

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

GRZEGORZ LEWANDOWSKI^{*)}, ESTERA RYTWIŃSKA, EUGENIUSZ MILCHERT

Politechnika Szczecińska
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Technologiczne metody otrzymywania poliamidu 12

Streszczenie — Scharakteryzowano właściwości oraz kierunki zastosowania poliamidu 12 (PA 12), podkreślając przy tym jego specyficzną pozycję w grupie przemysłowo wytwarzanych poliamidów. Na podstawie literatury (przede wszystkim patentowej) opisano technologiczne metody syntezy tego polimeru w wyniku dwuetapowej polimeryzacji ω -laurylolaktamu. Uwzględniono przy tym otrzymywanie różnorodnych typów PA 12, mianowicie o zwiększonej odporności na działanie czynników atmosferycznych, o zmniejszonej skłonności do pełzania i zwiększonej wytrzymałości zmęczeniowej oraz o zmniejszonej zawartości żelu („rybie oczy”).

Słowa kluczowe: poliamid 12, laurylolaktam, polimeryzacja, metody technologiczne, gatunki specjalne.

TECHNOLOGICAL METHODS OF POLYAMIDE 12 PRODUCTION

Summary — General characteristics of the properties and directions of applications of polyamide 12 (PA 12) are presented. Specific place of this polymer in the group of polyamides produced in the industrial scale is stressed. Technological methods of polyamide 12 synthesis *via* two-stage polymerization of lauro lactam were described on the basis of the literature (mainly patents). Preparations of various types of PA 12 showing improved resistance to elevated temperature, oxygen and light, improved creep characteristics and fatigue strength or lower content of gel (“fish eyes”) have been taken into consideration.

Key words: polyamide 12, lauro lactam, polymerization, technological methods, special grades.

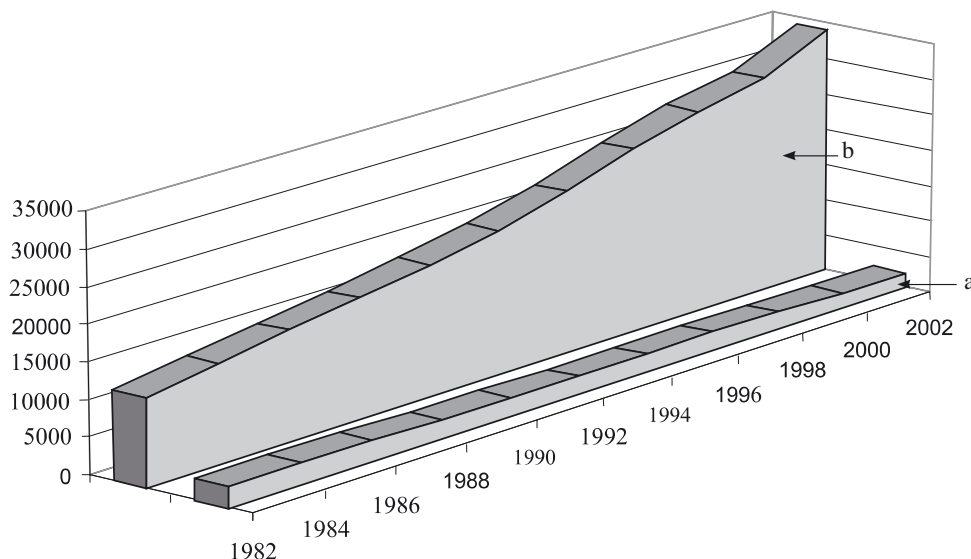
W ciągu ostatnich dwudziestu lat produkcja włókien celulozowych i syntetycznych na świecie wzrosła o 155 % — z 14,1 mln t w 1982 r. do 36,0 mln t w 2002 r. [1], przy czym włókna syntetyczne stanowią 94 % całości. Rysunek 1 przedstawia przebieg zmian światowej produkcji wspomnianych grup włókien w latach 1982—2002.

W tym samym okresie produkcja poliamidów (PA) wzrosła z 2,8 do 3,9 mln t/rok [1], czyli o 39 %. PA —

produkty polikondensacji diamin z kwasami dikarbonylowymi bądź polimeryzacji laktamów — należą do najbardziej rozpowszechnionych i najczęściej wykorzystywanych polimerów [2]. Jednak spośród wszystkich wytwarzanych poliamidów jedynie PA 6 (poli- ϵ -aminokaprolaktam), PA 11 (poli- ω -undekalaktam) i PA 12 (poli- ω -dodekalaktam) znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe [3].

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie otrzymywaniem PA 12, o czym świadczą publikacje firm UBE i Degussa, zaliczanych (obok firm Atofina i Ems-Grivory) do czołowych producentów poliamidu 12 (UBE —

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Grzegorz.Lewandowski@ps.pl



Rys. 1. Przebieg zmian światowej produkcji (w tys. ton) włókien celulozowych (a) i syntetycznych (b) w latach 1982—2002
 Fig. 1. Course of the changes in global production (in ktons) of cellulose fibers (a) and synthetic ones (b) in the period 1982—2002

9 000 t/r [4], Degussa — 12 000 t/r [5]). Światowa produkcja poliamidu 12 była w 1999 roku szacowana na 40 000 — 50 000 t/r [6]. Obecnie PA 12 produkują następujące firmy: w Niemczech — Hüls, we Francji — Elf-Atochem, w Szwajcarii — Emser Werke oraz w Stanach Zjednoczonych i Japonii — UBE, przy czym stosuje się warianty pracy zarówno ciągłej, jak i periodycznej.

Podstawowym celem tego artykułu jest omówienie metod wytwarzania laurylolaktamu (monomeru) i poli-amidu 12, ze szczególnym uwzględnieniem modyfikacji procesu polimeryzacji prowadzących do PA 12 o lepszej charakterystyce, wraz ze zwięzłym opisem najważniejszych właściwości i wynikających z nich kierunków zastosowania.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE POLIAMIDU 12

Poliamid 6 jest konkurencyjny w stosunku do PA 11 i PA 12 ze względu na cenę oraz mały współczynnik tarcia i zużycia, jednak te dwa ostatnie polimery zawierają znacznie mniejsze ilości monomeru oraz słabiej absorbują wilgoć ze środowiska, zachowując przy tym większą elastyczność. Niewielkie ilości monomeru w poliamidzie 12 pozwalają w odniesieniu do większości typów na ominięcie etapu jego ekstrahowania — operacji niezbędnej w procesie otrzymywania poliamidu 6. Mniejsza absorpcja wody powoduje natomiast większy opór elektryczny oraz większą stałość wymiarów (trwałość kształtu wytworów) wraz ze zwiększaniem stopnia wilgotności środowiska.

Stosunkowo niska temperatura topnienia (175 °C — 179 °C) pozwoliła na zastosowanie PA 12 do otrzymywania włókien metodą przędzenia ze stopu. W przeciwieństwie do wyrobów z PA 6 włókna, rury a także powłoki wykonane z PA 12 zachowują elastyczność w bar-

dzo niskiej temperaturze i mogą być stosowane nawet w temp. -70 °C, podczas gdy włókna z PA 6 stają się kruche już w temp. -30 °C.

Na szczególną uwagę zasługują takie właściwości fizyczne PA 12 jak zdolność do krystalizowania i do absorbowania wody [7]. Mianowicie, poliamid 12 wykazuje mniejszą tendencję do krystalizacji niż PA 6 bądź PA 6,6, co wynika z mniejszego udziału polarnych grup CONH w porównaniu z udziałem niepolarnych grup CH₂ w łańcuchach PA 12. Także mniejsza absorpcja wilgoci przez PA 12 niż przez PA 6 jest spowodowana przez ten sam czynnik. Najogólniej można stwierdzić, że PA 12 pod względem właściwości mieści się pomiędzy PA 6 bądź PA 6,6 a polietylenem.

Ze względu na bardzo dobrą charakterystykę mechaniczną, termiczną i elektryczną poliamid 12 znalazł szerokie zastosowanie m.in. do wyrobu powłok ochronnych kabli, przewodów i rur [8] oraz przewodów rurowych w hamulcach aerodynamicznych [9].

Alifatyczne poliamidy trudniej ulegają biodegradacji niż alifatyczne poliestry, pomimo pewnego podobieństwa w budowie chemicznej tych produktów. Gorsza biodegradowalność PA jest związana z występowaniem dużej międzycząsteczkowej siły kohezji spowodowanej przez pochodzące z grup CONH wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami poliamidu.

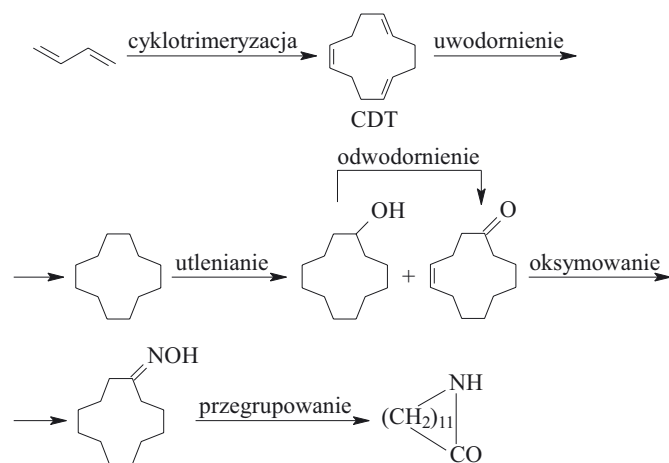
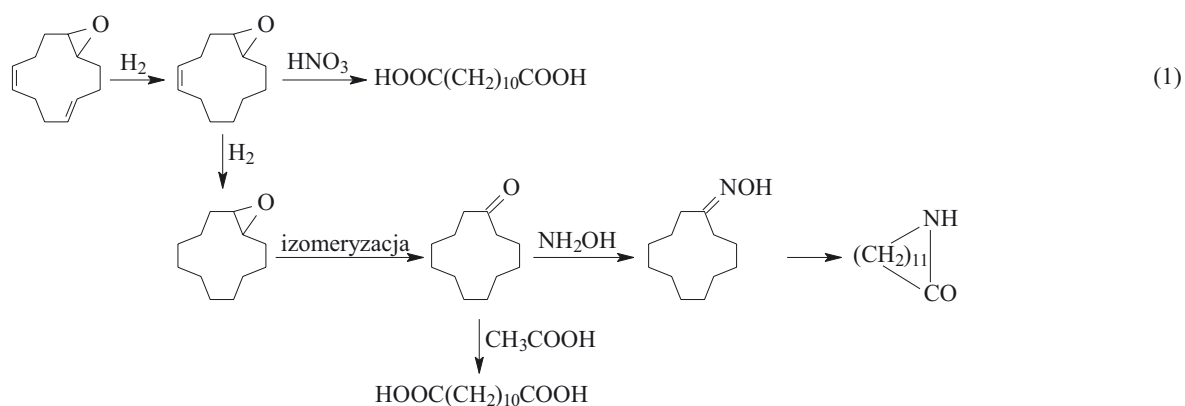
Jednak na uwagę zasługuje fakt, że istnieją bakterie zdolne do rozkładania poliamidu 12. Tomita i Ikeda [10, 11] wyizolowali z próbek gleby takie właśnie termofilowe bakterie z rodziny *Bacillus pallidus* i *Geobacillus thermocatenuatus*. Optymalna temperatura ich wzrostu wynosi 55—60 °C, a PA 12 ulega zeszkleniu już w temp. < 60 °C i wówczas struktura polimeru staje się luźniejsza, co ułatwia biodegradację. Możliwość wykorzystania bakterii do biodegradacji PA 12 sprawia, że stosowa-

nie go jest zgodne z zasadami „zielonej chemii”, ponadto zaś pozwala na uniknięcie stosunkowo drogiego etapu recyklingu odpadów [12].

OTRZYMYWANIE MONOMERU

Surowcem do produkcji PA 12 jest laurylolaktam (ω -dodekanolaktam), którego otrzymywanie jest stosunkowo złożone i przebiega wieloetapowo. Obecnie w pro-

W ostatnich latach pojawiły się publikacje opisujące otrzymywanie laurylolaktamu z 1,2-epoksy-5,9-cykłododekadienu [15, 16]. Ten ostatni wytwarza się w wyniku epoksydowania cykłododekatrienu [17]. Katalityczne uwodornienie 1,2-epoksy-5,9-cykłododekadienu prowadzi do epoksycykłododecenu [18] i epoksycykłododekanu [19], zaś izomeryzacja epoksycykłododekanu pozwala na uzyskanie cykłododekanonu [20]. Dalsze etapy przebiegają identycznie jak w metodzie firmy



Schemat A. Chemiczny opis opracowanego przez firmę Hüls procesu produkcji laurylolaktamu (por. tekst)

Scheme A. Chemical description of laurylolactam production, elaborated by Hüls company (see text)

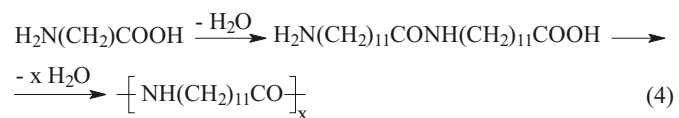
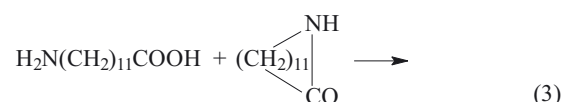
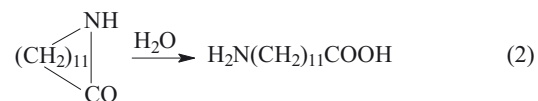
dukcji laurylolaktamu stosuje się najczęściej metodę opracowaną przez firmę Hüls [13] (schemat A).

Na pierwszym etapie prowadzi się cyklotrimeryzację 1,3-butadienu do 1,5,9-cykłododekatrienu (CDT) [14], a następnie uwodarnia się CDT do cykłododekanu. Cykłododekan utleniany jest do cykłododekanonu i cykłododekanolu (który odwodornia się również do cykłododekanonu). Cykłododekanon w kolejnej reakcji z hydroksyloaminą tworzy oksym cykłododekanonu, a z niego, po przegrupowaniu Beckmanna, otrzymuje się docelowy laurylolaktam. Powstające jako związki przejściowe cykłododekanon lub cykłododekanol można też utlenić do kwasu 1,10-dekanodikarboksylowego.

Hüls, można więc otrzymać zarówno laurylolaktam, jak i kwas 1,10-dekanodikarboksylowy [21]. Omówiony przebieg tej alternatywnej metody przedstawia równanie (1) [22].

OGÓLNA METODA OTRZYMYWANIA PA 12

Technologia otrzymywania PA 12 jest zbliżona do znanego procesu produkcji PA 6 na drodze polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu w wariacie ciągłym lub periodycznym [23]. Po dokonanych w ciągu ostatnich trzydziestu lat usprawnieniach, poliamid 12 najczęściej wytwarza się dwuetapowo [24]. W przypadku zastosowania jako monomeru wyjściowego ω -laurylolaktamu pierwszą reakcją stanowi otwarcie pierścienia tego związku pod wpływem niewielkiej ilości wody (3–5 % mas.), co prowadzi do powstania kwasu ω -aminoundekano-



ksylowego [równanie (2)]. Kwas ten tworzy oligoaddukty z ω -laurylolaktamem [równanie (3)], a jednocześnie może ulegać polikondensacji [równanie (4)]. Gdy w charakterze monomeru używany jest od razu kwas ω -aminoundekanokarboksyłowy, to PA 12 powstaje tylko w wyniku polikondensacji tego kwasu.

Przedstawiony poniżej szczegółowy opis typowego technologicznego rozwiązania procesu polimeryzacji ω -laurylolaktamu pochodzi ze wspomnianego opisu patentowego [24]. Pierwszy etap (tzw. prepolimeryzacja) można prowadzić w zakresie temp. 270–310 °C. W obecności podanej ilości wody i w temp. 270 °C ciśnienie w autoklawie wynosi nie więcej niż 1,5 MPa. Na tym etapie następuje stopienie monomeru i utworzenie prepolimeru. Jego lepkość względna (η_r) powinna wynosić 1,1–1,6. Gdy $\eta_r < 1,01$ znacznie przedłuża się czas prowadzenia kolejnego etapu polimeryzacji. Jest nim tzw. polimeryzacja następcza, podczas której następuje wzrost ciężaru cząsteczkowego produktu.

Realizacja polimeryzacji następczej wymaga usunięcia wody (użytej jako aktywator lub wydzielonej w procesie), redukcji ciśnienia i ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w temp. ≤ 320 °C. Etap ten można prowadzić pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym do 1,33 kPa w temp. 240–320 °C. Czas polimeryzacji powinien wynosić co najmniej 5 minut, ale zwykle jest dłuższy. Uzyskany tą metodą poliamid 12 charakteryzuje wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) $\geq 0,1$ g/10 min i $\eta_r = 2,1$ –3,3. Wartość $\eta_r > 3,5$ powoduje pogorszenie płynności stopionego materiału, co utrudnia jego przetwórstwo. W przypadku, gdy $\eta_r < 1,9$ uzyskuje się wprawdzie lepszą płynność polimeru, ale pojawiają się trudności z uzyskaniem dobrego odlewu spowodowane słabszą pamięcią kształtu. Trudniej również uzyskać produkt o wymaganej charakterystyce pełzania i charakterystyce zmęczeniowej. Gdy wartość *MFR* $< 0,1$ g/10 min znacznie zmniejsza się zdolność polimeru do formowania nawet metodą wytłaczania, co jest przeszkodą w uzyskiwaniu rur, folii itp.

W procesie otrzymywania polimeru istotną rolę odgrywa temperatura. Prepolimeryzacja prowadzona w temp. < 270 °C wymaga względnie długiego czasu jej trwania (15–20 h) lub przedłużenia czasu polimeryzacji następczej; obydwie te czynniki zmniejszają zdolność produkcyjną instalacji. Natomiast w temp. > 320 °C intensywnie powstają produkty uboczne, które mogą spowodować niepożądane zabarwienie docelowego produktu. Aby przyspieszyć polimeryzację, do układu reakcyjnego dodaje się 50–3 000 ppm kwasu fosforowego (V) lub (III), kwasu pirofosforowego bądź fosforanów metali ziem alkalicznych.

W celu regulowania ciężaru cząsteczkowego powstającego polimeru i ustabilizowania lepkości stopionego poliamidu dodaje się aminę lub kwas karboksylowy; najczęściej są to lauryloamina, benzyloamina, kwas octowy, propionowy, masłowy bądź adypinowy. Związki te blokując końcowe grupy łańcucha polimeru (odpowiednio, karboksylowe lub aminowe) uniemożliwiają

destrukcyjne reakcje acydolizy i aminolizy. Dzięki temu polimer staje się stabilniejszy termicznie i jednocześnie ustala się jego lepkość w stanie stopionym.

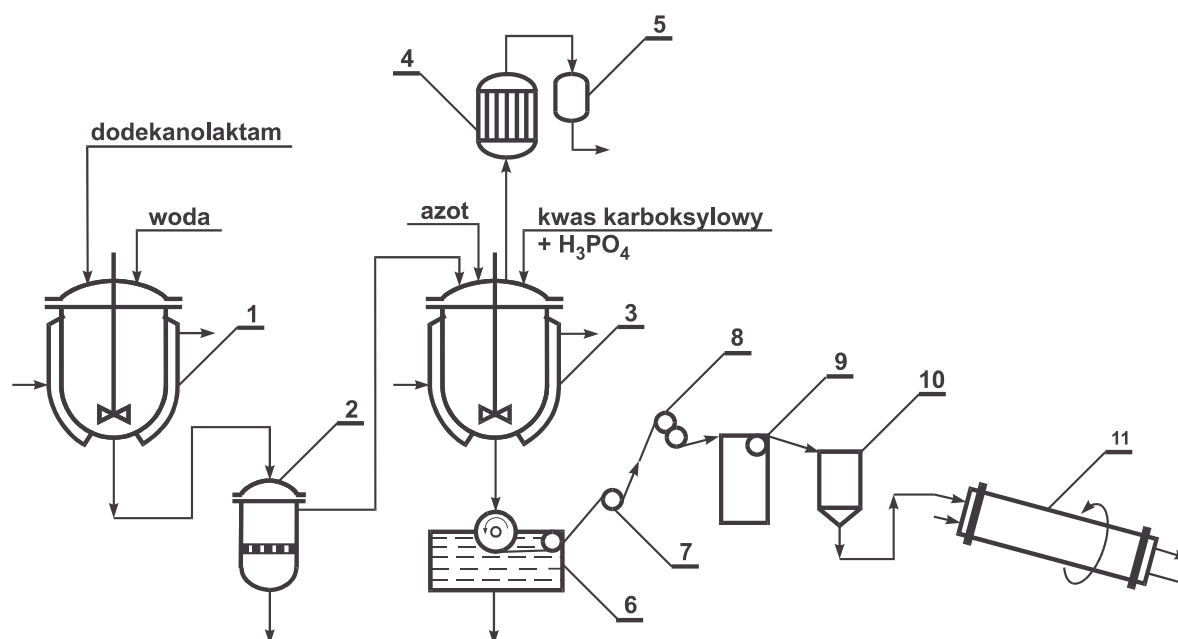
Właściwości PA 12 można modyfikować stosując plastyfikatory (3–20 % mas.) oraz poliolefiny (3–25 % mas.). Typowe plastyfikatory to związki z grupy estrów kwasów ftalowych, tłuszczowych bądź fosforowych, a także alkiloamidy. Używaną poliolefiną może być zaś kopolimer blokowy lub szczepiony, uzyskany w wyniku kopolimeryzacji olefiny (etylenu i/lub propylenu) z α, β -nienasyconym kwasem karboksylowym lub jego pochodną.

Dodatek plastyfikatora poprawia elastyczność i udarność polimeru, zwłaszcza w niskiej temperaturze, jeżeli jednak jego ilość jest większa niż 20 % to jednocześnie zwiększa się skłonność do pełzania. Użycie modyfikującej poliolefiny w ilości < 3 % ogranicza skuteczność poprawy udarności (zwłaszcza w niskiej temperaturze), natomiast ilość przekraczająca 25 % również powoduje wspomnianą podatność na pełzanie.

W celu uzyskania modyfikatora stanowiącego kopolimer szczepiony stosuje się metody, w których poliolefina (zawierająca etylen i/lub propylen jako główny składnik) jest topiona lub rozpuszczana w rozpuszczalniku. Do stopionej lub rozpuszczonej poliolefiny wprowadza się szczepiony komonomer, czyli α, β -nienasycony kwas karboksylowy lub jego pochodną oraz inicjator reakcji rodnikowej, np. nadtlenek organiczny lub związek azowy. Otrzymaną mieszaninę, mieszając, powoli ogrzewa się.

Do poliamidu 12 dodaje się powszechnie używane środki polepszające właściwości użytkowe, mianowicie: przeciwutleniacze (na podstawie np. fenolu lub tioeteru), stabilizatory cieplne (związki cyno- lub ołowioorganiczne), czynniki poprawiające odporność na wodę (pochodne salicylanów, benzofenonu, benzotriazolu), środki antystatyczne (alkiloaminy, alkiloamidy, eteralkilowe), nieorganiczne antypireny (fosfor czerwony, tlenek cyny, tritlenek antymonu), a także olej, pigment lub barwnik. Te dwa ostatnie środki pomocnicze można dodawać do stopionego PA 12 bądź wcześniej, już do monomerycznego laurylolaktamu. Uproszczony schemat technologiczny produkcji polilaurylolaktamu (poliamidu 12) pokazano na rys. 2 [25].

Do zbiornika z mieszałem (1) wprowadza się ω -dodekalaktam, dodaje niewielką ilość wody i topi monomer w temp. 180 °C. Stop podaje się przez filtr (2) do reaktora polimeryzacji (3), do którego dodaje się przyspieszaczy, wodny roztwór kwasu fosforowego (V) (0,2 % mas.) i kwas adypinowy (0,3 % mas.). Prepolimeryzacja przebiega w temp. 280 °C pod ciśnieniem 0,6 MPa w ciągu 8–10 h. Po upływie tego czasu ciśnienie redukuje się do atmosferycznego i oddestylowuje wprowadzoną uprzednio wodę wykorzystując chłodnicę płaszczoworurową (4). W atmosferze azotu polimer wytłacza się przez dolny otwór autoklawu do wanny chłodzącej z bębniem (6). Tworząca się taśma polimeru przechodzi



Rys. 2. Uproszczony schemat technologiczny produkcji PA 12 z laurylolaktamu [25]: 1 — aparat do topienia laktamu, 2 — filtr, 3 — autoklaw do polimeryzacji, 4 — chłodnica płaszczowo-rurowa, 5 — zbiornik kondensatu wodnego, 6 — wanna chłodząca z bębniem, 7 — walce kierujące, 8 — walce ciągnące, 9 — krajalnice, 10 — zbiornik granulatu, 11 — suszarka próżniowa
 Fig. 2. Simplified technological scheme of PA 12 production [25]: 1 — apparatus for melting of lauro lactam, 2 — filter, 3 — polymerization autoclave, 4 — jacket-pipe condenser, 5 — condensation water tank, 6 — cooling tank with cylinder, 7 — guide rolls, 8 — draw rolls, 9 — cutters, 10 — granulated product storage tank, 11 — vacuum drier

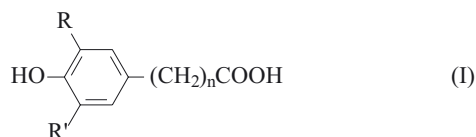
przez walce kierujące (7) oraz walce ciągnące (8) i wchodzi do krajalnicy (9). Rozdrobniony polimer suszy się w suszarce próżniowej (11) w temp. 80 °C pod ciśnieniem 0,013 MPa do wilgotności < 0,1 %.

OTRZYMYWANIE NIEKTÓRYCH SPECJALNYCH TYPÓW PA 12

PA 12 o zwiększonej odporności na warunki zewnętrzne

Dotyczący tej tematyki patent firmy Hüls [26] zastrzegł sposób wytwarzania PA 12 o zwiększonej odporności na wysoką temperaturę, tlen i światło. Otrzymywano go w wyniku polimeryzacji laurylolaktamu w obecności dwóch kwasów:

— 0,4—1,5 % mas. kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze:



gdzie: n — liczba całkowita z przedziału 0—4, R i R' grupy alkilowe o 1—5 atomach C oraz

— 0,05—0,3 % mas. kwasu fosforowego(V) lub (III).

Hydrolityczną polimeryzację laurylolaktamu prowadziło jedno- lub wieloetapowo w temp. 220—320 °C pod ciśnieniem autogenicznym, w obecności wody w ilości 0,5—10 % mas.

PA 12 o ulepszonej charakterystyce zmęczeniowej i ograniczonej podatności na pęcznienie

W patentach USA [27, 28] przedstawiono technologię otrzymywania poliamidu 12 odznaczającego się bardzo dobrą charakterystyką zmęczeniową i pęcznienia. Prepolimeryzację wobec wody prowadzi się w autoklawie — najpierw pod ciśnieniem autogenicznym, po czym zwiększa się ciśnienie i usuwa wodę z mieszaniny reakcyjnej. Na drugim etapie, realizowanym w konwencjonalnym polimeryzatorze, polilaurylolaktam ogrzewa się w temp. 280—310 °C pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 10—25 h. Dobierając czas prowadzenia polimeryzacji następczej można regulować lepkość produktu i zawartość w nim wyjściowego monomeru.

Tego typu PA 12 można również otrzymywać w krótszym czasie, prowadząc dwuetapowy proces w wyższej temperaturze. Laurylolaktam ogrzewa się przez 2—5 h w temp. 305—330 °C w obecności 20—60 % mol. wody i 0,1—0,5 % mol. kwasów karboksylowych (o 2—5 atomach C) użytych indywidualnie lub w postaci mieszanin. Po usunięciu wody polimer, mieszając, ogrzewa się w ciągu kolejnych 1—4 h w temp. 280—330 °C pod ciśnieniem atmosferycznym. Na obu etapach polimeryzacji stosuje się gaz obojętny (najczęściej N₂).

PA 12 o zmniejszonej zawartości żelu „rybie oczy”

W opisie patentowym USA [29] stwierdzono, że w celu otrzymania polimeru o małej zawartości mono-

meru w polimeryzacji laurylolaktamu prowadzonej w obecności wody niezbędne jest utrzymywanie temperatury procesu ≥ 290 °C. W polimerze wzrasta jednak wówczas zawartość żelu zwanego zwyczajowo „rybie oczu”, tj. inkluzji oligomerów w polimerze. Pogarsza to właściwości użytkowe wielu wyrobów — włókien ciągłych, nici a zwłaszcza folii. Matowe, zagęszczone sekwencje na powierzchni folii powodują jej nieatrakcyjny wygląd i utrudniają lub wręcz uniemożliwiają pokrywanie jej farbami. Niedogodności te można zminimalizować w procesie dwuetapowym, prowadząc wprawdzie prepolimeryzację laurylolaktamu w temp. 265—320 °C, lecz polimeryzację następczą już tylko w temp. < 265 °C. Otrzymany w ten sposób polilaurylolaktam wykazuje niewielką zawartość zarówno ekstraktu monomeru, jak i „rybich oczu”.

W innym patencie USA [30] opisano prostszą metodę otrzymywania PA 12 o małej zawartości żelu. Polimeryzację prowadzi się w obecności wody i kwasów mono- lub dikarboksylowych jako regulatorów długości łańcucha. Poliamid 12 otrzymuje się wówczas jednoetapowo w temp. 260—340 °C lub dwuetapowo, obniżając temperaturę na drugim etapie.

PA 12 przydatny do powlekania metali

W przywoływanym już patencie amerykańskim [29] stwierdzono, że realizacja procesu w obecności silnie kwaśnych katalizatorów, takich jak kwas fosforowy(V) i (III) bądź kwas *p*-toluenosulfonowy, jest niekorzystna z powodu intensyfikowanej wysoką temperaturą hydrolitycznej degradacji utworzonego polilaurylolaktamu pod wpływem zalegającego w polimerze katalizatora. Jednak okazało się [31], że i w obecności kwasu fosforowego można uzyskać polilaurylolaktam przydatny do powlekania metali w wysokiej temperaturze. Taki granulata PA 12 otrzymuje się wówczas, gdy po ochłodzeniu do temp. -50 — 0 °C poddaje się go ekstrakcji metanolem lub etanolem.

PODSUMOWANIE

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania poliamidem 12 ze względu na jego wyjątkowe właściwości fizykochemiczne i mechaniczne oraz względnie łatwą biodegradowalność. PA 12 znalazł szerokie zastosowanie m.in. do wyrobu powłok ochronnych kabli, przewodów i rur, przewodów rurowych w hamulcach aerodynamicznych, itp.

PA 12 otrzymuje się z ω -laurylolaktamu metodą dwuetapową. Na pierwszym etapie (prepolimeryzacja) pod wpływem niewielkiej ilości wody następuje otwarcie pierścienia ω -laurylolaktamu z utworzeniem kwasu ω -aminoundekanokarboksylowego, który tworzy oligoaddukty z ω -laurylolaktamem; równocześnie zachodzi oligokondensacja kwasu ω -aminoundekanokarboksylowego. Na drugim etapie polimeryzacji zwiększa się ciężar

cząsteczkowy PA 12 w wyniku poliaddycji ω -laurylolaktamu do oligomerów i polikondensacji kwasu oligo- ω -aminoundekanokarboksylowego. Sposoby prowadzenia procesu modyfikuje się w zależności od przeznaczenia gotowego poliamidu (polimery o polepszonej charakterystyce zmęczeniowej i ograniczonej podatności na pęcznienie, produkty odporne na działanie wysokiej temperatury, tlenu i światła oraz PA 12 o zmniejszonej zawartości żelu, czyli tzw. „rybich oczu”).

Ogólnie biorąc, o charakterystyce powstającego polimeru decyduje ilość i rodzaj dodanych kwasów (karboksylowego oraz fosforowego) stanowiących katalizatory otwarcia pierścienia laktamu, a także ilość wody obecna na etapie prepolimeryzacji. Istotne znaczenie ma również temperatura, ciśnienie i czas prowadzenia każdego z etapów.

LITERATURA

- Horn F. J.: *Fiber Organon*, June 2003.
- Dutkiewicz S., Boryniec S.: *Polimery* 2003, **48**, 116.
- Aharoni S. M.: „n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties”, John Wiley & Sons Ltd., Anglia 1997.
- UBE, *Annual Report* 2002.
- Anonim: *Chemical Week* 2002, 8 maja, 20.
- Anonim: *Chemical Week* 1999, 3 czerwca, 7.
- Hopf G.: „Nylon 12-Huels in comparison to other nylons”, Data Sheet 2001.
- Anonim: *Mod. Plast.* 1998, **75**, nr 10, 110.
- Gabriele M. C.: *Mod. Plast.* 1999, **76**, nr 5, 30.
- Tomita K., Hayashi N., Ikeda N., Kikuchi Y.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 511.
- Tomita K., Ikeda N., Ueno A.: *Biotechnol. Lett.* 2003, **25**, 1743.
- Kijeński J., Polaczek J.: *Polimery* 2004, **49**, 667.
- Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., Leprince P.: „Procédés de petrochimie”, Éditions TECHNIP, Paryż 1986, str. 316.
- Lewandowski G.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, 507.
- Pat. USA* 6 043 383 (2000).
- Pat. europ.* 0 950 659 (1999).
- Likhomanenko V. A., Ziganshina E. Kh., Tsvetkov V. F., Korshunov S. P., Guseva V. V., Zakharkin L. I.: *Neftekhim.* 1987, **27**, nr 4, 544.
- Chernyshkova F. A., Mushenko D. V., Lebedeva E. G., Setenova V. V.: *Neftepererab. Nftekhim.* 1973, nr 8, 28.
- Pat. USA* 6 414 169 (2002).
- Pat. USA* 6 417 404 (2002).
- Pat. bryt.* 878 241 (1961).
- Gruszkowska E., Lewandowski G.: *Przem. Chem.* 2004, **83**, 559.
- Kirk-Othmer „Encyclopedia of Chemical Technology”, Wiley & Sons Inc., Wiley Interscience 1982, t. 18, str. 406.
- Pat. USA* 6 538 099 (2002).
- Praca zbiorowa: „Technologia tworzyw sztucznych”, red. Korszak W. W., WNT, Warszawa 1981.
- Pat. USA* 3 809 678 (1974).
- Pat. USA* 6 541 085 (2003).
- Pat. bryt.* 1 077 310 (1967).
- Pat. USA* 3 799 899 (1974).
- Pat. USA* 4 028 314 (1977).
- Pat. USA* 4 273 919 (1981).

Otrzymano 1 III 2005 r.