folii na rozciąganie nie obniża się więcej niż 5—8%. Jako reagenty do wprowadzania grup hydroksymetylowych na miejsce atomu wodoru w grupie imidowej poliamidów stosuje się formaldehyd, do wprowadzania grup alkoksymetylowych stosuje się formaldehyd z dodatkiem odpowiedniego alkoholu, użytego zwykle w nadmiarze, do wprowadzania grup alkilotiometylowych, stosuje się formaldehyd z dodatkiem odpowiedniego organicznego merkaptanu, zwykle w stosunku równomolowym (co odpowiada stosunkowi wagowemu 1:2) a do wprowadzania grup hydroksyetylowych — tlenek etylenu. Reagenty te stosuje się łącznie z dodatkiem nieorganicznego lub częściej organicznego kwasu jako katalizatora reakcji.

Reagenty modyfikujące stosuje się zwykle w wielokrotnym nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznie potrzebnych, ponieważ objętość kąpieli, w której zanurza się na czas potrzebny do przeprowadzenia powierzchniowej reakcji modyfikowany materiał np. tkaninę czy folię, zwiniętą zwykle w rulon, musi być na tyle duża, aby traktowany materiał był całkowicie pokryty cyrkulującą cieczą. Ilość płynu uwarunkowana jest wtedy wymiarami modyfikowanego materiału, a zawarta w środowisku woda pochodząca z technicznej formaliny lub użyty w nadmiarze alkohol spełniają równocześnie rolę rozcieńczalnika. Użyta raz kąpiel może być dlatego, po wyjęciu materiału, używana kilkakrotnie do następnej modyfikacji.

Jako tworzywo poliamidowe mogą być użyte zarówno poliamidy jednoskładnikowe otrzymane z aminokwasów jak też dwuskładnikowe na podstawie dwuamin i kwasów dwukarboksylowych a także ich kopolimery.

Złączenie przygotowanego tworzywa poliamidowego z polichlorkiem winylu zmiękczonym następuje przez powlekanie tkaniny lub folii amidowej pastą polichlorku winylu ze zmiękczaczem i żelowanie przy użyciu znanych metod i urządzeń albo też przez sprasowanie poliamidu z gotową folią ze zmiękczonego polichlorku pod ciśnieniem do kilku kG/cm^2 w temperaturze normalnej lub lekko podwyższonej. Przy łączeniu z twardym polichlorkiem winylu potrzebne jest uprzednie jedno lub kilkakrotne zwilżenie jego powierzchni odpowiednimi rozpuszczalnikami jak aceton, metyloetyloketon, chlorek metylenu, cykloheksanon i odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika tak, aby powierzchnia tworzywa pozostała jeszcze nieznacznie spęczniona lub kleista, po czym następuje sprasowanie z tworzywem poliamidowym według znanych metod

pod ciśnieniem od kilku do kilkunastu kG/cm² w temperaturze normalnej lub lekko podwyższonej w zależności od wielkości, kształtu i grubości przedmiotu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład I. Tkaninę lub folię steelonową zanurza się w technicznej 38%-owej formalinie z dodatkiem 15%-owego kwasu octowego, ogrzanej uprzednio do temperatury 60°C, i wśród łagodnego mieszania płynu utrzymuje się w kąpieli przez 10 minut. Ilość użytej kąpieli winna zapewnić pokrycie całkowitej powierzchni zwiniętej luźnie w rulon tkaniny czy folii cyrkulującą cieczą. Ilość wprowadzonego formaldehydu w podanych warunkach waha się w granicach od 2 do 2,5% w stosunku do poliamidu. Po wyjęciu z kąpieli przemywa się tkaninę dokładnie wodą i suszy od nadmiaru pochłoniętej wody w łagodnych warunkach w temperaturze 50°C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 4 godziny, aby uniknąć szkodliwego wpływu tlenu powietrza na tkaninę poliamidową w wyższych temperaturach oraz aby nie spowodować niepotrzebnego usieciowania grup N-hydroksymetylowych. Aktywowaną w powyższy sposób tkaninę powleka się kilkakrotnie w znany sposób na powlekarkach poziomych lub bębnowych pastą polichlorku winylu o składzie 65 części wagowych polichlorku na 35 części wagowych zmiękczacza i żeluje w normalnie stosowany sposób. Otrzymane folie mają wytrzymałość na oddzieranie (rozwarstwianie) około 2000 G/cm², poza tym odznaczają się nie zmienioną praktycznie giętkością i elastycznością.

Przykład II. Zanurza się jak w przykładzie I tkaninę lub folię poliamidową w technicznym metanolu zawierającym dodatek 20% kwasu octowego oraz 30% formaliny 30%-owej i ogrzanym uprzednio do temperatury 50°C i wśród łagodnego mieszania płynu utrzymuje się w kąpieli przez około 15 minut. Po wyjęciu z kąpieli traktuje się modyfikowany poliamid jak w przykładzie I.

Przykład III. Tkaninę lub folię poliamidową zanurza się do kąpieli składającej się z 20 części acetonu, jako rozpuszczalnika, 20 części kwasu mrówkowego jako katalizatora i czynnika spęczniającego powierzchniowo folię, oraz 40 części merkaptanu etylu i 20 części paraformaldehydu jako czynnych reagentów wziętych w stosunku molowym 1:1 w temperaturze 20—25°C na okres około 20 minut wśród łagodnego mieszania płynu. Ilość wziętej kąpieli powinna pozwolić na zanurzenie całkowitej powierzchni traktowanego materiału. Po upływie powyższego czasu wyjmuje się tkaninę, płucze ją najpierw kilkakrotnie acetonem do zaniku woni merkaptanu, potem wodą i suszy od wody oraz traktuje dalej jak w przykładzie I.

Przykład IV. Do stalowego zbiornika ciśnieniowego zaopatrzonego w płaszcz grzejny i chłodzący, ochłodzonego uprzednio do temperatury poniżej 5°C wprowadza się modyfikowany materiał poliamidowy oraz odpowiednią ilość ciekłego oziębionego tlenku etylenu tak aby poliamid został nim całkowicie pokryty. Zamyka się szczelnie autoklaw, ogrzewa do temperatury 70°C i utrzymuje w tej temperaturze przez okres 1/4 godziny, a następnie ochładza zawartość do temperatury poniżej 5°C. Wyjęte z kąpieli przedmioty poliamidowe przemywa się kilkakrotnie ciepłą wodą a następnie traktuje jak w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób łączenia poliamidu z polichlorkiem winylu, **znamienny tym**, że poliamid poddaje się w ośrodku ciekłym o pH nie niższym od 2,2, w temperaturze poniżej 100°C w czasie od 5 do 15 minut powierzchniowemu działaniu reagenta powodującego wymianę wodoru w grupie imidowej poliamidu na grupę hydroksymetylową (metylolową), zwłaszcza metoksymetylową, alkilotiometylową, zwłaszcza metylotiometylową, hydroksyetylową lub polioksyetylenową o wzorze $—(CH_2CH_2O)_nH$, w którym n wynosi od 2 do 5, a następnie poliamid w znany sposób powleka się polichlorkiem winylu lub prasuje z nim.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przy łączeniu z tworzywem poliamidowym elementów z twardego polichlorku winylu poddaje się uprzednio jego powierzchnię zewnętrzną zmiękczeniu zwłaszcza przez zwilżenie odpowiednim rozpuszczalnikiem i odparowanie.