



POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246665

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 23 04 85
(21) PV 2983-85

(51) Int. Cl.⁴
C 08 G 69/16

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 10 87

(75)
Autor vynálezu

KAŠÁKOVÁ RADKA ing., KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., PRAHA,
PROKOPOVÁ IRENA ing. CSc., NERATOVICE, KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy

Způsob přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy spočívá v tom, že iniciace polymerace a kopolymerace laktamů obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 v přítomnosti 0,1 až 25 hmot. %, vztaženo na směs laktamů a iniciátoru polyalkylenoxidu se provádí kyselinou fosforečnou s max. obsahem vody 25 % hmot. při teplotách 220 až 280° Celsia v proudu inertního plynu.

Vynález se týká způsobu přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy, které zlepšují jejich antistatické vlastnosti.

Polyalkylenoxidy se dávkují buď k výchozí polymerační směsi nebo k tavenině polyamidu před zvláknováním. Při druhém způsobu dochází pouze k fyzikální vazbě polyalkylenoxidu do polyamidu a výsledkem je (vzhledem k rozpustnosti polyalkylenoxidů ve vodě) nepermanentní antistatický účinek.

K chemické vazbě polyalkylenoxidu, tedy ke vzniku blokového kopolymeru polyamid-polyalkylenoxid dochází při polymeraci laktamů v jeho přítomnosti; stupeň zabudování polyalkylenoxidu je ale závislý na použitém mechanismu polymerace. Při nejběžnějším hydrolytickém mechanismu však obsah zabudovaného, to je chemicky vázaného polyalkylenoxidu v polyamidu 6 dosahuje hodnoty max. 2 hmot. %. Tento obsah lze poněkud zvýšit při acidolytickém mechanismu, avšak za současného značného poklesu polymeračního stupně (Cupák F., Kubánek V., Kondelíková J., Týfová I.: Angew. Makromol. Chem. 121, 1 /1984/).

Vznik blokového polymeru podporuje rovněž použití polyalkylenoxidu, jehož koncové hydroxylové skupiny byly nahrazeny reaktivnějšími, například aminovými (α, ω -diaminopolyalkylen-dioxid) nebo karboxylovými (α, ω -dikarboxypolyalkylenoxid) koncovými skupinami. V případě α, ω -diaminopolyetylenoxidu lze použít i aniontového mechanismu (Čs. AO 206 086 /1979/). Příprava diamino- nebo dikarboxyderivátů je však technicky i ekonomicky náročná a nezaručuje stoprocentní výměnu koncových skupin. Zbytkové hydroxylové skupiny pak vedou zejména při aniontovém mechanismu k nežádoucím vedlejším reakcím.

V současné době byly popsány nové iniciátory kationtové polymerace laktamů - sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy ω -aminokyselin obecného vzorce $H_3PO_4 \cdot NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11. Polymerace laktamů ω -aminokyselin, iniciovaná těmito sloučeninami, probíhá v závislosti na typu laktamu, koncentraci iniciátoru a teplotě rychlostí stejnou nebo vyšší nežli hydrolytická polymerace. Kromě toho část kyseliny fosforečné zůstává chemicky vázána v řetězci polyamidu a je nositelem některých zlepšených vlastností polyamidu, například snížení hořlavosti nebo zvýšení hydrofilnosti (Gomola R., Alijev R., Kondelíková J., Králíček J.: Makromol. Chem., Rapid Commun. 4, 745 /1983/).

Použití těchto iniciátorů zaručuje ve srovnání s ostatními iniciačními systémy pro polymeraci laktamů, to je hydrolytickým, kationtovým, acidolytickým a aniontovým vysoký obsah polyalkylenoxidu, zabudovaného, to je chemicky vázaného v řetězci polyamidu, tedy vznik blokových kopolymerů polyamidpolyalkylenoxid.

Tento vynález úzce navazuje na uvedené výsledky. Jeho podstata spočívá v tom, že k zabudování polyalkylenoxidu do polyamidového řetězce se provede polymerace laktamů obecného vzorce $NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11, v přítomnosti 0,1 až 25 % hmot., vztaženo na směs laktamů a iniciátoru, polyalkylenoxidu, za iniciace kyseliny fosforečné bezvodé nebo s obsahem vody do 25 hmot. %. Polymeraci je však nutno provádět v otevřeném reakčním systému v proudu inertního plynu, například dusíku, který odstraňuje vodu, dávkovanou do reakční směsi ve formě zředěné kyseliny fosforečné, takže jako vlastní iniciátor působí bezvodá H_3PO_4 .

Účinek způsobu je stejný jako účinek iniciátorů, tvořených adukty bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy. Při stejných molárních koncentracích iniciátoru a stejné teplotě nedochází k výrazným změnám v rychlosti polymerace a v polymeračním stupni. Polymerační stupeň stoupá s klesajícím obsahem iniciátoru ve výchozí reakční směsi, takže lze tímto způsobem připravit širokou škálu kopolymerů od níže molekulárních, které jsou práškovité a je možno je aplikovat například jako sorbenty nebo pro přípravu disperzí, až po vysokomolekulární, vhodné pro zvláknování, vstřikování a vytlačování.

Část kyseliny fosforečné zůstává chemicky vázána v řetězci polymeru a je nositelkou jeho některých zlepšených vlastností, například snížení hořlavosti nebo zvýšení hydrofilnosti.

Kromě polyalkylenoxidu, který je zakončen hydroxylovými skupinami, lze použít i jeho deriváty s koncovými amino- nebo karboxylovými skupinami, to je α, ω -diaminopolyalkylenoxid nebo α, ω -dikarboxypolyalkylenoxid.

Výhoda způsobu spočívá v tom, že není nutno z kyseliny fosforečné syntetizovat produkt reakce s laktamy a lze ji použít přímo v běžné, obvykle 85% formě.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení. Všechny procentuální údaje vztahující se ke složení polymerující směsi jsou vztaženy na směs laktamů a iniciátoru.

P ř í k l a d 1

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 5 mol % bezvodé H_3PO_4 a dále v přítomnosti 10 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 (resp. 3 000) při 260 °C v otevřené skleněné ampuli, do které byl uváděn sušený dusík. Po dvou hodinách polymerace, extrakci vodou a vysušení, bylo získáno 72,8 hmot. % polymeru o vnitřní viskozitě $[\eta] = 0,52$ (m-krezol, 25 °C) a obsahu polyethylenoxidu 4,1 hmot. % (resp. 66,2 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,47$ a obsahu polyethylenoxidu 5,4 hmot. %). V polymeru zůstalo vázáno 50 % z původního množství kyseliny fosforečné.

Byla-li polymerace prováděna pouze 20 minut, bylo získáno 52,6 hmot. % práškového polymeru o $[\eta] = 0,37$ s obsahem 6,5 hmot. % polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 2

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 75% H_3PO_4 , které odpovídá 0,7 mol % bezvodé H_3PO_4 a 2 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 256 °C v proudu dusíku v polymeračním reaktoru, používaném pro hydrolytickou polymeraci. Po 10 hodinách polymerace, extrakci vodou a sušení bylo získáno 91 hmot. % polymeru o $[\eta] = 1,66$ a obsahu polyethylenoxidu 1,6 hmot. %. Vlákno připravené z tohoto polymeru se vyznačovalo vyšší nasáklivostí (o 3,9 %) a sorpcí vody (o 5,8 %).

P ř í k l a d 3

12-dodekanlaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 99% H_3PO_4 , které odpovídá 2 mol % bezvodé H_3PO_4 a 10 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 280 °C 12 hodin způsobem, popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že extrakce polymerizátu byla provedena methanolem. Bylo získáno 87,2 hmot. % polymeru o $[\eta] = 1,43$, který obsahoval 6,4 hmot. procent vázaného polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 4

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 20 mol % bezvodé H_3PO_4 a 20 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 3 000 při 260 °C po dobu 2 hodin způsobem, popsaným v příkladu 1. Bylo získáno 48,3 hmot. % práškového polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 74 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 5

Kopolymerace směsi 32 mol % 6-kaprolaktamu, 32 mol % 8-oktanlaktamu, 32 mol % 12-dodekanlaktamu v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 4 mol % bezvodé H_3PO_4 a 25 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 20 hodin byla provedena způsobem, popsaným v příkladu 1 s tím rozdílem, že extrakce polymerizátu byla provedena methanolem. Bylo získáno 59,5 hmot. % polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 58 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 6

Kopolymerace směsi 10 mol % 2-pyrrolidonu a 85 mol % 6-kaprolaktamu v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 5 mol % bezvodé H_3PO_4 a 15 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 3 000 při 220 °C po dobu 20 hodin byla provedena způsobem, popsáným v příkladu 1. Bylo získáno 81,1 hmot. % polymeru, ve kterém bylo chemicky vázáno 53 % z původního množství polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 7

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 5 mol % bezvodé H_3PO_4 a 10 hmot. % α, ω -diaminopolyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 2 hodin. Bylo získáno 77,5 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,59$, který obsahoval 7,4 hmot. % vázaného polyethylenoxidu. V polymeru zároveň zůstalo vázáno 50 % z původního množství H_3PO_4 .

Byla-li polymerace prováděna pouze 20 minut, bylo získáno 52,6 hmot. % práškového polymeru o $[\eta] = 0,37$, který obsahoval 13,9 hmot. % vázaného polyethylenoxidu.

P ř í k l a d 8

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídalo 5 mol % bezvodé H_3PO_4 a 20 hmot. % α, ω -diaminopolyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 2 hodin způsobem, popsáným v příkladu 1. Bylo získáno 70,7 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,58$ a obsahu polyethylenoxidu 12 hmot. %. V polymeru zůstalo zároveň vázáno 90 % z původního množství H_3PO_4 .

Byl-li za jinak stejných podmínek místo α, ω -diaminopolyethylenoxidu použit α, ω -dikarboxypolyethylenoxid, bylo získáno 64,5 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,6$ a obsahu vázaného polyethylenoxidu 11,5 hmot. %.

P ř í k l a d 9

Kopolymerace směsi 45 mol % 6-kaprolaktamu a 50 mol % 12-dodekanlaktamu v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 5 mol % bezvodé H_3PO_4 , 15 hmot. % polyethylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 a 5 hmot. % polypropylenoxidu o molární hmotnosti 1 000 při 260 °C po dobu 18 hodin způsobem, popsáným v příkladu 1 s tím rozdílem, že extrakce polymerizátu byla provedena methanolem. Bylo získáno 78 hmot. % práškového polymeru o $[\eta] = 0,52$.

Byl-li namísto polyethylenoxidu použit pouze polypropylenoxid v množství 5 hmot. % a polymerace probíhala 6 hodin, bylo získáno 79 hmot. % polymeru o $[\eta] = 0,48$.

P ř í k l a d 10

6-kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti takového množství 85% H_3PO_4 , které odpovídá 10 mol % bezvodé H_3PO_4 a 5 hmot. % polybutylenoxidu o molární hmotnosti 600 při 230 °C po dobu 5 hodin způsobem, popsáným v příkladu 1. Bylo získáno 70 hmot. % práškového polymeru.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy polyamidů, modifikovaných polyalkylenoxidy polymerací a kopolymerací laktamů obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$, kde x je 3 až 11 v přítomnosti polyalkylenoxidu v množství 0,1 až 25 hmot. %, vztaženo na směs laktamů a iniciátorů, vyznačený tím, že se iniciace polymerace a kopolymerace provádí kyselinou fosforečnou bezvodou nebo s obsahem vody do 25 hmot. % při teplotách 220 až 280 °C v proudu inertního plynu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako polyalkylenoxidů použije jejich derivátů, zakončených aminoskupinami nebo karboxylovými skupinami.