

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

84727

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C08g 41/02

Zgłoszono: 29.01.72 (P. 153177)

Int. Cl.² C08L 77/02

Pierwszeństwo: 09.02.1971 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Inventa AG für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania ukształtowanych wyrobów z liniowych aromatycznych poliamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ukształtowanych wyrobów z liniowych aromatycznych poliamidów bez użycia nieorganicznych soli, jak włókna, folie, taśmy lub powłoki.

Włókna, folie, powłoki i inne wyroby bez końca z liniowych, wielocząsteczkowych poliamidów, zawierające przeważnie jednostki m-fenylenoizoftalamidu mają duże znaczenie techniczne dzięki swojej wysokiej temperaturze topnienia ponad 300°C, odporności na działanie wysokiej temperatury, niepalności i dzięki dobrym własnościom mechanicznym, chemicznym i elektrycznym.

Ponieważ wysoka temperatura topnienia tego rodzaju aromatycznych poliamidów, uniemożliwia przerabianie ich ze stopu, dlatego wytwarzanie włókna, folii i innych wyrobów bez końca może odbywać się tylko z rozpuszczalnika, korzystnie organicznego. Z powodu trudnej rozpuszczalności niepodstawionych aromatycznych poliamidów praktycznie stosować można tylko ograniczoną liczbę rozpuszczalników. I tak na przykład w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2989495 proponowano pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, a w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3063966 (str. 2 wiersz 37—72) -N-alkilowane amidy kwasowe, jak np. dwumetyloacetamid, czterometylomocznik, N-acetylopirolidon, N-metylopirolidon i tris-(dwumetyloamid) kwasu fosforowego.

W praktyce doświadczenia wykazały, że w roz-

2

puszczalnikach tych, bez zastosowania innych dodatków, można rozpuścić z uzyskaniem dużego stężenia tylko wielocząsteczkowe aromatyczne poliamidy, które są podstawione przy atomie azotu grupy amidowej, albo w pierścieniach aromatycznych. Jeżeli brak takich podstawników, na przykład u ciekawego ze względów technicznych poli-m-fenylenoizoftalamidu, wówczas zdolność rozpuszczania amin i amidów jest niewystarczająca do sporządzenia roztworów dostatecznie stężonych i wystarczająco trwałych w wymaganych temperaturach w czasie przeróbki.

Jak wiadomo z przytoczonego opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2989495 a także z opisu patentowego nr 3068188, stężenie i trwałość aromatycznych niepodstawionych poliamidów w rozpuszczalnikach na bazie amin lub amidów można bardzo skutecznie poprawić przez dodanie jonów halogenkowych w postaci chlorowcowodoru lub w postaci rozpuszczalnych w tych rozpuszczalnikach halogenków metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, np. chlorku litowego lub chlorku wapniowego.

Stosowanie takich pomocniczych środków rozpuszczania stwarza jednak w technologicznym procesie przeróbki znaczne niedogodności. I tak obecność chlorowcowodoru w rozpuszczalnikach na bazie amin, przy przedzeniu, lub odlewaniu roztworów poliamidowych powoduje silną korozję w dyszach przedziałniczych względnie w aparaturze

odlewniczej. Przy stosowaniu wspomnianych halogenków w połączeniu z rozpuszczalnikami na bazie amidów problem korozji jest mniejszy, jednakże ciągle istnieje. Główna niedogodność polega jednak na tym, że trudno jest usunąć z ukształtowanych wyrobów poliamidowych sole, które trzeba wprowadzić w stężeniu 10–50% w przeliczeniu na polimery.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3360598 wyraźnie zwrócono uwagę na niedogodność tę, zwłaszcza na fakt, że pozostawienie ułamka procentu soli w ukształtowanych wyrobach znacznie zmniejsza odporność poliamidów na działanie wysokich temperatur. Proponowano dlatego prowadzenie obróbki poliamidu w bardzo wysokiej temperaturze, bliskiej temperatury wrzenia rozpuszczalnika. I to nie stanowi również zadowalającego rozwiązania, ponieważ przerabianie roztworu polimeru w temperaturze bliskiej temperatury wrzenia rozpuszczalnika jest technicznie prawie niemożliwe.

Dalsze niedogodności przy pracy z rozpuszczalnikami zawierającymi sole występują w czasie przerobu kąpieli koagulującej i płuczającej, z których, wskutek obecności soli organicznych, konieczne odzyskiwanie rozpuszczalnika jest bardzo utrudnione. Wreszcie same sole wymagają dalszego urządzenia do ich regeneracji, albo ze względu na ich zastoso-
wane ilości stanowią uciążliwy problem ścieków. Dlatego tak bardzo pożądane było znalezienie rozpuszczalnika, w którym można byłoby rozpuścić określone wyżej aromatyczne poliamidy, uzyskując bez soli lub kwasów stężone, lepkie, trwałe roztwory, nadające się do formowania wysoko gą-
tunkowych włókien, folii, powłok i innych wyrobów bez końca.

Stwierdzono, że można wytworzyć ukształtowane wyroby, jak włókna, folie, taśmy i powłoki, bez nieorganicznych soli z roztworów aromatycznych poliamidów składających się co najmniej w 50%
40 molowych z liniowych aromatycznych poliamidów o powtarzalnych jednostkach strukturalnych o wzorze 1 i o zredukowanej lepkości właściwej (RSV) wynoszącej co najmniej 1,0 (0,2 g polimeru w 100 ml stężonego kwasu siarkowego w tempe-
raturze 20°C), jeżeli jako rozpuszczalnik dla tych poliamidów zastosuje się N-alkilolaktam o wzorze 2, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1–4
50 atomach węgla, n oznacza liczbę całkowitą od 5 do 7, a atomy wodoru grup metylenowych mogą być w całości lub częściowo zastąpione grupami alkilowymi o 1–4 atomach węgla. Określenie „wolne od soli” oznacza przy nieobecności soli rozpuszczających się w stosowanych rozpuszczalnikach.

Najlepszym rozpuszczalnikiem dla określonych aromatycznych poliamidów jest N-metylokaprolaktam, aczkolwiek dobre wyniki uzyskuje się także z N-etylokaprolaktamem i N-etylo-3,3,5-trójmetylokaprolaktamem. Dalszymi przedstawicielami tej
60 klasy rozpuszczalników są N-izobutyl, N-III-rzęd. butyl, N-metylo-4-metylokaprolaktam, N-metylo-enantolaktam i N-metylokaprylilaktam. Można stosować także mieszaniny tych laktamów oraz mieszaniny izomerów powstałych w wyniku prze-

grupowania Beckmanna z niesymetrycznie podstawionych, alkilowanych przy węglu oksymów cykloheksanonu, cykloheptanonu i cyklooktanonu.

Najlepszym poliamidem, do którego można za-
5 stosować sposób według wynalazku jest poli-m-fenylenioizoftalamid. Można jednak stosować także kopoliamidy zawierające w cząsteczce do 50% mo-
lowych jednostek wywołujących się na przykład z
10 następujących dwuamidów: p-fenylenioizoftalamidu, m-fenylenotereftalamidu, p-fenylenotereftalamidu, m-fenyleno-5-metyloizoftalamidu, sześciometyleno-
tereftalamidu, sześciometylenioizoftalamidu, cztero-
metylenioizoftalamidu, dodekametylenotereftalami-
15 du, m-fenyleno-2,5-dwuchlorotereftalamidu. Polimery powstałe z dwóch takich jednostek obok co
najmniej 50% molowych poli-m-fenylenioizoftala-
midu mogą stanowić cenne terpolimery.

Roztwory nadające się do przedzenia i odlewa-
nia, zawierające poliamidy o co najmniej 50%
20 molowych jednostek m-fenylenioizoftalamidu wytwarza się celowo przez bezpośrednią polikondensację odpowiednich dwuamin z odpowiednimi dwuhalogenkami kwasów, zwłaszcza z dwuchlor-
kami kwasowymi w rozpuszczalniku o wzorze 2,
25 bez wyosabniania stałych poliamidów. Można jednak także rozpuścić w rozpuszczalniku według wy-
nalazku w temperaturze 50°–150°C bez obecności soli stały poliamid otrzymany innym sposobem,
na przykład przez polikondensację na granicy faz
30 i następnie prząść go lub odlewać.

W procesach technologicznych przedzenia i odle-
wania określonych wyżej aromatycznych poliami-
dów stosuje się korzystnie roztwór aromatycznych
poliamidów wytworzonych przez bezpośrednią po-
likondensację dwuamin z dwuchlorkami kwasowy-
mi, ponieważ w ten sposób łatwiej uzyskuje się
35 duże stężenie poliamidów.

Nie tylko znane rozpuszczalniki: dwumetylo-
acetamid i N-metylopirolidon, lecz także rozpusz-
40 czalnik według wynalazku o wzorze 2 zdolne są do związania chlorowodoru wytworzonego w cza-
sie polikondensacji dwuamin z dwuchlorkami kwa-
sowymi. Przy tym jednak wystąpić może zakłó-
cająca uboczna reakcja, jeżeli część aromatyczne-
go dwuchloru kwasowego przed wejściem w re-
akcję z dwuaminą zareaguje z rozpuszczalnikiem
45 z odszczepieniem jonów chlorkowych. Ta solwoliza
opisana jest w pracy H. K. Hall'a jr., Journal of
Am. Chem. Soc. 78, 2717 ff (1950). Porównawcze
50 pomiary przewodnictwa chlorku izoftaloidu w N-
metylokaprolaktamie (według niniejszego wyna-
lazku, wzór 2) z jednej strony, i w dwumetyloaceta-
midzie oraz w N-metylopirolidonie (znane wcześ-
niej) z drugiej strony, wykazują jednak (fig. 1)
55 wyraźnie mniejszą skłonność do odszczepiania jo-
nów chlorkowych w N-metylokaprolaktamie niż w
innych wymienionych rozpuszczalnikach, i związa-
ną z tym, znacznie mniejszą skłonność do wyżej
omówionej reakcji ubocznej. Ta niepospolita trwa-
60 łość dwuchloru kwasowego w rozpuszczalniku
według wynalazku o wzorze 2 umożliwia zwłaszcza
przeprowadzenie polikondensacji składników
reakcji, dającej się lepiej kontrolować, względnie
z lepszą powtarzalnością niż to było możliwe w
65 dotychczasowych rozpuszczalnikach.

Okazało się obecnie, że dotychczas tylko jeden rozpuszczalnik, mianowicie dwumetyloacetamid mógł być skutecznie stosowany do polikondensacji dwuchlorku kwasowego z dwuaminą na określone wyżej aromatyczne poliamidy. Przy stosowaniu dwumetyloformamidu na przykład, nie można było powstrzymać reakcji ubocznej nawet w niskiej temperaturze, tak, że otrzymywano tylko małowartościowe poliamidy. (Savinov i inni, Wysokomolekularnija Sojedinienija 7, (5), S. 772 (1965). Przy stosowaniu N-metylopirolidonu powstaje natomiast w temperaturze od -3°C do $+17^{\circ}\text{C}$ stały żel, który nie daje się mieszać, co samo w sobie stanowi dużą niedogodność w technice prowadzenia procesu, a poza tym utrudnia wytwarzanie jednorodnych i wielocząsteczkowych polikondensatów.

Sam jednak dwumetyloacetamid, dotychczas najlepszy jako rozpuszczalnik, nie zadawała pod każdym względem. W niezbędnej tutaj, niskiej temperaturze początkowej -30°C rozpuszczalnik zawierający dwuaminę tężeje na stałą masę, której nie można wymieszać w celu ujednolodnienia. Jeżeli do tego dodaje się stały aromatyczny chlorek kwasowy, wówczas spontanicznie następuje silnie egzotermiczna reakcja, która przy większych wsadach z braku wymieszania homogenicznego może prowadzić do przegrzania, czego następstwem jest wspomniana reakcja uboczna. Dlatego trudno jest przy dużych wsadach uzyskiwać wielkie ciężary cząsteczkowe. Tak samo problematyczne jest przy polikondensacji na skalę techniczną odprowadzanie nagle występującego ciepła reakcji. Główna niedogodność stosowania dwumetyloacetamidu jako rozpuszczalnika polega na tym, że poliamidy zawierające co najmniej 50% molowych jednostek poli-m-fenylenoizoftalamidu, przy nieobecności nieorganicznych soli już w temperaturze pokojowej są nietrwałe, zaś roztwory ich już po krótkim czasie skłonne są do zmnętnienia i przechodzenia w żel. Dodatek soli nieorganicznych jest dlatego niezbędnym środkiem zaradczym przy stosowaniu tego rozpuszczalnika, aczkolwiek pogodzić się trzeba przy tym z wymienionymi poprzednio niedogodnościami.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przy stosowaniu jako rozpuszczalnika N-alkilolaktamów o wzorze 2 żadna z powyższych niedogodności nie występuje. Korzyści ze sposobu według wynalazku nabierają znaczenia zwłaszcza przy prowadzeniu procesu na skalę półtechniczną lub techniczną.

Korzyści te wyjaśniono bliżej na podstawie wykresu przedstawionego na fig. 2a—c. Trzy krzywe na fig. 2a, b i c przedstawiają wykresy w układzie czas-temperatura trzech doświadczeń porównawczych, w których zastosowano te same związki wyjściowe, a mianowicie po 0,5 m-fenylenodwuaminy i chlorku izoftaloidu, w takich samych stężeniach i przy użyciu tej samej aparatury, przy czym zmieniane tylko rozpuszczalnik. Moment dodawania (stałego) chlorku izoftaloidu zaznaczono strzałką. Kreskowana krzywa temperaturowa wskazuje, że w fazie tej mieszanie jest niemożliwe. Linia kreskowo-kropkową przedstawiono temperaturę kąpieli chłodzącej. Przy zastosowaniu dwu-

metyloacetamidu (znany sposób) (fig. 2, krzywa a) roztwór wyjściowy w temperaturze -26°C jest zamrożony i nie daje się mieszać. Po dodaniu stałego chlorku izoftaloidu natychmiast następuje silna reakcja egzotermiczna, tak, że pomimo niskiej temperatury kąpieli chłodzącej wynoszącej -38°C nie można było zapobiec wzrostowi temperatury o 60°C w ciągu 40 sekund. Zredukowana lepkość właściwa (RSV) powstałego w ten sposób polimeru, zmierzona na 0,2 g polimeru w 100 ml stężonego kwasu siarkowego w temperaturze 20°C i η wzgl. -1 wynosi obliczona według wzoru: $\text{RSV} = \frac{C}{C}$ w tym przypadku 1,54.

Przy również znanym stosowaniu jako rozpuszczalnika N-metylopirolidonu (fig. 2, krzywa b) wyjściowy roztwór daje się mieszać w temperaturze $-20,5^{\circ}\text{C}$. Po dodaniu stałego chlorku izoftaloidu natychmiast następuje reakcja egzotermiczna, nawet silniejsza niż przy użyciu dwumetyloacetamidu (fig. 2, krzywa a) i pomimo niskiej temperatury kąpieli chłodzącej, wynoszącej zaledwie -31°C , nie można zapobiec wzrostowi temperatury o $65,5^{\circ}\text{C}$ w ciągu 60 sekund. Po ponownym ochłodzeniu zawartość kolby tężeje w temperaturze około -3°C na twardy żel, który nie daje się mieszać. Żel ten upływnia się dopiero w temperaturze $+17^{\circ}$ do 18°C , tak, że dopiero powyżej tej temperatury można doprowadzić reakcję do końca. W temperaturze tej otrzymuje się polikondensat o zredukowanej lepkości właściwej (RSV)=1,68.

Zupełnie inaczej przebiega reakcja polikondensacji w N-metylokaprolaktamie, najlepszym przedstawicielu rozpuszczalników stosowanych według wynalazku (fig. 2, krzywa c). Ponieważ nie zaobserwowano żadnej reakcji między m-fenylenodwuaminą i chlorkiem izoftaloidu w zakresie temperatur od -30°C do -8°C , można rozpocząć reakcję przy wyższej temperaturze początkowej np. od -15°C . W temperaturze tej nie następuje jeszcze żadna reakcja, tak, że można dodać całą ilość dwuchlorku kwasowego i jednocześnie równomiernie go rozprowadzić. Następnie powoli ogrzewa się mieszaninę mieszając, przy czym w temperaturze -8°C rozpoczyna się polikondensację z wydzielaniem się ciepła i z wzrostem temperatury tylko o 43°C w ciągu 90 sekund, pomimo wyższej temperatury kąpieli, wynoszącej na początku reakcji -15°C i przy jej końcu -10° (RSV=2,23). N-metylokaprolaktam działa więc jako moderator reakcji polikondensacji, przebiegającej bardzo gwałtownie w dotychczas proponowanych rozpuszczalnikach. Taki sam efekt, występujący częściowo w silniejszym stopniu zaobserwowano przy stosowaniu innych przedstawicieli grupy rozpuszczalników o wzorze 2, według wynalazku, na przykład N-etylokaprolaktamu, N-metylo-4-metylokaprolaktamu i N-metylo-3,3,5-trójmetylokaprolaktamu. Ponieważ w N-alkilolaktamach o wzorze 2 zakłócająca reakcja uboczna między rozpuszczalnikiem i aromatycznym kwasowym dwuchlorkiem występuje tylko w bardzo małym stopniu, polikondensację można przeprowadzić w zakresie temperatur od

-5° do $+25^{\circ}\text{C}$. Najkorzystniejszy zakres temperatur wynosi -15° -0°C .

W rozpuszczalnikach według wynalazku można mieszać wsady polikondensacyjne od początku do końca reakcji. Dogodność ta oraz fakt, że aromatyczne kwasowe dwuchloroki są wyraźnie trwalsze w rozpuszczalnikach tych niż w dwumetyloacetamidzie lub N-metylopirolidonie, umożliwiają wytwarzanie poliamidów o znacznie większym ciężarze cząsteczkowym i z lepszą powtarzalnością niż w przypadku znanych sposobów. Jeżeli jako miarę wielkości ciężaru cząsteczkowego otrzymanych polikondensatów przyjmuje się zredukowaną lepkość właściwą, to stosując N-alkilolaktam o wzorze 2 uzyskuje się z łatwością wartości 2,5–3,0, podczas gdy przy użyciu dwumetyloacetamidu lub N-metylopirolidonu — z trudem otrzymuje się wartości ponad 2,0 jak wynika z powyższego.

Wspomniana powyżej duża trwałość dwuchloroków kwasowych w rozpuszczalnikach o wzorze 2 (porównaj fig. 1) umożliwia prowadzenie polikondensacji w sposób technicznie korzystny. Oddzielnie rozpuszcza się składniki reakcji: dwuaminy i dwuchlorek kwasowy we wspomnianych rozpuszczalnikach, zwłaszcza w N-metylokaprolaktamie, po czym roztwór jednego składnika wlewa się względnie wkrapla do ochłodzonego roztworu składnika drugiego. Ten sposób wytwarzania roztworów określonych powyżej, aromatycznych poliamidów w rozpuszczalnikach o wzorze 2 umożliwia doskonałe regulowanie wydzielającego się ciepła reakcji przez odpowiednie dozowanie dopływu roztworu jednego ze składników, co ponadto pozwala na prowadzenie procesu ciągłego (porównaj fig. 3). Dalej według tego sposobu, przez zmienne dodawanie roztworu dwuaminy lub roztworu dwuchloroku kwasowego można wytworzyć polimery blokowe, co według znanych sposobów było niemożliwe.

Dalsza korzyść ze stosowania rozpuszczalników o wzorze 2 według wynalazku uwydatnia się w czasie uwalniania roztworu polikondensacyjnego od chlorowodoru wytworzonego podczas reakcji, którego dokonuje się najlepiej przez wprowadzanie gazowego amoniaku i odsączenie wytworzonego, nierozpuszczalnego w rozpuszczalniku o wzorze 2 chlorku amonowego. W przypadku stosowania dwumetyloacetamidu i N-metylopirolidonu powstają lekko mętne roztwory (przykłady porównawcze I i II).

W czasie stania w temperaturze pokojowej, zmętnienie powiększa się i w końcu powstaje półstały żel. Roztworów takich nie można stosować do przedzenia bardzo mocnych włókien (ang. „włókna o dużej wytrzymałości na zerwanie”), lub do odlewania przezroczystych błon o dobrych właściwościach elektrycznych. Przezroczyste trwałe roztwory aromatycznych poliamidów w dwumetyloacetamidzie lub w N-metylopirolidonie można było dotąd uzyskiwać tylko przez dodanie rozpuszczalnych w tych rozpuszczalnikach soli nieorganicznych, przed, podczas lub po reakcji polikondensacji, co prowadziło do uprzednio opisanych niedogodności.

W przeciwieństwie do tego, roztwór aromatycznego, określonego powyżej poliamidu w N-metylo-

kaprolaktamie (przykład III) po przesączeniu jest całkowicie przezroczysty i po kilkutygodniowym staniu pozostaje także niezmienny. Trwałość trzech porównawczych roztworów określono za pomocą pomiarów przepuszczalności światła w kolorymetrze Lumetrona, typu 402 E na warstwie o grubości 19 mm i zestawiono je w tablicy I. Roztwory określonych wyżej, aromatycznych poliamidów w stosowanych według wynalazku N-alkilolaktamach o wzorze 2 można też ogrzewać przez krótki czas (kilka godzin) do temperatury 120°C bez zaobserwowania wydzielania się stałych części. Takie wolne od soli roztwory, zawierające wielkocząsteczkowe poliamidy (zredukowana lepkość właściwa $=2,5-3,0$) w dużym stężeniu (10–25% wagowych) i posiadające przy tym lepkość dynamiczną 500–7000 pauzów, nadają się doskonale do przedzenia włókien, osłon do pokrywania drutów, do odlewania folii i taśm oraz do powlekania warstwami papieru, folii zdobionych artystycznie lub runa włóknistego według znanych sposobów.

Przedzenie włókien z roztworów wyżej określonych aromatycznych poliamidów w rozpuszczalnikach o wzorze 2 można prowadzić np. metodą mokrą, przy czym jako kąpiel koagulująca stosuje się celowo mieszaninę rozpuszczalnika użytego do polikondensacji i wody. Można jednak stosować także jako środowisko koagulacyjne — wodne roztwory nieorganicznych soli, jak na przykład rodanku wapniowego.

Pomimo stosunkowo wysokiej temperatury wrzenia wymienionych rozpuszczalników o wzorze 2, poliamidowe roztwory według wynalazku nadają się także do przedzenia na sucho w atmosferze gorącego powietrza lub obojętnego gazu. W procesie tym uwydatnia się dalsza korzyść ze stosowanych według wynalazku rozpuszczalników. Są one mianowicie znacznie trwalsze w podwyższonej temperaturze, także w obecności tlenu powietrza i mniej skłonne do zabarwienia się niż dwumetyloacetamid i N-metylopirolidon.

Ukształtowane wyroby wytworzone sposobem według wynalazku posiadają doskonale właściwości mechaniczne, elektryczne, chemiczne i termiczne. Włókna wytworzone tym sposobem wykazują wytrzymałość w granicach 4–6 g/den i moduł początkowy 80–150 g/den. W porównaniu ze stanem techniki, proces wytwarzania roztworów do przedzenia lub odlewania jest znacznie ulepszony, gdyż proces polikondensacji wymaga mniej energii na chłodzenie, bowiem nie ma żadnej pośredniej fazy stałej i wskutek małego efektu cieplnego można prowadzić go bezpiecznie także przy dużych wsadach. Dotyczy to zwłaszcza powyżej omówionego sposobu ze stosowaniem oddzielnych roztworów składników reakcji dwuaminy i chlorku kwasowego. Dalej zbyt rzadko staje się dodatek soli takich nie ma w produktach końcowych nawet w ilościach śladowych, więc wyroby te wykazują lepszą trwałość termiczną i wyższą wytrzymałość na przebiecie.

Sposób według wynalazku wyjaśniają niżej podane przykłady.

Przykład I. (Przykład porównawczy w oparciu

o opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3063966 — przykład XIV).

Polikondensację prowadzi się w cylindrycznej 1-litrowej płaskiej kolbie wieloszyjnej w szlifowanym korkiem, wyposażonej w mieszadło kotwiczne ze stali szlachetnej i w rurkę do wprowadzenia azotu. Temperaturę wewnętrzną mierzy się termoelementem typu Philips Thermocoax 2ABAc10 i rejestruje za pomocą wywzorcowanego pisaka kompensacyjnego typu Texas Instruments Servo-riser PWS. Jako kąpiel chłodząca stosuje się ultrakriostat, model Lauda UK 40, w którym temperatura kąpieli mierzona jest drugim termoelementem podanego typu i rejestrowana za pomocą automatycznego pisaka kompensacyjnego model Philips PR 2210 A/21.

54,07 g (0,50M) m-fenylenodwuaminy umieszcza się we wspomnianej powyżej kolbie i w atmosferze azotu, wolno mieszając rozprowadza się w temperaturze pokojowej w 550 g bezwodnego dwumetyloacetamidu. Następnie zanurza się kolbę w kąpeli chłodzącej, której temperaturę wyregulowano na -36°C . Po upływie 60 minut temperatura wewnątrz kolby wynosi -28°C i roztwór dwuaminy zaczyna krystalizować. Po dalszych 3 minutach zawartość kolby zamarza i nie można jej mieszać (patrz fig. 2, linia kreskowana krzywej temperatury wewnątrz). Teraz dodaje się w jednej porcji 101,515 g (0,50 M) stałego dwuchlorku izoftaloilu i popłukuje 77 g dwumetyloacetamidu. Momentalnie następuje silnie egzotermiczna reakcja polikondensacji, mieszanina daje się mieszać i temperatura wewnątrz podnosi się w ciągu 40 sekund z -28°C do $+32^{\circ}\text{C}$. Po upływie 20 minut temperaturę kąpieli podnosi się do 0°C i nadal miesza mieszaninę kondensacyjną. Zobojętnianie wytworzonego chlorowodoru przeprowadza się przez wprowadzenie gazowego amoniaku przy stosowaniu chłodzenia, tak, aby temperatura wewnątrz nie przekroczyła 20°C . Wytrącony chlorek amonowy usuwa się w temperaturze pokojowej przez filtrowanie pod ciśnieniem. Otrzymany, przesączony roztwór zawiera 16% wagowych poli-m-fenylenoizoftalamidu. Małą próbkę wytrąca się w wodzie, przez wygotowywanie z wodą uwalnia od resztek rozpuszczalnika i suszy. Zredukowana lepkość właściwa próbki wynosi 1,54.

Roztwór polimeru mętnieje w czasie stania w temperaturze pokojowej z wydzielaniem się subtelnie rozdrobnionego stałego poliamidu i po 3 dniach wykazuje zmniejszenie się przepuszczalności światła o 10% wartości wyjściowej (oznaczone na 19 mm warstwie w kolorymetrze Lumetrona typu 402E).

Przykład II. (Przykład porównawczy). Polikondensację przeprowadza się w aparaturze opisanej w przykładzie I, 54,07 g (0,50 M) m-fenylenodwuaminy w atmosferze azotu przy powolnym mieszaniu rozprowadza się w 550 g bezwodnego N-metylopirolidonu w temperaturze pokojowej. Następnie zanurza się kolbę w kąpeli oziębiającej, której temperaturę wyregulowano na -31°C . Po upływie około 60 minut temperatura wewnątrz kolby wynosi $-20,5^{\circ}\text{C}$. Roztwór jest przezroczysty i daje się mieszać. Następnie dodaje się na raz

101,515 (0,50 M) stałego dwuchlorku izoftaloilu i popłukuje 77 g N-metylopirolidonu. Natychmiast następuje silnie egzotermiczna reakcja polikondensacji a temperatura wewnątrz podnosi się w ciągu 60 sekund do $+45^{\circ}\text{C}$ (patrz fig. 2b). Po upływie 25 minut podnosi się temperaturę kąpieli do 0°C . W 34 minuty po dodaniu dwuchlorku izoftaloilu następuje w kilku sekundach zgalepowanie i mieszanina reakcyjna nie daje się już mieszać. Zobojętnianie i przesączanie roztworu pod ciśnieniem przeprowadza się w sposób podany w przykładzie I. Próbkę 16% (wagowo) roztworu wytrąca się w wodzie, przemycza i suszy. Zredukowana lepkość właściwa otrzymanego poli-m-fenylenoizoftalamidu wynosi 1,63.

Roztwór polimeru mętnieje w czasie stania w temperaturze pokojowej i po 24 godzinach wykazuje zmniejszenie się przepuszczalności światła o 10% wartości. Po 10 dniach roztwór wykryształizował całkowicie i nie przepuszczał więcej światła.

Przykład III. Do polikondensacji zastosowano aparaturę opisaną w przykładzie I.

W kolbie umieszcza się 54,07 g (0,50 M) m-fenylenodwuaminy i w atmosferze azotu, powoli mieszając rozprowadza w 550 g bezwodnego N-metylokaprolaktamu w temperaturze pokojowej. Następnie zanurza się kolbę w kąpeli oziębiającej, której temperaturę wyregulowano na -19°C . Po upływie około 15 minut temperatura wewnątrz kolby wynosi -17°C . Roztwór w tej temperaturze jest przezroczysty i daje się dobrze mieszać. Następnie dodaje się w jednej porcji 101,515 g (0,50 M) stałego dwuchlorku izoftaloilu i popłukuje 77 g N-metylokaprolaktamu. Temperatura wewnątrz kolby podnosi się w czasie dodawania cieplejszych składników do $-12,5^{\circ}\text{C}$ i utrzymuje się na tej wartości. Przez mieszanie rozprowadza się równomiernie dwuchlorek izoftaloilu w mieszaninie reakcyjnej, lecz w temperaturze tej pozostaje on w większej części nierozpuszczony. W celu zapoczątkowania reakcji podnosi się temperaturę kąpieli (patrz fig 2c). Gdy temperatura wewnątrz dojdzie do -9°C rozpoczyna się polikondensacja, chlorek kwasowy rozprowadza się momentalnie i temperatura wewnątrz podnosi się w ciągu 30 sekund do $+35^{\circ}\text{C}$. Opóźniony wzrost temperatury wynosi więc pomimo wyższej temperatury kąpieli tylko 43°C . Lepkość mieszaniny reakcyjnej szybko się zwiększa. Temperaturę kąpieli chłodzącej podnosi się dalej do -5°C , a mieszaninę reakcyjną miesza się nadal w ciągu 2 godzin. Następnie umieszcza się kolbę w łaźni olejowej, ogrzewa do temperatury 80°C i zobojętnia chlorowodor przez wprowadzenie gazowego amoniaku. Oddzielenia wytrąconego chlorku amonowego dokonuje się przez odsączenie pod ciśnieniem w temperaturze $70-80^{\circ}\text{C}$. Roztwór całkowicie przezroczysty i prawie bezbarwny zawiera 16% wagowych poli-m-fenylenoizoftalamidu. Małą próbkę przerabia się zwykłym sposobem w celu oznaczenia zredukowanej lepkości właściwej, która wynosi 2,23.

Główna część roztworu po 12-tygodniowym składowaniu w temperaturze pokojowej nie wykazywała jeszcze żadnych objawów zmetnienia.

Przykład IV. W 6-litrowej kolbie o kilku szyi-

kach, wyposażonej w mieszadło ze stali szlachetnej, termometr i rurkę do wprowadzania gazu w 3000 g bezwodnego N-metylokaprolaktamu, w temperaturze pokojowej rozpuszcza się 259,2 g (2,398 M) m-fenilenodwuaminy, przy mieszaniu i przepuszczaniu strumienia azotu przez mieszaninę. Następnie zanurza się kolbę w kąpeli oziębiającej, o temperaturze -20°C i roztwór o przezroczystości wody, mieszając ochładza się do temperatury $-17,5^{\circ}\text{C}$, po czym dodaje się 487,0 g (2,398 M) dwuchlorku izoftaloilu w postaci stałej i spłukuje 260 g N-metylokaprolaktamu. Temperatura wewnątrz kolby przy ciągłym mieszaniu, na skutek dodania cieplejszych składników wyjściowych podnosi się do $-12,5^{\circ}\text{C}$, a po upływie 7 minut wynosi jednak -15°C . Większa część dwuchlorku izoftaloilu pozostaje w temperaturze tej nierozpuszczona, jednak przez mieszanie rozprowadza się ją równomiernie w mieszaninie reakcyjnej.

W celu zapoczątkowania polikondensacji podnosi się temperaturę kąpeli chłodzącej w ciągu 11 minut do temperatury -5°C . Gdy temperatura wewnątrz kolby dojdzie do -8°C następuje reakcja egzotermiczna, dwuchlorek izoftaloilu rozpuszcza się gwałtownie i temperatura wewnątrz podnosi się w ciągu 2 minut do $+35^{\circ}\text{C}$. Lepkość mieszaniny reakcyjnej szybko zwiększa się. Po upływie dalszych 9 minut, przezroczysty dotąd roztwór zaczyna mętnieć wskutek częściowego wydzielenia się powstałego chlorowodoru N-metylokaprolaktamu. Tę bardzo lepłą mieszaninę reakcyjną miesza się nadal w ciągu 2 godzin w kąpeli chłodzącej o temperaturze -5°C . W celu zobojętnienia wytrąconego chlorowodoru N-metylokaprolaktamu umieszcza się kolbę w łaźni olejowej i mieszając ogrzewa w ciągu około 20 minut do temperatury 100°C . Przy temperaturze wewnątrz kolby 40°C roztwór staje się zupełnie przezroczysty, chlorowodorek rozpuszcza się całkowicie. Teraz wprowadza się gazowy amoniak, przy czym samorzutnie powstaje biały osad chloru amonowego. W ciągu około 2 godzin zobojętnianie zostaje zakończone, a masa kondensacyjna ma odczyn słabo alkaliczny. Roztwór o dużej lepkości uwalnia się do chloru amonowego przez przesączenie pod ciśnieniem w temperaturze $100-120^{\circ}\text{C}$. Przesączony roztwór jest prawie bezbarwny i zupełnie przezroczysty. Roztwór zawiera 14,9% wagowych poli-m-fenylenoizoftalamidu. Lepkość dynamiczna roztworu oznaczona w temperaturze 20°C wynosi 920 puazów. W zwykły sposób wytrąca się małą próbkę w wodzie i suszy. Zredukowana lepkość właściwa wynosi 2,55.

Główną ilość wolnego od soli roztworu stosuje się bezpośrednio do doświadczeń przedziałniczych.

Przykład V. Do polikondensacji stosuje się aparatę opisaną w przykładzie I z dodatkowym wkraplaczem. W kolbie umieszcza się 54,07 g (0,50M) m-fenilenodwuaminy i w atmosferze azotu, wolno mieszając rozpuszcza ją w 400 g bezwodnego N-metylokaprolaktamu w temperaturze pokojowej. Następnie zanurza się kolbę w kąpeli oziębiającej, wyregulowanej na temperaturę -23°C i zawartość kolby ochładza się do temperatury -15°C . We wkraplaczu znajduje się roztwór

101,515 g (0,50 M) dwuchlorku izoftaloilu w 227 g N-metylokaprolaktamu. Rozpuszczony chlorek kwasowy wkrapla się mieszając w ciągu 5 minut do ochłodzonego roztworu dwuaminy. Polikondensacja rozpoczyna się natychmiast, aczkolwiek opóźnia się wywiązywanie się ciepła przez dozowane dodawanie chloru kwasowego. Maksymalną temperaturę 37°C osiąga się dopiero w 5 minut po rozpoczęciu dodawania (patrz fig. 3 krzywa A). Temperaturę kąpeli podwyższa się do -5°C i mieszaninę kondensacyjną o bardzo dużej lepkości miesza się nadal w ciągu 2 godzin, po czym roztwór zobojętnia i filtruje pod ciśnieniem według sposobu opisanego w przykładzie IV. Zredukowana lepkość właściwa otrzymanego poli-m-fenylenoizoftalamidu wynosi 1,1.

Jeżeli postępuje się według wyżej podanego sposobu ale z tą różnicą, że rozpuszczony chlorek kwasowy wkrapla się w ciągu 10 minut, wówczas wzrost temperatury wewnątrz kolby zostaje odpowiednio opóźniony (patrz fig. 3, krzywa B).

Przykład VI. Dla przeprowadzenia porównywalnych badań rozpuszczalności zastosowano poli-m-fenylenoizoftalamid wytworzony znanym sposobem polikondensacji na granicy faz w mieszaninie cykloheksan-woda. Po przemyciu i wysuszeniu polimer miał zredukowaną lepkość właściwą $=1,67$ (0,2% w stężonym kwasie siarkowym, w temperaturze 20°C). 15 g tego polimeru rozpuszcza się mieszając w 85 g N-metylokaprolaktamu w temperaturze $50-60^{\circ}\text{C}$. Po 2-3 godzinach powstaje bezbarwny, przezroczysty roztwór o dużej lepkości, który można stosować do przedzenia włókien, odlewania folii i do celów impregnacji. Roztwór ten nie ulega żadnym zmianom po tygodniowym składowaniu w temperaturze pokojowej.

Z tego samego poliamidu, zgodnie z opisem patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3068188 bez soli nieorganicznych można wytworzyć w dwumetyloacetamidzie i N-metylopirolidynie tylko 5% roztwór, który wskutek małej lepkości i nietrwałości podczas składowania, w praktyce nie nadaje się do przeróbki.

Przykład VII. Sposobem podanym w przykładzie III wytwarza się wolny od soli 16% (wagowo) roztwór poli-m-fenylenoizoftalamidu w N-metylokaprolaktamie. Poliamid ma zredukowaną lepkość właściwą $=2,08$. Roztworem tym powleka się płytę szklaną za pomocą ciężka rozlewniczego o szerokości szczeliny 300 μ i otrzymaną błonę suszy się w temperaturze 70°C pod zmniejszonym ciśnieniem (11 mm Hg). Po 2 godzinach podnosi się temperaturę do 90°C i w końcu usuwa się resztki rozpuszczalnika w temperaturze 120°C pod bardzo niskim ciśnieniem (0,5 mm Hg). Otrzymuje się przezroczystą błonę o grubości 28 μ i o następujących, poznawczych własnościach mechanicznych i elektrycznych:

Wytrzymałość:	910 kp/cm ²
Wydłużenie:	4,5%
Moduł sprężystości:	31000 kp/cm ²
elektryczna wytrzymałość na przebicie:	2470 KV/cm

Przykład VIII. Sposobem według przykładu III wytwarza się wolny od soli roztwór zawierający

10% wagowych poli-m-fenylenoizoftalamidu o zredukowanej lepkości właściwej $\approx 2,55$, w N-metylokaprolaktamie. Roztwór wykazujący lepkość 620 puazów w temperaturze 20°C przetłacza się w ilości 3,8 ml/minutę przez 100-otworową dyszę, której kolistе otwory mają 80 μ średnicę, do kąpieli koagulacyjnej składającej się z 85% (wagowo) wodnego roztworu chlorku wapniowego. Włókna zamrażone na długości 180 cm przechodzą przez kąpiel koagulacyjną ogrzaną do temperatury 80°—100°C i zostają przejęte przez pierwsze walce odprowadzające, obracające się z prędkością obwodową 11 m/minutę. Następnie włókno przechodzi na długości 80 cm przez kąpiel płuczącą z czystej wody o temperaturze 20°C, po czym nawijane jest z prędkością obwodową 22 m/minutę na perforowaną szpulę. W kąpeli tej następuje więc wstępne rozciąganie w stosunku 2:1. Następnie płucze się szpulę w ciągu 2 godzin przez umieszczenie jej w kąpeli wodnej o temperaturze 30°—50°C, przy czym suszy w temperaturze 130°C pod zmniejszonym ciśnieniem (0,5 mm Hg). Wysuszoną przędzę poddaje się rozciąganiu w stosunku 2,1:1 na skręcarce z rozciąganiem na gorąco (Rieter J. 5/10a) w temperaturze 305°C z szybkością odbioru 25 m/minutę, przy czym nadaje się jej 2700 skrętów na metr. Otrzymuje się przędzę o następujących własnościach:

Ogólne miano	138 den
Miano włókien elementarnych	1,38 den
Wytrzymałość na zerwanie	4,2 g/den
Wydłużenie przy zerwaniu	14,2%
Moduł początkowy	106 g/den

Przykład IX. Do polikondensacji poli-m-fenylenoizoftalamidu stosuje się aparaturę opisaną w przykładzie I. Wprowadza się takie same ilości związków wyjściowych jak w podanym przykładzie, z tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się N-etylokaprolaktam. Wprowadzony roztwór dwuaminy w temperaturze -17°C wewnątrz kolby jest przezroczysty i daje się dobrze mieszać. Temperatura kąpeli chłodzącej do chwili dodawania stałego dwuchlorku izoftaloilu wynosi -24°C. Chlorek kwasowy z początku pozostaje nierozpuszczony i przez mieszanie mieszaniny reakcyjnej zostaje w niej zawieszony. Zapoczątkowuje się polikondensację przez podwyższenie temperatury kąpeli do -5°C. Reakcja rozpoczyna się przy temperaturze wewnątrz kolby -12°C i przebiega wolniej niż w N-metylokaprolaktamie. Maksymalną temperaturę +35° osiąga się dopiero po 11 minutach od rozpoczęcia reakcji. Dalszą przeróbkę wsadu kondensacyjnego prowadzi się w sposób podany w przykładzie III. Wartość zredukowanej lepkości właściwej produktu wynosi 1,58.

Przesączony, wolny od soli roztwór pozostaje całkowicie przezroczysty jeszcze po 5 tygodniach składania.

Przykład X. Wytwarza się poli-m-fenylenoizoftalamid według danych z przykładu IX. Jako rozpuszczalnik stosuje się 3,3,5-trójmetyl-N-metylokaprolaktam. Reakcja polikondensacji rozpoczyna się dopiero z osiągnięciem temperatury wewnątrz

kolby -2°C i potem przebiega szybko. Po 40 sekundach osiąga się temperaturę maksymalną +35°C. Wzrost temperatury spowodowany egzotermicznym procesem jest jednak mniejszy i wynosi tylko 34°C. Mieszaninę kondensacyjną przerabia się według przykładu III. Wartość zredukowanej lepkości właściwej otrzymanego polimeru wynosi 2,15.

Przykład XI. Postępuje się według danych z przykładów I i IX, z tym, że jako rozpuszczalnik stosuje się N-metyloenantolaktam. Reakcję polikondensacji rozpoczyna się dopiero w temperaturze 0°C, co wymaga podniesienia temperatury kąpeli chłodzącej od początkowej -24°C do +1°C. Maksymalną temperaturę +41°C osiąga się w ciągu 60 sekund. Lepkość mieszaniny reakcyjnej bardzo silnie się powiększa, mieszanina jednak we wszystkich fazach polikondensacji daje się mieszać. Zubożnianie i filtrację pod ciśnieniem prowadzi się według danych z przykładu III. Otrzymuje się wolny od soli roztwór poliamidowy, który także po tygodniach pozostaje całkowicie przezroczysty. Wartość zredukowanej lepkości właściwej polimeru wynosi 1,85.

Tabela I

Przepuszczalność światła poli-m-fenylenoizoftalamidu w różnych rozpuszczalnikach
(Roztwór 16% wagowo, 20°C, grubość warstwy 19 mm)

Czas dni	Przepuszczalność światła w % wartości początkowej		
	N-metylokaprolaktam	Dwumetyloacetamid	N-metyl piroolidon
1	100	96,7	90
2	—	93,1	75
3	100	90,0	62,8
4	—	—	50,7
5	100	83,2	—
6	100	—	31,1
7	—	76,0	—
8	100	—	2,4
9	—	—	—
10	—	—	—
12	100	61,6	0

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ukształtowanych wyrobów z liniowych aromatycznych poliamidów jak włókna, folie, taśmy lub powłoki z roztworów aromatycznych poliamidów składających się co najmniej w 50% molowych z liniowych aromatycznych poliamidów o powtarzalnych jednostkach strukturalnych o wzorze 1 i o zredukowanej lepkości właściwej wynoszącej co najmniej 1,0 mierzonej przy użyciu 0,2 g polimeru, w 100 ml stężonego kwasu siarkowego, w temperaturze 20°C, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik dla poliamidów stosuje się N-alkiloktam o wzorze 2, w którym R oznacza rodnik alkilowy o 1—4 atomach węgla, n oznacza liczbę całkowitą

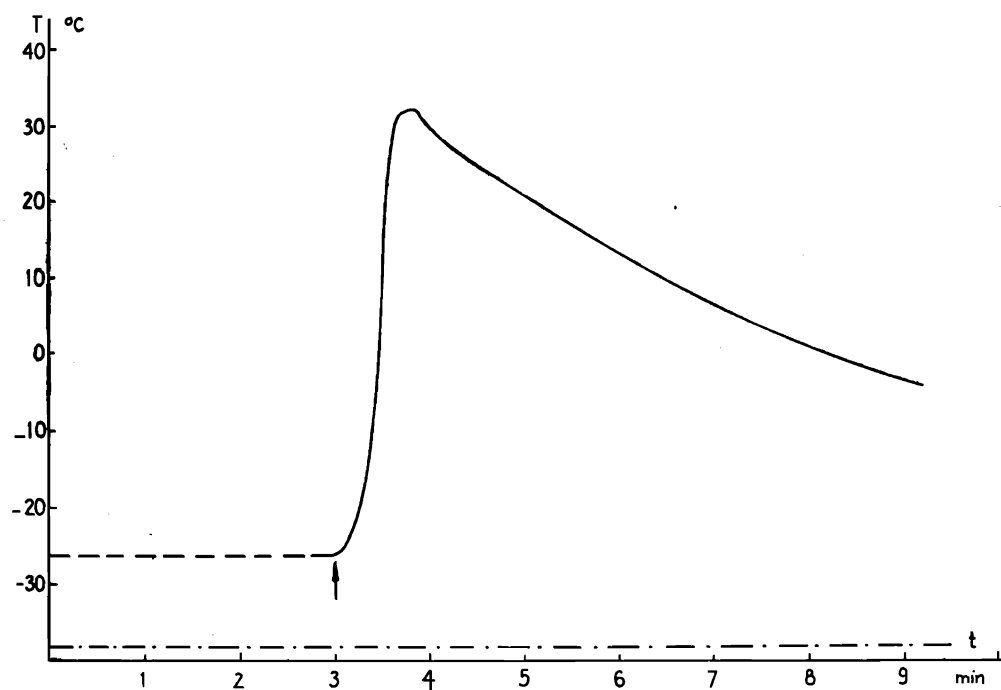


Fig. 2a

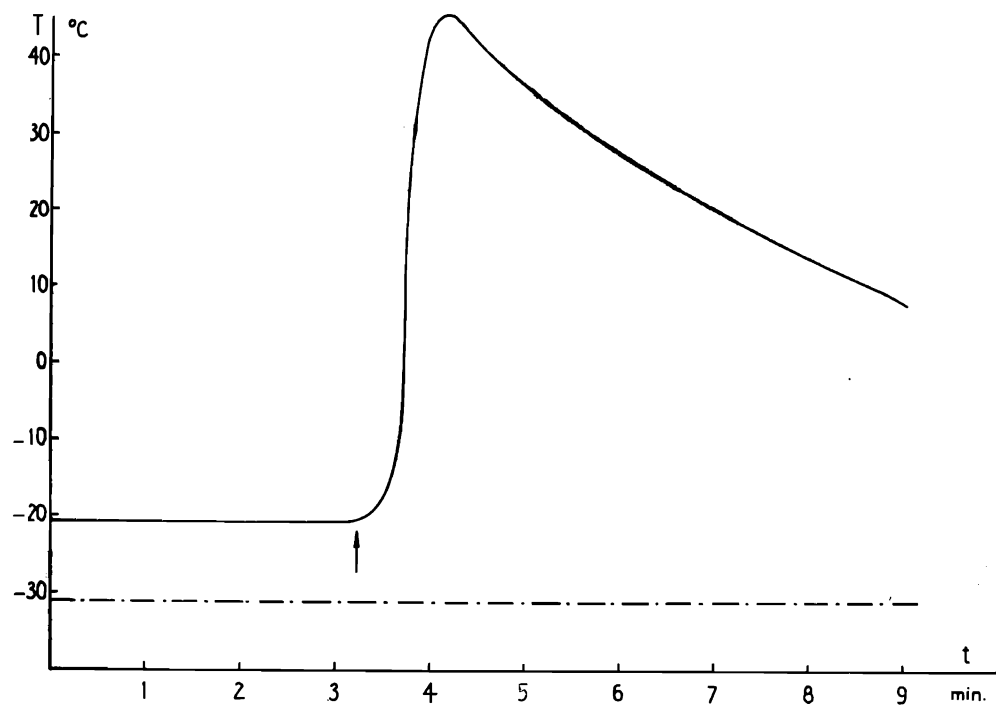


Fig. 2b

