

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

258747
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 K 5/34
C 08 K 5/37
D 01 F 1/10
D 01 F 6/60

(22) Prihlášené 10 12 86
(21) (PV 9122-86.J)

(40) Zverejnené 15 01 88

(45) Vydané 15 01 89

(75)

Majiteľ patentu

GALLOVIČ JÁN ing. CSc., KVARDA VLASTISLAV ing. CSc., POPRAD

(54) Polyamidy, najmä vlákna, stabilizované voči termooxidačnej
a fotooxidačnej degradácii

1

2

Riešenie sa týka stabilizácie polyamidov, hlavne vlákien, proti účinkom tepla a svetla, ktorá odoláva vypieraniu, a tým nedochádza k poklesu stability. Ide hlavne o výrobky vystavené poveternostným vplyvom. Stabilizácia sa uskutočňuje prídavkom reakčného produktu chloridu meďnatého s 2-merkaptobenzimidazolom v množstve zodpovedajúcom 5 až 300 ppm medi na hmotnosť polyamidu.

Vynález sa týka polyamidov, najmä vlákien odolných voči účinkom termooxidačnej a fotooxidačnej degradácie, ktoré sú modifikované vodou nevytierateľnou organickou zlúčeninou medi.

Existuje veľký počet činiteľov, ktoré spôsobujú degradáciu polyamidov a ostatných polymérnych látok pri ich všeobecnom použití. Možno povedať, že tri z nich majú najväčší vplyv, sú to teplo, kyslík a svetlo. Pozornosť treba venovať degradácii hlavne v dvoch fázach životnosti polyamidu, a to:

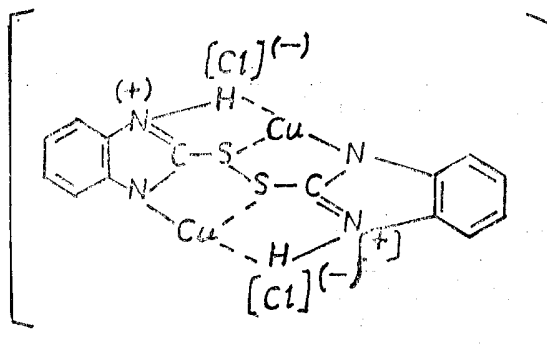
- počas výroby, keď sú vystavené vysokej teplote, niekedy súčasne v prítomnosti vzdušného kyslíka. V tomto prípade ide o degradačné procesy termické alebo termooxidačné
- v nasledujúcich obdobiach počas používania vyrobeného produktu, keď je vystavený účinkom vzduchu, tepla, svetla, resp. poveternostným vplyvom. Vtedy tu prebiehajú oxidačné a fotodegradačné procesy, pričom v niektorých špeciálnych aplikáciách ako sú pneumatiky, plachtoviny, je optrebná dlhodobá odolnosť voči týmto dejom.

Existuje celý rad zlúčenín organických aj anorganických, ktoré sa pridávajú k po-

lyamidom za účelom potlačenia degradačných účinkov tepla, svetla a poveternostných vplyvov. Sú známe mnohé zlúčeniny medi pôsobiace na polyamid ako antioxidanty. Tieto zlúčeniny sa pridávajú do polyamidov samostatne alebo formou komplexných zlúčenín ako uvádza napr. čs. AO 193 882. Tento vynález popisuje použitie mednatého komplexu 2-hydroxyfenylbenzimidazolu ako stabilizátora polyamidu voči termooxidačnej a fotooxidačnej degradácii. Iný vynález, čs. AO 206 317, popisuje podobné účinky komplexnej zlúčeniny medi s furylbenzimidazolom.

Polyamidové vlákna obsahujúce anorganické soli medi, napr. CuCl_2 , CuSO_4 alebo octan mednatý, sú dostatočne odolné voči termooxidačnej a fotooxidačnej degradácii ako uvádza čs. AO 193 882. Pri vystavení takýchto vlákien prírodným podmienkam dochádza k rýchlemu poklesu obsahu stabilizátora, ktorý sa vypieraním vodou odstraňuje, a tým dochádza k výraznému poklesu odolnosti voči termooxidácii a fotooxidácii.

Zistili sme, že tento nepriaznivý vplyv vypierania sa dá potlačiť prídavkom reakčného produktu chloridu mednatého s 2-merkaptobenzimidazolom vzorca

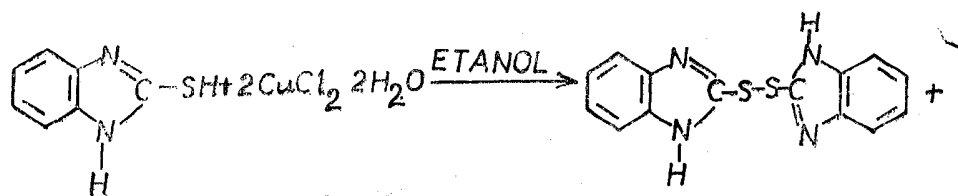


do polyamidu v množstve zodpovedajúcom 5 až 300 ppm medi na hmotnosť polyamidu. Tento reakčný produkt je nerozpustný vo vode, pri styku vlákien s vodou, ani pri ich expozícii v prírodných podmienkach nedochádza k zníženiu obsahu medi. Táto skutočnosť je dokumentovaná v príklade 1 a z experimentálnych údajov vyplýva, že meď je pevne viazaná s 2-merkaptobenzimidazolom do vodonerozpustnej formy.

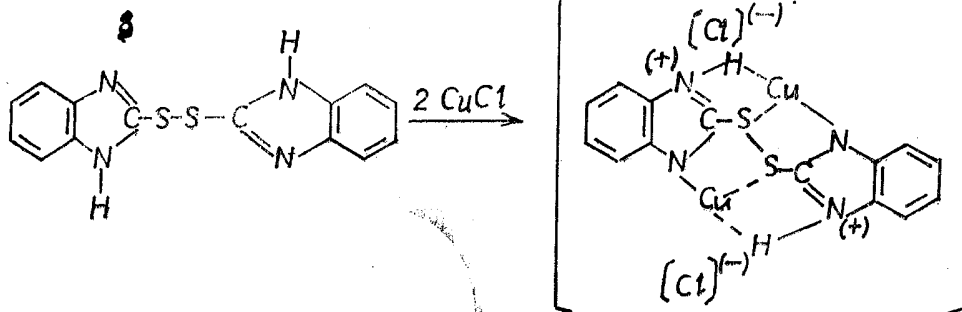
Reakčný produkt chloridu mednatého s 2-merkaptobenzimidazolom sa pripravuje na mokrej ceste za použitia vhodného rozpúš-

ťadla, v ktorom sú obidve zložky rozpustné a výsledný produkt nerozpustný. Možno použiť metanol, etanol, acetón, acetonitril, dimetylformamid, vodný roztok NaOH, roztavený kaprolaktám a iné. Molarita roztokov s jednotlivými komponentami sa pohybovala od $1 \cdot 10^{-3}$ do $1 \cdot 10^{-1}$ M. Pracovalo sa v rozmedzí molárnych pomerov 2-merkaptobenzimidazol/chlorid mednatý dihydrát od 1 : 0,2 do 1 : 2. V našom prípade bol použitý etanol, reakcia prebehla pod spätným chladičom za miešania pri zvýšenej teplote 50–78 °C podľa nasledovnej schémy:

A) Redukcia Cu(II) na Cu(I):



B) Vznik reakčného produktu.



Uvedený štruktúrny vzorec reakčného produktu podľa reakčnej schémy vyplynul z výsledkov elementárnej analýzy, IČ a UV meraní, ako aj z ďalších experimentálnych prác. Poznatky o štruktúre možno zhrnúť nasledovne:

- 1 atóm medi zodpovedá 1 molekule (zbytku molekuly 2-merkaptobenzimidazolu)
- med' prechádza z oxidačného stupňa II na I, čo je sprevádzané oxidáciou 2-merkaptobenzimidazolu za vzniku väzbového spojenia —S—S— (disulfid) a štruktúra reakčného produktu je uvažovaná na túto zdvojenú molekulu
- atómy chlóru $[Cl]^{(-)}$ vystupujú v reakčnom produkte ako kineticky nezávislé záporné častice vyrovnávajúce kladný náboj vznikajúci na dusíkových atómoch, ktorý je dislokovaný po celej molekule
- väzby Cu—N možno považovať za bežné kovalentné spojenie, väzby medi s atómami H, S budú komplexné
- pri použití iných rozpúšťadiel namiesto etanolu, iných solí namiesto $CuCl_2$ alebo iných postupov prípravy vzniknú odlišné látky s inou štruktúrou, no s podobnými stabilizačnými účinkami pre polyamid.

Jednou zo základných požiadaviek kladených na stabilizátory je ich tepelná stálosť v podmienkach výroby polyamidov. Aby sme si overili možnosť aplikácie reakčného produktu $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom, podrobili sme ho diferenciálnej termickej analýze. Zistené výsledky potvrdzujú vysokú tepelnú stálosť tohto stabilizátora až do 350 °C v inertnej atmosfére.

Dalej sme zistili, že reakčný produkt $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom nemá korozívne účinky na konštrukčný materiál výrobných technologických zariadení na rozdiel od intenzívnej korózie spôsobenej použitím samotného $CuCl_2$.

Reakčný produkt $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom je možné aplikovať v ktoromkoľvek technologickom uzle výroby PAD vlákien, s výhodou pred polymerizáciou.

Popisovaný stabilizátor na báze reakčného produktu $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom sa vyznačuje tým, že polyamidovým vláknám popri odolnosti voči termooxidácii degradácii zaručuje aj zvýšenú odolnosť voči fotooxidácii degradácii, čo potvrdzujú výsledky testovania v Xenoteste. Okrem toho, PAD vlákna s obsahom tejto zlúčeniny medi, vykazujú fungicídne a antibakteriálne vlastnosti.

Súčasne s prídavkom reakčného produktu $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom je možné do polyamidu pridávať matovacie činidlá, antistatické prípravky, farbivá, pigmenty a iné modifikátory.

Príklad 1

Do polymerizačnej násady 200 kg ϵ -kaprolaktámu sa pridá okrem iniciátora polymerizácie a stabilizátora viskozity reakčný produkt $CuCl_2$ s 2-merkaptobenzimidazolom. Po prebehnutí polymerizácie sa získa granulát polyamidu-6 s relatívnou viskozitou 2,8 stanovenou v H_2SO_4 pri 25 °C. Granulát sa extrahuje vodou, vysuší a zvlákni šnekovým spôsobom. Potom nasleduje dĺženie za tepla za vzniku vlákien s relatívnou pevnosťou 5,5–6,5 cN/dtex a ťažnosťou 19–24 %.

Bolo pripravených šesť takýchto polymeryzačných násad s rôznym obsahom reakčného produktu za účelom sledovania

- vypierateľnosti Cu z vlákna
- termooxidačnej stability
- fotooxidačnej stability

Výsledky sú uvedené v nasledujúcej tabuľke č. 1.

Pre prípravu jednotlivých šarží polyami-

du bol použitý reakčný produkt pripravený zreagovaním 10 l roztoku etanolu obsahujúceho 1500 g 2-merkaptobenzimidazolu s 10 l etanolickeho roztoku, ktorý obsahoval 1700 g chloridu meďnatého dihydrátu. Reakcia prebehla za varu a miešania pod spätným chladičom. Po premytí a filtrácii získanej zrazeniny a vysušení vzniknutej zrazeniny, sa získal výsledný produkt s 78 %-nou výťažnosťou, obsahujúci 25,34 % hmot. medi.

Tabuľka č. 1

Extrakcia medi z PAD vlákien, ich termo- a fotostabilita v závislosti na obsahu reakčného produktu CuCl_2 s 2-merkaptobenzimidazolom

Obsah medi vo vlákne (ppm)	Doba extrakcie (h)				Zbytková pevnosť (%)	
	0,5	2	6	10	po termooxidácii (16 h/177 °C)	po fotooxidácii (Xenotest 1 200 h)
20	21	19	19	18	81,0	75,1
65	63	55	59	62	93,5	88,2
93	94	92	90	91	92,0	85,7
109	109	106	107	108	95,8	90,5
259	258	255	257	256	88,2	82,8
0	—	—	—	—	11,9	15,2

Príklad 2

Na granulát polykaprolaktámu obsahujúci 0,15 % hmot. TiO_2 , sme naniesli poprášením reakčný produkt CuCl_2 s 2-merkaptobenzimidazolom v množstve 0,045 % hmot., čo zodpovedá obsahu 110 ppm medi v polyamide. Takto upravený granulát sa zvláknil na taviaco-zmešovacom zariadení za vzniku nedĺžených vlákien. Po prebehnutí operácie dĺženia sme získali výsledné vlákno o relatívnej pevnosti 5,9 cN/dtex a s ťažnosťou 22,8 %.

Vlákná boli podrobené termooxidačnej deštrukcii v teplovzdušnom sterilizátore po dobu 16 hodín pri 177 °C.

Zbytková pevnosť vlákien po tepelnom namáhaní bola 85,8 % a ťažnosť stúpila na 34,5 %.

Odolnosť vlákien voči fotodegradácii sme zistili ožarovaním v Xenoteste po dobu 1 200 hodín.

Zbytková pevnosť vlákien po ožarovaní v Xenoteste bola 82,9 % a ťažnosť sa zvýšila na 26,9 %.

Vlákná pripravené tým istým spôsobom

bez prídavku stabilizátora, podobne ako je uvedené v príklade 1, vykazovali zbytkovú pevnosť po tepelnom namáhaní 11,9 % a po fotooxidácii v Xenoteste hodnotu 15,2 %. Ťažnosť klesla z pôvodných 23,3 % na 5 % pri tepelnom pôsobení a na hodnotu 18,8 % po Xenoteste.

Príklad 3

Do roztaveného polyhexametylénadipamidu sa pridal reakčný produkt CuCl_2 s 2-merkaptobenzimidazolom v takom množstve, aby výsledný obsah medi bol 120 ppm. Tavenina sa po zhomogenizovaní extrúderovým spôsobom zvláknila. Po bežnom spracovaní granulátu sa vyrobí výsledné vlákno s pevnosťou 6,5 cN/dtex a ťažnosťou 16,2 %.

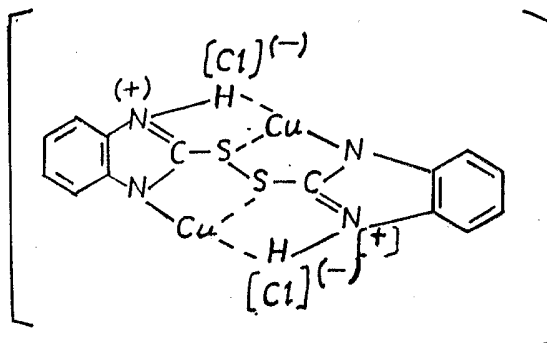
Vlákno bolo vystavené termooxidačnému a fotooxidačnému vplyvu ako v príklade 1 a 2.

Zbytkovú pevnosť po termooxidácii mali tieto vlákna na úrovni 87,2 % a ťažnosť stúpila na 25 %. Po umelom starnutí v Xenoteste vlákna vykazovali zbytkovú pevnosť v ťahu 79,8 % a ťažnosť sa zvýšila na 19,9 %.

PREDMET VYNÁLEZU

Polyamidy, najmä vlákna, odolné voči termooxidačnej a fotooxidačnej degradácii vyznačujúce sa tým, že pozostávajú z polyami-

du a prídavku reakčného produktu chloridu meďnatého s 2-merkaptobenzimidazolom vzorca



v množstve zodpovedajúcom 5 až 300 ppm meď na hmotnosť polyamidu.