



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41703

Kl. 39 ^{15, 20/10} ~~10~~

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Berlin, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób polimeryzacji laktamów kwasów ⁽¹⁾ – aminokarboksylowych

Patent trwa od dnia 26 lipca 1957 r.

Wiadomo, że monomeryczne pierścieniowe laktamy, pierwszorzędowych kwasów aminokarboksylowych z siedmioma albo więcej członami w pierścieniu zdolne są do polimeryzowania w obecności substancji inicjujących reakcję w temperaturze między 200° C a temperaturą wrzenia laktamów. W celu otrzymania poliamidów o korzystnych właściwościach zdolnych do tworzenia nici potrzebny jest stosunkowo długi czas reakcji.

Przez dodatek metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych jako katalizatorów można znacznie zwiększyć szybkość reakcji.

Przy tych tak zwanych szybkościowych procesach polimeryzacji ma miejsce w krótkim czasie reakcji stosunkowo wysoki stopień polimeryzacji, którego nie można osiągnąć na drodze zwykłej kondensacji laktamów. Te maksymalne wysokocząsteczkowe poliamidy ze względu na ich lepsze właściwości fizyko-chemiczne mogą mieć szczególne zastosowanie.

Tak samo proponowano stosować jako inicjatory wodorotlenki, węglany i alkoholany

alkaliów, a ostatnio pewne sole alkaliczne kwasów karboksylowych.

Wszystkie dotychczas znane tak zwane sposoby „szybkościowej polimeryzacji” posiadają różne wady. Sposoby te nie są pewne, prowadzą do otrzymania produktów mniej lub więcej zabarwionych, nie dają się wcale albo źle odtwarzać jeżeli chodzi o wysokość osiągniętego stopnia polimeryzacji i dają polimery ulegające silnej termicznej odbudowie. Należy to prawdopodobnie przypisać silnej alkaliczności wszystkich dotychczas znanych i rzeczywiście czynnych inicjatorów i ich wielkiej zdolności depolimeryzacyjnej. Przyczyną tych niedogodności są prawdopodobnie produkty pośrednie, jak się przypuszcza laktamy alkaliczne, które hamują reakcję. Metale ziem alkalicznych opisane w niektórych patentach są z drugiej strony praktycznie nieczynne i nie prowadzą do otrzymania naprawdę wysokocząsteczkowych produktów.

Stwierdzono, że związki typu $R MgX$, $ROMgX$, $RSMgX$, R_2NMgX i mieszanina

$RMgX$, MgR_2 i MgX_2 ($R = H$ albo reszta organiczna; a $X =$ nieorganiczna reszta kwasowa (zwłaszcza chlorowcowa) nadają się bardzo dobrze jako inicjatory reakcji przy wytwarzaniu maksymalnie wysokocząsteczkowych liniowych poliamidów z laktamów pierścieniowych z sześcioma i więcej członami w pierścieniu i ich pochodnych i nie wykazują wyżej wymienionych wad. To samo działanie posiadają eterany i zagęszczone roztwory Grignarda, które nie stanowią substancji jednolitych, lecz zawierają cały szereg związków, które utrzymują się w równowadze Schlenka ($2 RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$). Mimo tego używa się ogólnie wzoru $RMgX$, ponieważ w czasie reakcji następuje najczęściej przesunięcie równowagi.

Wiele związków Grignarda można łatwo wytworzyć. Są one bardzo czynne jako inicjatory i nie powodują szkodliwych produktów ubocznych, które przez przerywanie łańcuchów prowadziłby do niedającego się kontrolować przebiegu polimeryzacji. Eteran $RMgX$ można wyosobnić w postaci dużych kryształów przez oziębienie niezbyt rozcieńczonych roztworów Grignarda. Przez potworne wymrożenie, dekantację i rozpuszczenie w eterze otrzymuje się czysty związek. Otrzymany eteran można stosować jako inicjator polimeryzacji ale wygodniejszy w użyciu i do dozowania jako inicjator jest organiczny halogenek magnezowy otrzymany z eteranu.

W środowisku gazu obojętnego w temperaturze między 200—280° C, przy zastosowaniu podciśnienia w niższych zakresach temperatur, a nadciśnienia — w nieco wyższych zakresach temperatur otrzymuje się wysokocząsteczkowe poliamidy w postaci całkowicie bezbarwnej masy, z której można kształtować nici albo która może być dalej przerabiana jako tworzywo sztuczne.

Zmiana w rozkładzie ciężarów cząsteczkowych następuje znacznie wolniej pod wpływem grupy MgX aniżeli pod wpływem czynnych inicjatorów znanych dotychczas.

W celu wytworzenia maksymalnie wysokocząsteczkowych poliamidów należy przerwać reakcję polikondensacji w momencie, kiedy ciężar cząsteczkowy jest maksymalny. To maksimum rozciąga się na dłuższy okres czasu aniżeli w przypadku polimeryzacji katalizowanych solami alkalicznymi, przy których po osiągnięciu maksimum następuje silna depolimeryzacja, i pozwala na przerwanie reakcji bez trudności po osiągnięciu bardzo wysokiego stopnia polimeryzacji. Z tego powodu od-

twarzanie wysokich ciężarów cząsteczkowych przy zastosowaniu wynalezionych inicjatorów przy polimeryzacji szybkościowej jest znacznie lepsze. Maksymalnie wysokocząsteczkowy poliamid, który po osiągnięciu najwyższego ciężaru cząsteczkowego podczas przebiegu polimeryzacji został oziębiony, rozdrobniono w celu wyekstrahowania zawartych jeszcze monomerów. Przez ekstrakcję zostaje równocześnie usunięty inicjator. Następnie stwierdzono, że po ponownym stopieniu nie zachodzi depolimeryzacja polimeru a później w czasie dalszej przeróbki, np. przy kształtowaniu na gorąco, nie następuje zmiana ciężaru cząsteczkowego i w związku z tym zmiana korzystnych właściwości maksymalnie wysokocząsteczkowych poliamidów.

Inicjatora dodaje się w ilościach 1/50 — 1/400 mola na 1 mol substancji poddawanej polimeryzacji w postaci stałej albo w postaci eterowego roztworu. Polimeryzację można wywołać także przez dodatek mniejszych lub większych ilości inicjatora. W temperaturach poniżej temperatury wrzenia i w temperaturze wrzenia laktamów, zarówno pod normalnym jak też zmniejszonym ciśnieniem polimeryzacja następuje już po kilku minutach.

Przyspieszenie reakcji przez związki Grignarda w decydującym stopniu zależy od rodzaju reszt organicznych. Duże grupy organiczne obniżają szybkość reakcji dzięki efektom sterującym. Również rodzaj nieorganicznych reszt kwasowych wpływa na zdolność reakcji, co stwierdzono w szeregu magnezo-organicznych halogenków.

Dalej stwierdzono, że przy zastosowaniu wyżej wymienionych inicjatorów można przeprowadzić w sposób ciągły polimeryzację wymienionych laktamów.

Tak samo można, jak stwierdzono, wykorzystać te inicjatory do przeprowadzenia kopolimeryzacji wymienionych laktamów.

Opisane reakcje polimeryzacji można odnieść do analogicznego mechanizmu reakcji, jak przy zwykłej szybkościowej polimeryzacji. Także w tym przypadku powstaje związek pośredni wywołujący polimeryzację z halogenku magnezo-organicznego i laktamu, który wyodrębniono i zastosowano sam jako inicjator z dobrym wynikiem.

Przykład I. 30 g (0,26 mola) czystego, suchego ε — kaprolaktamu ogrzewa się w cylindrycznym naczyniu reakcyjnym o średnicy 2,5 cm do temperatury 100° C i zadaje 0,22 g (0,013 mola) jodku metylomagnezowego. Wy-

wiązywanie się metanu świadczy o pierwszym stopniu reakcji.

Przez przepuszczenie gazu obojętnego chroni się stop przed rozkładem na skutek utlenienia. Następnie stop doprowadza się do temperatury polimeryzacji wynoszącej 250° C. Po kilku minutach staje się on gęsty, bardzo lepki i dający nitki, wykazuje lepkość 5800 poise, a po oziębieniu tworzy twarde, bezbarwne tworzywo sztuczne.

Przykład II. 0,22 g (0,013 mola) produktu reakcji jodku metylomagnezowego i ϵ — kaprolaktamu dodaje się w temperaturze 260° C do 30 g α — metylo — ϵ — kaprolaktamu. Jako gaz ochronny stosuje się wodór. Otrzymuje się jak w przykładzie I w krótkim czasie bezbarwny stop poliamidu o wysokiej lepkości.

Przykład III. Do cylindrycznego naczynia reakcyjnego o średnicy 10 cm zawierającego 300 g (2,6 mola) ϵ — kaprolaktamu dodaje się 2,5 g (0,13 mola) bromku fenylomagnezowego w atmosferze azotu w temperaturze 250° C. Już po kilku minutach stop wykazuje lepkość 8600 poise. Można z niego wyciągnąć całkowicie bezbarwne nitki o niezwykle wysokiej wytrzymałości na rozerwanie.

Przykład IV. 0,15 g (0,0013 mola) eterowego roztworu drugorzędowego chlorku butylomagnezowego ogrzewa się powoli z 30 g (0,26 mola) ϵ — kaprolaktamu w atmosferze gazu obojętnego do momentu ulotnienia się eteru i następnie doprowadza się temperaturę reakcji do 270° C.

Po 12 minutach bezbarwny stop posiada bardzo wysoką viskozę.

Przykład V. 30 g laktamu (ω) — enantowego i 0,12 g (0,0013 mola) bromku etylomagnezowego ogrzewa się w atmosferze azotu w naczyniu reakcyjnym o średnicy 2,5 cm do temperatury 240° C i otrzymuje się maksymalnie wysokocząsteczkowy laktam polienantowy. Tego polimeru nie trzeba ekstrahować po reakcji, ponieważ ośmioczłonowy monomer prze-reagowuje całkowicie.

Przykład VI. Do 30 g (0,26 mola) ϵ — kaprolaktamu dodaje się w temperaturze 260° C w atmosferze gazu obojętnego w małych porcjach 0,46 g (0,0013 mola) chlorku etoksymagnezowego. Po kilku minutach stop wykazuje lepkość 3800 poise i po oziębieniu daje

tworzywo sztuczne o dużej wytrzymałości na uderzenie.

Przykład VII. Do pionowo ustawionego naczynia reakcyjnego w kształcie rury o średnicy 6 cm, które w dolnej części jest zwężone, wprowadza się w sposób ciągły stopiony ϵ — kaprolaktam. Równocześnie do laktamu wprowadza się od ostrony górnej części rury ogrzanej do temperatury 120° C, w sposób ciągły bromek fenylomagnezowy w stosunku 1/250 mola inicjatora na 1 mol ϵ — kaprolaktamu.

Przy stosowaniu średniej szybkości 1 cm na minutę i 3 — 4 minutowego czasu przebywania mieszaniny reakcyjnej w dolnej części rury reakcyjnej, ogrzanej do temperatury 270° C, doprowadza się stop dolnym otworem rury przy powolnym chłodzeniu w atmosferze gazu obojętnego, za pomocą prasy ślimakowej. Otrzymany produkt można przerabiać na nici, szczerbinę i inne wyroby z tworzyw sztucznych.

Przykład VIII. Kopolimeryzację mieszaniny 15 g ϵ — kaprolaktamu i 15 g laktamu (ω) — enantowego zapoczątkowuje się po kilku minutach przez dodatek 0,22 g (0,0013 mola) jodku metylomagnezowego w atmosferze azotu, w temperaturze 250° C. Otrzymany kopolimer można przerabiać na folie, które wykazują nadzwyczajną odporność na pękanie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji laktamów kwasów (ω) — aminokarboksylowych z więcej aniżeli 6 członami w pierścieniu, w atmosferze gazu obojętnego, w temperaturach do 280° C, znamienny tym, że stosuje się inicjatory z klas związków $R MgX$, $RO MgX$, $RS MgX$, $R_2 N MgX$, i mieszanin $R MgX$ z ich produktami równowagi, przy czym R oznacza H albo resztę organiczną, a X — nieorganiczną resztę kwasową.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że prowadzony jest metodą ciągłą.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do polimeryzacji stosuje się związki tworzące w trakcie procesu ze stosowanymi laktamami kopolimery.

Deutsche Akademie der
Wissenschaften zu Berlin
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych