



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229038

(11) (B3)

(61) Autorské osvědčení závislé na autorském osvědčení č. 227784

(22) Přihlášeno 08 02 83
(21) (PV 875-83)

(51) Int. Cl.³

C 08 G 69/14,
C 08 G 69/16,
C 07 F 9/66,
C 07 F 9/68

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

KONDELÍKOVÁ JAROSLAVA ing. CSc., KAŠÁKOVÁ RADKA ing.,
PROVAZNÍK MICHAL, KRÁLÍČEK JAROSLAV ing. DrSc., PRAHA
ČERNÁ MILUŠE, ROKYCANY

(54) Způsob polymerace a kopolymerace laktamů ω -aminokyselin

1

Vynález se týká způsobu polymerace a kopolymerace laktamů ω -aminokyselin.

Polymeraci a kopolymeraci laktamů obecného vzorce $\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$ lze provádět několika postupy, které se liší podle použitých katalyzátorů mechanismem polymerace. Tzv. hydrolytická polymerace je katalyzovaná ω -aminokyselinami, vodou nebo látkami vodu uvolňujícími a trvá několik hodin až několik stovek hodin v závislosti na použitém laktamu, teplotě, koncentraci a typu katalyzátoru. Aniontová polymerace laktamů je naproti tomu katalyzována silnými bázemi a probíhá v přítomnosti aktivátorů s N-acyllaktamovou strukturou o několik řádů rychleji než hydrolytická polymerace, a to i při nízkých teplotách pod teplotou tání polymeru. Oba uvedené způsoby jsou technologicky využívány.

Naproti tomu kationtová polymerace laktamů, katalyzovaná organickými nebo anorganickými kyselinami nebo jejich solemi s laktamy nenašla dosud technologické využití pro pomalou rychlost a složitý průběh jednotlivých fází reakce.

V současné době byly popsány nové iniciátory kationtové polymerace laktamů - ekvimolární sloučeniny bezvodé kyseliny fosforečné s laktamy ω -aminokyselin obecného vzorce $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$. 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 polymeru, např. snížení hořlavosti, zvýšení hydrofilnosti.

Tento vynález navazuje na uvedené výsledky. Jeho podstata spočívá v tom, že se polymerace a kopolymerace laktamů iniciuje 0,1 až 20 mol % ekvimolární sloučeniny bezvodé kyseliny arseničné s laktamy omega-aminokyselin obecného vzorce $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_x-CO}$, kde x je 3 až 11, podle č. autorského osvědčení č. 227784 při teplotách 200 až 330 °C.

Účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že polymerace a kopolymerace laktamů iniciovaná sloučeninami probíhá při teplotách, běžných např. pro hydrolytickou polymeraci, v závislosti na typu laktamu stejnou nebo vyšší rychlostí než hydrolytická polymerace ze obdobných podmínek (teplota, koncentrace iniciátoru). Polymerační stupeň vznikajících polymerů stoupá s klesajícím obsahem iniciátoru, takže lze tímto způsobem připravit polyamidy a kopolyamidy od nízkomolekulárních, vhodných pro přípravu polyamidových prášků pro sorpční materiály a disperze, až po vysokomolekulární typy, vhodné pro zvláknování, vstříkování a vytlačování.

Kromě iniciačního účinku mají sloučeniny $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_x-CO}$ ještě další výhodnou vlastnost. Kyselina arseničná zůstává totiž z části zabudována do řetězce polyamidu nebo kopolyamidu a je tedy nositelkou nových vlastností těchto polymerů, např. antibaktericidních apod.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

6-Kaprolaktam byl polymerován v přítomnosti 2 mol. % sloučeniny $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_5-CO}$ při 260 °C v zatavené evakuované skleněné ampuli. Po 1 hodině bylo získáno 40 % polymeru o viskozimetrickém polymeračním stupni $P_2 = 36$, po 3 hodinách 78 % polymeru o $P_2 = 66$. Rovnovážný polymer o $P_2 = 67$ byl získán po 8 hodinách polymerace. (Obsah polymeru byl stanoven po extrakci vodou.)

P ř í k l a d 2

Polymerace 6-kaprolaktamu, iniciovaná 20 mol % $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_5-CO}$ byla provedena způsobem popsaným v příkladu 1. Po 30 minutách polymerace byla ampule ochlazená, obsah extrahován vodou, zfiltrován a vysušen. Bylo získáno 70 % práškového polymeru o $P_\eta = 15$.

P ř í k l a d 3

Polymerace 8-oktanlaktamu, iniciovaná 2 mol % $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_7-CO}$ při teplotě 200 °C byla provedena způsobem podle příkladu 1. Rovnovážný polyamid 8 o $P_\eta = 70$ byl získán po 100 hodinách polymerace.

P ř í k l a d 4

Polymerace 12-dodekanlaktamu, iniciovaná 0,1 mol % $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_{11}-CO}$ při teplotě 330 °C byla provedena způsobem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že obsah polymeru byl stanoven po extrakci reakční směsi methanolem. Po třech hodinách polymerace bylo získáno 90 % polyamidu 12 o $P_\eta = 320$.

P ř í k l a d 5

Kopolymerace ekvimolární směsi 6-kaprolaktamu a 12-dodekanlaktamu, iniciovaná 2 mol % $H_3AsO_4 \cdot \overline{NH-(CH_2)_5-CO}$ při 260 °C byla provedena podle příkladu 4. Rovnovážný kopolymer o vnitřní viskozitě $[\eta] = 1,0$ (m-kresol, 25 °C) byl získán po 20 hodinách.

Příklad 6

Terpolymerace ekvimolární směsi 6-kaprolaktamu, 12-dodekalaktamu a směsi C-methyl-izomerů 6-kaprolaktamu, iniciovaná 10 mol % $H_3AsO_4 \cdot NH-(CH_2)_5-CO$ byla provedena postupem, popsaným v příkladu 4. Po 90 minutách polymerace při 260 °C a extrakci methanolem byl získán práškový terpolyamid o $[\eta] = 0,4$ ve výtěžku 48 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob polymerace a kopolymerace laktamů omega-aminokyselin obecného vzorce $NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11, vyznačený tím, že se kopolymerace a polymerace iniciuje 0,1 až 20 mol % ekvimolární sloučeninou bezvodé kyseliny arseničné s laktamy omega-aminokyselin obecného vzorce $H_3AsO_4 \cdot NH-(CH_2)_x-CO$, kde x je 3 až 11 chráněný autorským osvědčením č. 227784 při teplotách 200 až 330 °C.