

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

221575
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 03 07 81
(21) (PV 5170-81)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 86

(51) Int. Cl.⁴
C 08 L 77/00
C 08 K 5/18

(75)
Autor vynálezu

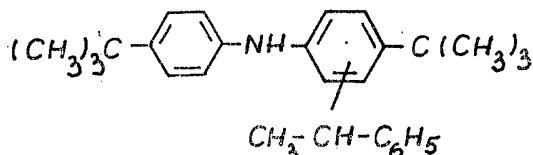
LÁNSKÁ BOŽENA ing. CSc., PUFFR RUDOLF ing. CSc., ŠEBENDA JAN
ing. DrSc., POSPÍŠIL JAN ing. DrSc., PRAHA, HOLČÍK JÁN ing. CSc.,
MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA

(54) Způsob zvýšení odolnosti polyamidů vůči termooxidaci

1

Vynález se týká způsobu zvýšení odolnosti polyamidů vůči termooxidaci.

Polyamidy, tj. polymerizáty laktamů nebo polykondenzáty solí diaminů a dikyselin, se při teplotách nad 100 °C snadno oxidují a ztrácejí pevnost i pružnost. K potlačení termooxidační degradace se do polyamidů vpravují stabilizátory velmi rozmanitého složení a mechanismu působení. Nejčastěji se jedná o látky, jež přerušují autooxidační řetězce, jako například fenoly (například podle US pat. 3 787 355 se do polymeru přidávají vícejaderné fenoly) nebo aminy (například podle NSR pat. 1 229 291 se deriváty difenylaminu o struktuře



přidávají do hotového polymeru kaprolaktamu). Dále se k polyamidům přidávají látky rozkládající hydroperoxydy na produkty, jež už nepůsobí jako iniciátory další oxidace, jako jsou fosfity (například trisnonylfenylfosfit podle US pat. 3 644 280).

221575

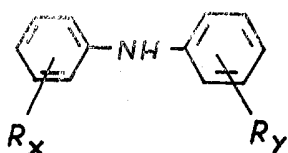
2

Stabilizátory se vpravují buď do hotového polymeru, nebo se přidávají do reakční směsi již před polymerizací. Nejdokonalějšího rozptýlení stabilizátoru v polyamidu lze dosáhnout tím, že se tento vpraví do výchozí polymerizační směsi, čímž chrání před nežádoucí oxidací jak monomer, tak i vznikající polymer. Vzhledem k vysokým teplotám a dlouhým reakčním dobám (například u laurilaktamu až stovky hodin při 300 °C) však nejsou přidávané antioxidanty vždy dostatečně stabilní. Vedle toho hraje při vyšších teplotách velmi významnou roli těkavost stabilizátoru. Tak při průmyslové výrobě polykaprolaktamu je při vakuové demonomeraci vystavena tavenina polymeru vakuu při teplotách nad 250 °C; za těchto podmínek pak většina nízemolekulárních stabilizátorů vytéká spolu s monomerem. Kromě toho mohou některé nepříznivě ovlivňovat polymerační proces. Tak například fenolické antioxidanty silně brzdí a ve větším množství dokonce zastavují aniontovou polymeraci laktamů.

Četné stabilizátory (antioxidanty) se při styku polyamidu s vodou vypírají, takže během používání polyamidových výrobků, například tkanin, klesá koncentrace stabilizátoru a tím i odolnost polyamidu proti působení kyslíku při vyšších teplotách.

V poslední době se stále více rozšiřuje používání směsí polyamidů připravených z různých laktamů, diaminů a dikyselin, jakož i statistických a blokových kopolymerů obsahujících rozdílné monomerní jednotky. Stabilizátor by tedy měl chránit proti termooxidaci polyamidy a kopolyamidy bez ohledu na rozdílnost strukturních jednotek. Polyamidy se sice vyrábějí převážně klasickou hydrolytickou polymerací, avšak některé typy se mnohem výhodněji připravují kationtovou nebo aniontovou polymerací. Proto je žádoucí, aby byl k dispozici antioxidant, který by bylo možno vpravit do výchozí polymerační směsi, a to jak pro hydrolytickou, tak i pro aniontovou a kationtovou polymeraci laktamů, nebo i polykondenzaci diaminů a dikyselin.

Všechny tyto požadavky splňuje navrhovaný způsob zvýšení odolnosti polyamidů vůči termooxidaci, při kterém se do výchozí polymerační směsi laktamu, případně laktamů nebo diaminu a dikyseliny, spolu s katalytickými a regulujícími složkami vpraví antioxidant vyznačený tím, že jde o směs látek na bázi difenylaminu o struktuře vyjádřené vzorcem



(I)

kde R je α -methylbenzyl, x je nezávisle na y rovno 0 — 3, y je nezávisle na x rovno 1 — 3.

Tento stabilizátor je tepelně stálý a přetrvává v polyamidu v účinné formě jak během celého polymeračního procesu až u hydrolytického, aniontového nebo kationtového, tak i během zpracování polymeru lištříkem nebo vytlačováním nebo při extrakci vroucí vodou.

Stabilizátor se přidává v množství 0,02 až 2 hmotnostních procent na polymer, s výhodou 0,1 — 0,4 hmot. procent.

Stabilizátor se přidává ve formě roztoku například v toluenu nebo v roztaveném kaprolaktamu. Stabilizátor se může přidat také tím způsobem, že se nanese na/nebo nasorbuje do plniva a pak se vpraví do polymerační směsi. Stabilizátor se přidává současně s libovolnou složkou polymerační směsi, případně v libovolném pořadí. Při aniontové polymerizaci se stabilizátor s výhodou přidává před přidávkem iniciátoru, tj. silné zásady.

Přítomnost stabilizátoru ve směsi od začátku polymerizace chrání jak reakční složky, tak i vznikající polyamid před nežádoucí oxidací a tak zlepšuje jeho kvalitu i reprodikovatelnost výroby. Tento efekt je obzvláště významný při aniontové polymerizaci laktamů. Celkový stabilizační efekt dosažený uvedeným stabilizátorem na bázi di-

fenylaminu je zvyšován jeho nízkou těkavostí a dobrou snášenlivostí s polyamidy.

Výhody navrženého způsobu stabilizace polyamidů vůči termooxidaci jsou doloženy následujícími příklady.

Příklad 1

Ve 100 g ϵ -kaprolaktamu se při teplotě 90 — 100 °C postupně rozpustí 0,85 g cyklického trimeru fenylisokyanátu, 0,167 g směsi látek o struktuře I a 0,18 g sodné soli ϵ -kaprolaktamu. Vzniklá reakční směs se polymeruje ve vrstvě 0,5 cm při 190 °C po dobu 4 hodin; po ochlazení se hoblováním získaly hoblinky o síle 30 — 50 μ m, jež byly extrahovány vroucí vodou (3 \times 15 minut ve 100 ml vody/g vzorku) a sušeny 20 hod. při 50 °C/133 Pa. Termooxidační stabilita polymeru byla hodnocena a) délkou indukční periody oxidace, tj. doby za kterou polymer v kyslíkové atmosféře spotřebuje méně než 2 mmol O₂/kg polymeru a kdy se prakticky nemění chemické ani fyzikální vlastnosti polymeru a b) rychlostí spotřeby kyslíku po indukční periodě. Indukční perioda oxidace při 180 °C činila 125 min, kdežto u vzorku připraveného za stejných podmínek, ale bez stabilizátoru byla indukční perioda pouze 6 min. Rychlost spotřeby kyslíku po indukční periodě byla u stabilizovaného vzorku 12 mmol/kg . h, u nestabilizovaného 80 mmol/kg . h.

Příklad 2

Reakční směs připravená a zpracovaná podle příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito 0,05 g stabilizátoru obecného vzorce I. Indukční perioda termooxidace extrahovaného vzorku činila 110 minut; bez stabilizátoru byla indukční perioda 6 minut.

Příklad 3

Reakční směs připravená a zpracovaná podle příkladu 1 s tím rozdílem, že bylo použito 0,50 g stabilizátoru obecného vzorce I. Indukční perioda oxidace extrahovaného vzorku činila při 180 °C 240 minut, kdežto u nestabilizovaného vzorku pouze 6 minut.

Příklad 4

V 10 g ϵ -kaprolaktamu se při teplotě 100 °C postupně rozpustí 0,085 g cyklického trimeru fenylisokyanátu, 0,0167 g stabilizátoru obecného vzorce I a 0,1 ml Synhydridu^R [tj. 70% toluenového roztoku bis-(2-methoxyethoxy)dihydrohlinitanu sodného] a tento roztok se zahřívá 4 hodiny ve skleněné ampuli o průměru 15 mm v termostátované lázni o teplotě 190 °C. Neextrahovaný produkt (ve formě hoblinek o síle 30 — 50 μ m) vykazoval indukční periodu oxidace (při 180 °C) 170 minut. Po extrakci vroucí vodou a vysušení (způso-

bem uvedeným v příkladu 1) se indukční perioda nezměnila.

Polymer připravený za stejných podmínek za použití 4-isopropylamino-difenylaminu (ve stejné molární koncentraci jako stabilizátor o vzorci I) měl v neextrahovaném stavu indukční periodu 70 minut, ale po extrakci o vysušení pouze 15 minut.

Polymer připravený bez stabilizátoru měl v neextrahovaném stavu indukční periodu 22 minut a po extrakci a vysušení 4 minuty.

Příklad 5

Ve 20 g ϵ -kapolaktamu bylo postupně rozpuštěno 0,10 g hydrochloridu ϵ -kapolaktamu a 0,334 g stabilizátoru obecného vzorce I a vzniklý roztok byl zahříván na 230 °C po dobu 140 hodin. Produkt byl zpracován stejně jako v příkladu 1. Při oxidaci při 180 °C spotřeboval 1 g vzorku 0,1 mmol kyslíku za 135 minut, kdežto nestabilizovaný polymer již za 53 minut.

Příklad 6

V 10 g ϵ -kapolaktamu bylo při 80 °C rozpuštěno 0,0167 g stabilizátoru obecného vzorce I a 0,05 g vody a vzniklý roztok byl polymerován v zatavené ampuli 20 hodin při 250 °C. Produkt byl zpracován stejně jako v příkladu 1. Indukční perioda oxidace při 180 °C činila 30 minut, kdežto u nestabilizovaného polymeru byla kratší než 2 minuty. Rychlost spotřeby kyslíku po indukční periodě byla u stabilizovaného polymeru 16 mmol/kg . h, zatímco u nestabilizovaného 160 mmol/kg . h.

Příklad 7

V 10 g kapryllaktamu (8-oktanlaktamu) bylo při 80 °C rozpuštěno 0,02 g stabilizátoru obecného vzorce I, 0,065 g vody a vzniklý roztok byl v zatavené ampuli polymerován 20 hodin při 240 °C. Produkt byl zpracován stejně, jako je uvedeno v příkladu 1. Při oxidaci při 180 °C činila indukční perioda 42 minut, kdežto u nestabilizovaného polymeru byla kratší než 2 minuty.

Příklad 8

Reakční směs obsahující 20 g laurolaktamu (12-dodekanlaktamu), 0,07 g stabilizátoru obecného vzorce I a 0,019 g vody byla polymerována v zatavené ampuli 240 hodin při 280 °C. Produkt byl extrahován varem s benzenem (3 × 10 minut ve 100 ml benzenu/g vzorku) a vysušen při 133 Pa a 60 °C po dobu 50 hodin. Při oxidaci při 170 °C vykazoval produkt indukční periodu 52 minut, kdežto u nestabilizovaného vzorku byla indukční perioda kratší než 2 minuty.

Příklad 9

V zábrusové baňce opatřené destilačním nástavcem a přívodem inertu bylo v proudu argonu (10 ml/min) po dobu 1 hod. při 280 °C zahříváno 20 g hexamethyldiamonium adipátu (AH-soli) a 0,034 g stabilizátoru obecného vzorce I rozpuštěného v 0,05 g toluenu. Po zpracování produktu postupem uvedeným v příkladu 1 činila indukční perioda oxidace při 180 °C 40 minut, kdežto u nestabilizovaného vzorku byla kratší než 2 minuty.

Příklad 10

Roztok 0,06 g vody v 10 g roztaveného ϵ -kapolaktamu se smísí s roztokem 0,019 g stabilizátoru o vzorci I v 1 g ω -laurolaktamu a nakonec se přidá roztok 0,01 g kyseliny stearové v 1 g roztaveného ω -kapryllaktamu. Vzniklá směs se polymeruje v zatavené ampuli po dobu 20 hodin při 275 °C. Produkt ve formě hoblinek se extrahuje a suší způsobem popsaným v příkladu 1. Indukční perioda oxidace při 170 °C činí 42 minut, kdežto bez stabilizátoru je kratší než 2 minuty.

Příklad 11

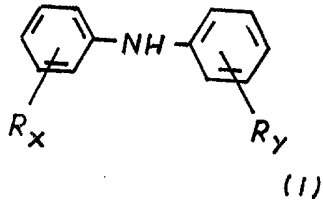
V 1000 g roztaveného ϵ -kapolaktamu se při teplotě 130 °C rozpustí 7,9 g cyklického trimeru fenylisokyanátu a ve vzniklém roztoku se za stálého míchání přidá 120 g grafitu, na který bylo nanášeno 2,2 g stabilizátoru o vzorci I, a nakonec se přidá produkt vzniklý smísením 10 ml Synhydridu^K v 50 g roztaveného ϵ -kapolaktamu a vzniklá reakční směs se nalije do kovové válcovité formy o průměru 8 cm o síle stěny 4 mm, vyhříváné ve vzdušném termostatu o teplotě 180 °C. Po jedné hodině se termostat ponechá chladnout rychlostí 2 °C/min. a po dosažení teploty 120 °C se polyamidový odlitek vyklopí z formy. Produkt ve formě hoblinek vykazuje při 180 °C indukční periodu oxidace vyšší než 150 minut, kdežto produkt bez stabilizátoru měl indukční periodu 20 minut.

Příklad 12

Do reakční směsi podle příkladu 1 bylo přimícháno 15 g skleněných vláken (délka 5 mm) předem vysušených při 300 °C/133 Pa. Reakční směs byla polymerována 0,5 hod. při 230 °C ve vrstvě 20 mm. Polymer vykazoval při 180 °C indukční periodu oxidace 120 min., kdežto polymer bez stabilizátoru 5 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zvýšení odolnosti polyamidů vůči termooxidaci, při kterém se polymeraci podrobí směs laktamu, případně laktamů, nebo diaminu a dikyseliny, spolu s katalytickými a regulujícími složkami a stabilizátorem, vyznačený tím, že stabilizátorem je směs látek na bázi substituovaného difenylaminu o struktuře vyjádřené vzorcem I



kde R je alfa-methylbenzyl, x je 0 — 3 nezávisle na y a y je 1 — 3 nezávisle na x.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím,

že se stabilizátor přidává v množství 0,02 až 2 hmotnostních procent na polymer, s výhodou 0,1 — 0,4 hmot. procent.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se stabilizátor přidává ve formě roztoku, například v toluenu nebo v roztaveném kaprolaktamu.

4. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se stabilizátor nanese a/nebo nasorbuje do plniva a pak se vpraví do polymerační směsi.

5. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačený tím, že se stabilizátor přidává současně s libovolnou složkou polymerační směsi.

6. Způsob podle bodů 1 až 4 vyznačený tím, že se stabilizátor a ostatní složky reakční směsi přidávají v libovolném pořadí, s výhodou se při aniontové polymerizaci přidá stabilizátor před přidávkem iniciátoru, tj. silné zásady.