



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.04.74 (P. 170433)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.12.75

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1978

MKP C08g 20/38

Int. Cl.² C08G 69/48

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Müanyagipari Kutató Intézet, Budapeszt (Węgry)

Sposób podwyższania lepkości stopowej i trwałości cieplnej poliamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób podwyższania lepkości stopowej i trwałości cieplnej poliamidów przy ich wytwarzaniu lub przetwarzaniu.

W przemyśle przetwórczym tworzyw sztucznych znana jest okoliczność, że sposób wytłaczania profilowego wymaga plastyfikowalnych tworzyw sztucznych.

Powszechnie wiadomo, że temperatura topnienia poliamidów zawiera się w wąskim przedziale temperaturowym i że większość poliamidów wykazuje ostrą temperaturę topnienia i tylko w nieznacznej mierze mięknie w temperaturze poniżej swej temperatury topnienia, a natomiast ich lepkość stopowa w temperaturze powyżej ich temperatury topnienia jest niska. Tym samym poliamidy te są wcale lub tylko nieznacznie plastyfikowalne, a najprostsze poliamidy są w wielu sposobach, takich jak wytwarzanie kształtek profilowych, kształtek wydrążonych, rur lub rozdmuchiwanie folii, nie dającymi się przetwarzać. Do takich celów przetwórczych wytwarza się takie wielocząsteczkowe lub wykazujące częściowo usieciowaną strukturę, specjalne poliamidy o wysokiej lepkości stopowej, które po stopieniu nie kroplą i zachowują nadany im żądany profil. W celu wytworzenia takich wielocząsteczkowych lub dysponujących częściowo usieciowaną strukturą poliamidów znane są liczne sposoby postępowania (porównaj Hopff, Müller i Wenger: „Die Polyamide”, wydawca Springer Verlag, Berlin-Göttingen

2

— Heidelberg, 1954, strona 121; Viewig i Müller: „Polyamide”, wydawca Carl Hanser Verlag, Monachium, 1966, strona 235).

Wspólną cechą kilku ze znanych sposobów jest to, że podczas wytwarzania poliamidów jako substancje dodatkowe stosuje się zawierające więcej niż dwie grupy funkcyjne, takie związki, które prowadzą do poliamidów wykazujących częściowo usieciowaną strukturę (porównaj opisy patentowe Republiki Federalnej Niemiec nr nr 1061072 i nr 1075314). Nadto znane są takie sposoby sieciujące, w których stosuje się różnorodne aldehydy, głównie formaldehyd (porównaj Hopff, Müller i Wenger: „Die Polyamide”, wydawca Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954, strona 58), przy czym jednak przeważnie stosowaną metodą przemysłową dla poliamidów o wysokiej lepkości jest kondensacja następcza [porównaj Textil-und Faserstofftechn., 2 145 (1952); Makromol. Chem. 35/2, 1974 (1960)].

Dla polimerów, wytworzonych na drodze tego sposobu, jest cechą wyróżniającą to, że polimer ten wskutek zmian zachodzących w jego strukturze staje się sztywny, a ochłodzone kształtki ewentualnie mogą być łamliwe i nie mogą być orientowane. Na podstawie komunikatu Gustavson'a i Holm'a (J.Amer.Leather Chem.Assoc. 47, 700 (1952) (wiadomo, że kopoliamidy o luźnej budowie są zdelne, podobnie jak kolagen z wełny i skóry zwierzęcej, do wiązania pewnych ilości garbników,

między innymi chromu. Ponadto wiadomo [Magyar Réikusek Lapja 18, 432 (1963)], że w przemyśle drukarskim za pomocą roztworu kopolamidów w rozpuszczalnikach organicznych w obecności związków chromowych sporządza się takie folie, które pod wpływem działania światła nadfioletowego stają się nierozpuszczalne [porównaj Graph. Neuh.u. Fachkart. 11, 1—3 (1960); Print Abstracts 14, 513 (1959); Caractere 8, 49 (1957); Polygraph. 12, 1005 (1959)]. Mechanizm działania związków chromowych nie został wyjaśniony.

Wywierane przez związki chromowe, korzystne oddziaływanie na światłotrwałość poliamidów jest znane z literatury fachowej (porównaj opis patentowy Republiki Federalnej Niemiec nr 649481 i szwajcarski opis patentowy nr 298896).

Celem wynalazku jest opracowanie opłacalnego i dającego się wszędzie zastosować sposobu wytwarzania poliamidu, który dysponowałby lepkością stopową, najbardziej odpowiednią w dziedzinie stosowania. Celem wynalazku jest nadto zabezpieczenie możliwości przetwarzania na drodze wytłaczania poliamidu, który wytworzono nie w celu wytłaczania. W tym celu wykorzystano stwierdzenie, że jeśli poliamid stapia się w obecności chromowych soli nieorganicznych rozpuszczalnych w wodzie lub chromowych kompleksów organicznych, to jego lepkość stopowa w stosunkowo szerokim przedziale temperaturowym podwyższa się w takiej mierze, że przygotowane tą drogą stopy poliamidowe dają się przetwarzać metodą wytłaczania.

Stopień podwyższenia lepkości stopowej daje się regulować w szerokim zakresie ilością stosowanego związku chromowego i zawartością wilgoci w polimerze.

Stwierdzono, że podwyższenie lepkości stopowej nie jest związane z podwyższeniem lepkości mierzonej w roztworze polimeru. Z tego można wnioskować, że prowadzące do podwyższenia lepkości stopowej, istniejące wiązania między atomami chromu a poliamidem mogą być niszczone wskutek oddziaływania rozpuszczalnika lub wody. Wiąże się z tym zaleta, że polimer pozostaje rozpuszczalny i orientowalny. Ponadto zauważalnym jest fakt, iż poliamidy, wyposażone w dodatkowe substancje zawierające chrom, zachowują swą wysoką lepkość stopową również po wielokrotnym przetopieniu, a ich lepkość mierzona w roztworze wskazuje na to, że często występujące podczas termicznego przetwarzania poliamidów działanie degradacyjne w tym przypadku nie zachodzi.

W przeciwieństwie do polimerów otrzymanych według dotychczas znanych sposobów służących do wytwarzania usieciowanych lub liniowych wielko-cząsteczkowych poliamidów, korzystnym jest, to, że poliamidy poddane obróbce sposobem według wynalazku można łatwo orientować.

Sposób podwyższania lepkości stopowej i trwałości cieplnej poliamidów polega według wynalazku na tym, że do przeznaczonego do stapiania poliamidu w stanie suchym lub w środowisku wodnym lub organicznym, dodaje się jeden lub więcej chromowych związków nieorganicznych roz-

puszczalnych w wodzie lub chromowych kompleksowych związków organicznych rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych, w łącznej ilości 0,01—4% wagowych chromu w przeliczeniu na ilość polimeru, po czym składniki mieszając stapia się razem, a stop o podwyższonej tą drogą lepkości przetwarza się do postaci oczekiwanego produktu.

W korzystnej postaci realizacji sposobu zmniejsza się w odpowiednim urządzeniu suszarniczym do wartości poniżej 0,5% zawartość wilgoci w polimerze zawierającym związek chromowy, a następnie stapia się tak wysuszony polimer, korzystnie w wytłaczarce. W tym samym urządzeniu można również wytwarzać granulaty, który jest odpowiedni do dalszego przetwarzania na drodze wytłaczania. Można też postępować tak, że stop polimeru o podwyższonej lepkości przetwarza się bezpośrednio w wytłaczarce stopowej poprzez rozdmuchiwanie do postaci folii, do kształtek wydrążonych lub postaci profilowanych. Jeśli wytwarza się postacie profilowane, to podczas stapiania polimeru oprócz związku chromowego stosuje się materiały napełniające do różnych celów. I tak sposobem według wynalazku można wytwarzać napełnione grafitem lub dwusiarczkiem molibdenu, odpowiednie jako samosmarowne łożyska, wytłaczane profile kołowe, kształtki ślizgowe lub np. wzmocnione włóknem szklanym rury o podwyższonych właściwościach mechanicznych.

W fig. 1 na rysunku przedstawiono wykres zależności między podwyższeniem lepkości stopowej, a stosowaną ilością dodatku zawierającego chrom, w przypadku polikaproamidu lub trójchlorku chromu w sposobie według wynalazku. Pomiary przeprowadzono za pomocą plastometru w temperaturze 250°C, przez dyszę z otworem o 2 mm średnicy pod obciążeniem 500 g.

Na wykresie przedstawiono prędkość wpływu, uzyskaną w podanych wyżej warunkach, jako funkcję stosowanej ilości dodatku zawierającego chrom. Z podanej na wykresie krzywej, oznakowanej literą A wynika, że jeżeli zawartość wilgoci w polimerze wynosi 0,03%, to szybkość wpływu wzorca, nie zawierającego żadnych dodatków, wynosi 0,9 g/minutę i że wartość ta przy zastosowaniu dodatku w ilości 0,1% trójchlorku chromu obniża się do 0,25 g/minutę, co oznacza wzrost lepkości wpływającego stopu. Po podwyższeniu ilości dodatku chromowego do wartości 0,5—1,0% zachodzi dalsze, ale nieznaczne podwyższenie lepkości. Zgodnie z krzywą oznakowaną literą B jest widocznym, że przy pomiarze dla polimeru zawierającego 0,1% wilgoci otrzymuje się krzywą przebiegającą podobnie jak krzywa A lecz położoną wyżej. Jeśli zamiast polikaproamidu stosuje się inny poliamid, np. poli(sześcimetylenoadypamid), poli(sześcimetylenosebacylamid), poliundecyloamid, polilauramid i im podobne, oraz różne poliamidy mieszane, to można także stwierdzić podane wyżej przykładowo dla polikaproamidu podwyższenie lepkości stopowej.

Podwyższenie trwałości cieplnej, dające się uzyskać sposobem według wynalazku, pokazano na fig. 2 na rysunku, która przedstawia wykres za-

leżności wartości lepkości względnej 1% roztworu polimeru w 95,6% kwasie siarkowym od liczby stapiń polimeru. Do pomiaru wybrano wzorzec poliamidu, polimeryzowanego za pomocą anionowego katalizatora i nie zawierającego stabilizatorów.

Krzywa oznakowana literą A w fig. 2 przedstawia zmianę lepkości roztworu wzorcowego, nie obrabianego poliamidu, natomiast krzywa oznakowana literą B stanowi zmianę lepkości roztworu poliamidu stopionego po zadaniu go 0,3% wagowymi trójtlenkiem chromu i w ten sposób obrabianego termicznie.

Sposób według wynalazku wykazuje następujące, oznakowane literami a) — b), zalety:

a) sposób ten umożliwia podwyższanie lepkości stopowej w przypadku różnych sposobów wytwarzania poliamidów, zupełnie niezależnie od ciężaru cząsteczkowego;

b) poliamidy przygotowane do rozmaitych celów stają się za pomocą tego sposobu odpowiednie do wytwarzania folii, kształtek wydrążonych i postaci profilowanych;

c) dodatki zawierające chrom ograniczają degradację termiczną cząsteczek polimeru zachodzącą podczas przetwarzania;

d) sporządzone sposobem według wynalazku produkty gotowe nie tracą w żadnym stopniu swych, ogólnie znanych dla poliamidów wysokich własności mechanicznych, nie są kruche ani łamliwe i dają się orientować. Z tego wynika też możliwość wykorzystania produktów, wytworzonych sposobem według wynalazku, w licznych dotychczas nie uwzględnionych dziedzinach zastosowań.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku, przy czym w przykładach tych prędkości wypływu określono w takim samym aparacie i w takich samych warunkach, jak podano przy omawianiu fig. 1.

Przykład I. Do 100 g zmielonego polikaproamidu dodaje się roztwór 0,25 g trójtlenku chromu w 25 ml wody. Zmielony polimer ujednородnia się z wprowadzonymi dodatkami, a następnie suszy się w temperaturze 60—120°C w suszarce powietrznej lub w suszarce próżniowej. Prędkość wypływu, zmierzona plastometrem, wynosiła 0,095 g/minutę przy 0,01% zawartości wilgoci albo 0,38 g/minutę przy 0,05% zawartości wilgoci. Z otrzymanego mialu polimeru lub granulatu można w ogrzanej do temperatury 230—250°C wylączarce wytwarzać odpowiednie granulaty, z których na drodze ponownego wylączania można uzyskać folie, kształtki wydrążone lub postaci profilowane.

Przykład II. 180 g mialu polikaproamidowego miesza się z roztworem 200 g trójtlenku chromu w 40 ml wody. Sól chromowa absorbuje się w polimerze lub równomiernie rozprowadza się ją na powierzchni polimeru. Mieszaninę suszy się, następnie dodaje się ją do 10 kg poliamidu, przeznaczonego do przetwarzania i z nim stapia. Dzięki temu lepkość stopowa polimeru podwyższa się w

jego całej masie w takim stopniu, że polimer nadaje się do przetwarzania na drodze wytwarzania.

Przykład III. 90 g mialu polikaproamidu miesza się z roztworem 20 g trójtlenku chromu w 20 ml wody. Po wysuszeniu tej mieszaniny stapia się ją w wylączarce. Otrzymuje się koncentrat, który dodaje się w postaci pudru granulatu do 5—10 kg produktu polimerycznego, przeznaczonego do przetwarzania i z nim ponownie stapia. Lepkość stopu polimeru podwyższa się w całej jego masie w takim stopniu, że nadaje się on do przetwarzania na drodze wylączania.

Przykład IV. 100 g mialu poli(sześcimetylenoadypoamidu) miesza się z roztworem 0,3 g trójtlenku chromu w 100 ml wody. Tak przygotowany mial polimeru suszy się analogicznie jak w przykładzie I i stapia. Prędkość wypływu (lepkość) stopu, zmierzona plastometrem, wynosi 0,22 g/minutę, w porównaniu z prędkością wypływu równą 0,9 g/minutę dla materiału nieobrabianego. Otrzymany stop nadaje się do stosowania w sposobach przetwórczych, wymagających wysokich lepkości stopowych.

Przykład V. 100 g mialu poliamidowego, składającego się z 90% wagowych polikaproamidu i 10% wagowych polilauroidu, miesza się z roztworem 2 g trójtlenku chromu (CrO_3) w 20 ml wody. Tak potraktowany mial polimeru suszy się następnie analogicznie jak w przykładzie I i miesza z 900 g dowolnego polimeru. Lepkość tak przygotowanej mieszaniny podwyższa się po jej stopieniu w takiej mierze, że jest ona w całej swej masie odpowiednia do przetwarzania na drodze wylączania.

Przykład VI. 100 g mialu poliamidowego zawiera 0,6 g kompleksowego trójoctanu trójtammionochromowego $[\text{Cr}(\text{OCOCH}_3)_3(\text{NH}_3)_3]$. Ujednородniony mial suszy się analogicznie jak w przykładzie I. Prędkość wypływu, zmierzona plastometrem, wynosi 0,15 g/minutę przy 0,01% zawartości wilgoci, a prędkość wypływu dla stopu poliamidowego, nie poddawanego obróbce, wynosi 1,1 g/minutę. Otrzymany poliamid o podwyższonej lepkości stopowej można przetwarzać w urządzeniach wylączarkowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób podwyższania lepkości stopowej i trwałości cieplnej poliamidów, **znamienny tym**, że do przeznaczonego do stapiania poliamidu dodaje się w stanie suchym lub w środowisku wodnym lub organicznym jeden lub więcej chromowych związków nieorganicznych rozpuszczalnych w wodzie lub chromowych kompleksowych związków organicznych rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych, w łącznej ilości 0,01—4% wagowych chromu w przeliczeniu na ilość polimeru, po czym składniki mieszając stapia się razem a stop o podwyższonej tą drogą lepkości przetwarza się do postaci oczekiwanego produktu.

