

POLYMERIZACE A KOPOLYMERIZACE HEXANO-6-LAKTAMU

JIŘÍ BROŽEK, IRENA PROKOPOVÁ a JAN RODA

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: jiri.brozek@vscht.cz, irena.prokopova@vscht.cz, jan.roda@vscht.cz

Došlo dne 31.I.2002

Klíčová slova: hexano-6-laktam, polymerizace, kopolymerizace, blokové kopolymery, iniciátory, cyklické oligomery

Obsah

1. Úvod
2. Neaktivovaná aniontová polymerizace hexano-6-laktamu
3. Kopolymerizace hexano-6-laktamu
4. Cyklické oligomery hexano-6-laktamu
5. Závěr

1. Úvod

Hexano-6-laktam, tradičně označovaný jako ϵ -kaprolaktam (KL), lze převést v polymer hydrolytickým, aniontovým i kationtovým mechanismem. Hydrolytická polymerizace KL se stala již v roce 1939 průmyslově využívanou technologií pro výrobu polyamidu 6 (PA 6). Později, byť ve výrazně menším měřítku, se začala využívat i aniontová polymerizace KL ve formách, a to především pro výrobu masivních odlitků, často i komplikovaných tvarů. Podrobnému studiu mechanismu otevírání laktamových cyklů, v naprosté většině sedmičlenného KL, v iniciační a růstové reakci polymerizace, vedlejším reakcím, které doprovázejí růstovou reakci, i kinetickým aspektům polymerizace byla věnována dlouhá řada prací, z nichž nejvýznamnější jsou shrnuty v monografiích¹⁻⁴.

Na VŠCHT v Praze má studium problematiky polymerizace a kopolymerizace laktamů padesátiletou tradici. Jeho začátky jsou spojeny se jménem zakladatele Ústavu (dříve katedry) polymerů VŠCHT v Praze prof. O. Wichterla.

V posledním desetiletí se v Ústavu polymerů VŠCHT v Praze soustředil zájem na poli přípravy a charakterizace polyamidů zejména na studium méně obvyklých iniciačních systémů polymerizace KL, na přípravu blokových kopolymerů s poly(ϵ -kaprolaktamovými) a elastomerními bloky a na studium tvorby cyklických oligomerů KL a jejich vlastnosti.

2. Neaktivovaná aniontová polymerizace hexano-6-laktamu

Na růstové reakci aniontové polymerizace laktamů se podílí aniontově aktivovaný monomer (laktamát) a N-acylo-

vaný laktam⁴, tvořící neiontová růstová centra. Obě složky (iniciátor a aktivátor) mohou být dodávány do polymerizačního systému buď přímo, nebo ve formě vhodného prekurzoru. [Terminologická poznámka: Bazická složka produkující aniontově aktivovaný laktam, zde nazývaná iniciátor, bývá někdy v literatuře označována jako katalyzátor a složka, která je růstovým centrem nebo jeho prekurzorem jako iniciátor (zde aktivátor).]

Kombinace laktamátu a aktivátoru zaručuje vysokou rychlost polymerizace – tato polymerizace bývá označována jako aktivovaná. Při iniciaci samotným laktamátem, tzv. neaktivované polymerizaci, se aktivátor (N-acyllaktam) vytváří v polymerizačním systému pomalou N-acylací aniontově aktivovaného laktamu neutrálním laktamem (disproporcionační reakce). Klíčovou složkou polymerizačního systému je iniciátor, který významně ovlivňuje průběh polymerizačního procesu i vlastnosti konečného produktu. K iniciaci aniontové polymerizace KL se využívají většinou alkalické laktamáty, nejčastěji sodná či draselná sůl KL. Méně rozšířenými iniciátory jsou hořčičnaté soli odvozené od KL; ϵ -kaprolaktammagneesiumbromid (KLMgBr) se však stal důležitou složkou iniciačních systémů pro přípravu blokových kopolymerů s bloky poly(ϵ -kaprolaktamu) a polyetheru technologií „reaction injection moulding“ (RIM).

Zatímco různým aspektům aktivované aniontové polymerizace KL byla v minulosti i z praktických důvodů věnována značná pozornost, neaktivovaná polymerizace zůstala stranou zájmu. Touto polymerizací s nízkou koncentrací růstových center jsme se začali detailněji zabývat především proto, že dovoluje citlivé testování aktivity a kvality použitých iniciátorů a stejně tak i testování vlivu nečistot včetně vody na průběh aniontové polymerizace.

Z porovnání průběhu neaktivované aniontové polymerizace KL iniciované jeho sodnou solí (KLNa) připravenou *in situ* reakcí KL s methanoličným roztokem CH_3ONa (cit.⁵) s dřívějšími literárními údaji⁶ lze soudit, že iniciátor připravený *in situ* má mírně nižší aktivitu než pečlivě izolovaná sodná sůl KL. Polymerizace byly prováděny v širokém rozmezí koncentrace iniciátoru (0,2–10 mol.%) a při teplotách pod i nad teplotou tání vznikajícího polyamidu. Pro počáteční, autoakcelerační fázi polymerizace, během níž se pomalou disproporcionační reakcí tvoří růstová centra, byla stanovena zdánlivá aktivační energie $E_a = 230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Druhé fázi, která se vyznačuje formálně nultým kinetickým řádem reakce vzhledem k monomeru, odpovídá zhruba poloviční aktivační energie, totiž $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, souhlasně s E_a odpovídající aktivované polymerizaci⁴. Necelistvý, teplotně závislý řád reakce vzhledem k iniciátoru v obou stadiích polymerizace svědčí o neobvykle komplikovaném reakčním mechanismu, kde je růstová reakce doprovázena bazicky katalyzovanými vedlejšími reakcemi včetně štěpení řetězců. Odpovídá tomu i průběh viskozitního průměru polymerizačního stupně vznikajícího polymeru, který prochází maximem při dosažení asi 80 % obsahu polymeru⁵.

Již dříve bylo prokázáno⁷, že iniciátor KLMgBr dávko- vaný v izolované formě, nebo vznikající *in situ* reakcí ethylmag-

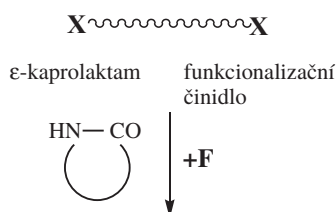
nesiumbromidu (EtMgBr) s KL, disproportionuje v polymerizačním systému na di(ϵ -kaprolaktamát) hořečnatý (KL_2Mg) a bromid hořečnatý. Iniciační aktivita KLMgBr je výrazně vyšší než aktivita KL_2Mg (cit.⁸) a v obou případech významně závisí na způsobu jejich přípravy. Pro přípravu KL_2Mg jsme testovali několik syntetických postupů. Nejčistší produkt s nejnižším podílem solvatovaného rozpouštědla byl získán reakcí KL s diethylmagnesiem v bezvodém etheru⁹.

Společným rysem neaktivovaných aniontových polymerizací iniciovaných sloučeninami hořčíku – KL_2Mg , KLMgBr i EtMgBr – je absence autoakcelerační periody⁸, která je typická pro polymerizace iniciované alkalickými solemi laktamu. Pozoruhodná je také dosud nepopsaná nevýrazná závislost rychlosti polymerizace na koncentraci iniciující sloučeniny hořčíku. Na rozdíl od iniciace KLNa (cit.⁵), kdy polymer vzniká vyšší rychlostí než při iniciaci hořečnatými sloučeninami a jeho maximálně dosažitelný obsah odpovídá rovnovážnému složení produktu polymerizace při dané teplotě, ustavuje se v případě iniciace KL_2Mg , KLMgBr i EtMgBr limitní obsah polymeru, jehož hodnota je nižší, než odpovídá příslušné rovnováze. Velmi zajímavým aspektem těchto polymerizací

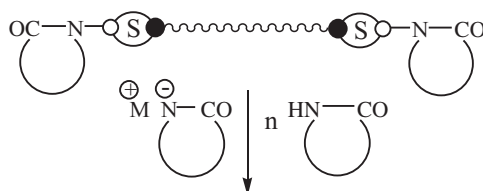
je také potlačení tvorby cyklických oligomerů¹⁰ (viz kapitola 4).

Rozdílný je i vliv vody, účinného inhibitoru polymerizace, na polymerizační systémy iniciované jednak alkalickou solí laktamu, jednak sloučeninami hořčíku¹¹. Při polymerizaci iniciované KLNa se s rostoucí koncentrací vody logicky, v důsledku současné hydrolyzy N-acyllaktamových růstových center a iniciátoru, prodlužuje autoakcelerační perioda polymerizace a výrazně klesá polymerizační stupeň vznikajícího polymeru. Nepřesahuje-li obsah vody poloviční hodnotu počáteční koncentrace iniciátoru, je polymerizační systém schopen dosáhnout rovnovážného obsahu polymeru¹¹. Neaktivovaná aniontová polymerizace KL iniciovaná sloučeninami hořčíku je vůči vodě podstatně méně citlivá. Pokles polymerizační rychlosti a polymerizačního stupně vznikajících polymerů je v závislosti na rostoucím obsahu vody pozvolnější. Naopak limitní obsah polymeru s rostoucí koncentrací vody zřetelně klesá. Snížení polymerizačních stupňů produktů polymerizace lze v obou případech iniciace přisoudit štěpení makromolekul vlivem anorganické báze, která vzniká reakcí iniciátoru s vodou. Reakcí Mg iniciátorů s vodou může dochá-

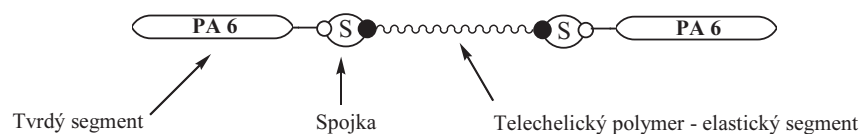
Funkcionalizace telechelického polymeru



Struktura růstového centra



Architektura kopolymeru



X	F	
-OH	OCN-R-NCO	-O-CO-NH-R-NH-CO-
-NH ₂		-NH-CO-NH-R-NH-CO-
-OH	 -N-CO-R-CO-N-CO 	-O-CO-R-CO-
-NH ₂		-NH-CO-R-CO-

Schéma 1. Příprava blokových kopolymerů poly(ϵ -kaprolaktamu)

zet ke vzniku hydroxyderivátů hořčíku, které jsou schopny v tavenině KL podléhat kondenzačním reakcím, obdobně jako je tomu při řízené hydrolyze alkoxidů kovů za vzniku oxopolymeru¹². Iniciátory tak mohou efektivně vázat vodu a kinetika polymerizace není její přítomností v polymerizační násadě výrazně ovlivněna.

3. Kopolymerizace hexano-6-laktamu

Modifikace vlastností PA 6, resp. úpravy jeho vlastností na míru, lze dosáhnout jak chemickou, tak fyzikální cestou. Fyzikální modifikace spočívá v přípravě směsí, většinou s použitím kompatibilizátorů¹³. Náš zájem se soustřeďuje na chemické modifikace – programově na přípravu blokových kopolymerů PA 6 a kopolymerizace KL s jinými monomery.

Cestou k syntéze blokových kopolymerů PA 6 je aniontová polymerizace KL na vhodně modifikovaných koncových skupinách telechelických polymerů. Výzkum jsme zaměřili na testování a optimalizaci parametrů, které ovlivňují polymerizační proces a mechanické vlastnosti připravených materiálů, a to i z hlediska možného komerčního využití. V závislosti na podmínkách přípravy, obsahu a délce bloků lze regulovat vlastnosti modifikovaného PA 6 od tvrdých až po velmi houževnaté materiály. Základní postup přípravy blokových kopolymerů spočívá v transformaci koncových skupin telechelického polymeru na N-acyllaktamová růstová centra pro následnou polymerizaci KL (schéma 1).

V nedávné době byl v Ústavu polymerů VŠCHT v Praze vypracován postup chemické modifikace PA 6 elastickými bloky polybutadienu (PBD) (cit.^{13,14}). K modifikaci se využívá α,ω -dihydroxypolybutadien (DHPBD), který je připravován v Kaučuku a.s., Kralupy n.Vlt. Pro funkcionalizaci DHPBD rozpuštěného v tavenině KL se osvědčily aromatické diisokyanáty, zvláště pak 2,4(6)-toluendiisokyanát (TDI). Prakticky shodných výsledků funkcionalizace bylo dosaženo i s derivátem TDI, jehož isokyanátové skupiny byly blokovány reakcí s KL. Po přidavku iniciátoru do polymerizačního systému s funkcionalizovaným telechelickým polymerem vzniká v průběhu několika desítek minut, v závislosti na teplotě polymerizace a koncentraci iniciačního systému, blokový kopolymer.

Mechanické vlastnosti připravených blokových kopolymerů jsou určovány obsahem zabudované elastické fáze a její molární hmotností¹⁴. Oproti nemodifikovanému PA 6 se houževnatost zvyšuje až řádově už při obsahu 10 hm.% PBD v kopolymeru, modul pružnosti v tahu a mez pevnosti v tahu se snižují až o polovinu. S rostoucím obsahem polybutadienové fáze se zvyšuje amorfní podíl fáze polyamidové a rovnovážná sorpce vody¹³.

Výrazného zjednodušení přípravy kopolymerů s bloky PA 6 a PBD pro technologické aplikace bylo dosaženo vyražením diisokyanátů při přípravě polymerizační náklady. Ve spolupráci s a.s. Kaučuk Kralupy nad Vltavou byla funkcionalizace DHPBD 2,4(6)-toluendiisokyanátem a následující zablokování volných isokyanátových skupin KL provedeno *extra situ*¹⁵. Výsledkem je netoxický prepolymer s růstovými centry pro polymerizaci KL, která jsou k PBD připojena karbamátovými vazbami, viz schéma 1. Tento polymerní aktivátor (makroaktivátor) se do struktury kopolymeru zabudovává obdobně jako DHPBD funkcionalizovaný *in situ* pomocí

TDI, jeho příprava je však lépe reprodukovatelná. Navíc materiály připravené tímto postupem vykazují zřetelně vyšší houževnatost.

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) bylo prokázáno, že materiály mají očekávanou dvoufázovou strukturu, která je závislá na poměru elastických a tvrdých segmentů^{16,17}.

Náhradou PBD bloky poly(oxyethyleny) (POE) byly připraveny blokové kopolymery polyether/PA 6 s využitím α,ω -dihydroxypoly(oxyethylenů) (DHPOE) a α,ω -diaminopoly(oxyethylenů) (DAPOE) (cit.¹⁸). Ukázalo se, že tvorba blokových kopolymerů a stabilita spojek mezi bloky (schéma 1) výrazně závisí nejen na funkcionalizačním činidle, ale též na bazicitě použitého iniciátoru. Při použití DHPOE a iniciačního systému tvořeného KLN a KL blokovými diisokyanáty nevzniká očekávaný blokový kopolymer s PA 6. K polymerizaci KL na funkcionalizovaných koncových skupinách DHPOE a vzniku blokových kopolymerů dochází za iniciace kombinací KLMgBr a *N,N'*-isofthaloylbis(ϵ -kaprolaktamu). Úplné zabudování DAPOE do struktury blokového kopolymeru bylo prokázáno při použití obou uvedených iniciačních systémů.

Další možností modifikace vlastností PA 6 je příprava poly(amid-esterů) simultánní aniontovou kopolymerizací KL s ϵ -kaprolaktonem (KLO). Produktem kopolymerizace je statistický kopolymer poly(ϵ -kaprolaktam-*co*- ϵ -kaprolakton), k němuž vede rychlá transacylační reakce mezi amidovými a esterovými skupinami katalyzovaná použitými bazickými iniciátory¹⁹.

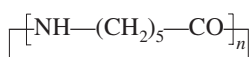
K přípravě kopolymerů s předpokládanou (multi)blokovou strukturou jsme proto využili méně bazický iniciátor – KLMgBr (cit.²⁰). Ten při porovnání se sodnou či draselnou solí KL vede ke vzniku kopolymeru s nejvyšší teplotou tání. U materiálů připravených polymerizačním odléváním směsí KL a KLO roste houževnatost se zvyšujícím se množstvím zabudovaných strukturních jednotek KLO, naproti tomu modul pružnosti v tahu klesá. Připravené kopolymery přesto vykazují jediný endoterm tání (dle DSC), obdobně i NMR spektra ukazovala spíše na statistický charakter kopolymeru.

Termické chování kopolymerů bylo sledováno pomocí HiResTM TGA a produkty degradace charakterizovány pomocí FTIR a hmotnostní spektroskopie²¹. Zde se zřetelně ukázalo, že připravené kopolymery mají částečně blokovou strukturu.

Detailním studiem této kopolymerizace byl potvrzen neobvyklý mechanismus tvorby kopolymerů. Na počátku (během přípravy polymerizační náklady) se z polymerizačně mnohem aktivnějšího KLO rychle vytváří homopolymer, při teplotě kopolymerizace (150 °C) zřetelně přispívají k zabudování KL do kopolymeru i výměnné reakce²². Dosažené výsledky přinesly řadu námětů pro další studium této zajímavé problematiky.

4. Cyklické oligomery hexano-6-laktamu

Polymerizace laktamů směřují obecně, bez ohledu na reakční mechanismus do stavu, v němž jsou vedle sebe v rovnováze lineární (makro)molekuly, monomer, cyklické oligomery a iniciátor. Cyklické oligomery (*I*) lze považovat za nejvýznamnější „vedlejší“ produkty polymerizace.



I

Rovnovážné produkty polymerizace KL obsahují v závislosti na polymerizační teplotě (180–280 °C) 0,8–3,5 hm.% cyklických oligomerů^{23,24} vedle 2–8 hm.% nezreagovaného monomeru. Převyšuje-li celkový obsah těchto nízkomolekulárních složek 2–3 hm.%, musí být z polymeru odstraňovány, protože mohou negativně ovlivňovat jak zpracovatelské, tak aplikační vlastnosti polyamidu.

Vznik cyklických oligomerů během polymerizace laktamů úzce souvisí s typem použitého iniciátoru polymerizace. Chemická struktura iniciátoru předurčuje typ aktivních center polymerizace, na nichž nejen dochází k růstu polymerních řetězců, ale které se účastní i cyklizačních reakcí. Míra reaktivity aktivních center je pak přímo zodpovědná za obsah a distribuci makrocyclů v průběhu polymerizace. K nejdůležitějším reakcím, které vedou ke vzniku cyklických oligomerů, patří vzájemná reakce koncových skupin lineárních molekul (end-biting) (I)



a intramolekulární reakce koncových skupin s amidovými skupinami uvnitř řetězce (back-biting) (2).



Podle obecného modelu vlivu konkurenčních end- a back-biting reakcí na kinetiku tvorby cyklických oligomerů^{25,26} je možné za převažující mechanismus cyklizace při hydrolytické polymerizaci KL (iniciátor kyselina 6-aminohexanová)²⁷ považovat back-biting (2). Dokládá to monotónní vzrůst koncentrace cyklických oligomerů k rovnovážným hodnotám. V porovnání s vyššími cyklickými homology je v nerovnovážných polymerizátech potlačena tvorba cyklického dimeru. Důvodem je zřejmě nižší pravděpodobnost výskytu konformací řetězců nutných pro vznik dimeru v porovnání s konformacemi vyžadovanými pro uzavření cyklu se třemi či čtyřmi strukturálními jednotkami. Rovnovážných hodnot dosahuje dimer až po ustavení rovnovážné koncentrace monomeru.

Při kationtové polymerizaci KL (cit.²⁷) dochází v průběhu procesu ke zvýšení obsahu cyklických oligomerů v polymerizátu nad hodnoty rovnovážné, což je typickým znakem převažujícího mechanismu cyklizace end-biting (1). Předpokladem, totiž N-acyllaktamové a amoniové, v porovnání s koncovými aminovými (amoniovými) a karboxylovými skupinami při polymerizaci hydrolytické. V soulase se statistickou pravděpodobností výskytu lineárních molekul s n a $n+1$ strukturálními jednotkami klesá v polymerizačním systému v průběhu celé polymerizace koncentrace makrocyclů od dimeru k hexameru.

Zvlášť zřetelně se projevuje vliv typu iniciátoru na tvorbu cyklických oligomerů při neaktivované aniontové polymerizaci KL (cit.¹⁰). Při iniciaci sodnou solí laktamu je vznik makrocyclů řízen kineticky, to znamená, že v průběhu polymerizace koncentrace cyklů výrazně převyšuje hodnoty rovnovážné, podobně jako u polymerizace kationtové. Naproti

tomu v případě iniciace hořečnatou solí KL nebo ethylmagnesiumbromidem bylo při polymerizacích jak pod¹⁰, tak nad²⁸ teplotou vznikajícího polymeru prokázáno výrazné potlačení cyklizačních reakcí. Během polymerizace jsou koncentrace trimeru až pentameru 4–5× nižší, koncentrace dimeru dokonce řádově nižší než hodnoty koncentrací odpovídajících oligomerů ve srovnatelné fázi polymerizace iniciované sodnou solí laktamu. Nižší tendence lineárních molekul k cyklizaci v polymerním systému iniciovaném sloučeninami hořčíku lze pravděpodobně vysvětlit koordinačními efekty sloučenin Mg s koncovými skupinami lineárních molekul, případně amidovými skupinami uvnitř řetězců¹⁰. Nepřímo tuto domněnku potvrzuje existence koordinačních sloučenin bromidu hořečnatého s KL (cit.²⁹) a řadou modelových látek s takovými funkčními skupinami, které jsou reálně přítomné v polymerizačním systému (imidy, amidy, primární aminy)²⁸.

Pozoruhodnou vlastností nejnižších členů homologické řady cyklických oligomerů KL – dimeru a trimeru – je jejich schopnost měnit krystalovou strukturu v tuhé fázi v závislosti na teplotě. Na základě výsledků studia molekulové struktury dvou identifikovaných forem cyklického dimeru KL (cit.³⁰) a tří forem jeho cyklického trimeru³¹ se podařilo popsat souvislosti mezi teplotně závislými změnami jejich konformační struktury a změnami v nadmolekulové struktuře.

Se zvláštnostmi molekulové struktury cyklických oligomerů KL, zvláště pak dimeru, souvisí chemické vlastnosti těchto sloučenin. Vysoká stabilita dimeru je v literatuře dokládána nízkou rychlostí jeho kyselý hydrolyzy^{32,33}. Z porovnání rychlostí acidolýzy cyklického dimeru a trimeru v bezvodém prostředí³⁴ vyplývá, že trimer je asi pětikrát reaktivnější než dimer. Při zahřívání v bezvodém prostředí (260 °C) za vyloučení vzdušného kyslíku podléhá cyklický trimer transamidačním reakcím za vzniku polymeru, cyklických oligomerů a monomeru dokonce rychleji než KL (cit.³⁵). Transamidační reakce dimeru je za stejných podmínek komplikována jeho extrémně vysokou teplotou tání (345 °C). V pevné fázi se ani po 200 hodinách zahřívání při 260 °C chemicky nemění³⁵. Nízká reaktivita cyklického dimeru spolu s jeho vysokou teplotou tání tak představují hlavní problém při zhodnocování směsi oligomerů, která je „odpadním“ produktem z výroby hydrolytického polyamidu 6.

Příspěvkem k řešení tohoto ožehavého problému může být právě objasnění zákonitostí tvorby, případně omezení tvorby cyklických oligomerů při polymerizaci hexano-6-laktamu.

5. Závěr

Za více než 60 let od zahájení průmyslové výroby si polyamid-6 vydobyl nezastupitelné místo nejen ve vláknářských aplikacích, ale i jako ušlechtilý konstrukční plast. Další rozšiřování aplikačních možností je často spojeno se specifickými požadavky na některé mechanické nebo fyzikálně-chemické vlastnosti materiálu. Tyto požadavky otevírají široké pole působnosti pro studium kopolymerizace ε-kaprolaktamu, a to nejen s dalšími polyamidotvornými monomery. Se syntézou kopolymerů je spojena otázka efektivních iniciačních systémů kopolymerizace. Nalezení souvislostí mezi strukturou kopolymerů a jejich vlastnostmi nabízí zpětnou vazbu pro navrhování nových kopolymerizačních systémů. Tím se otevírá cesta k novým polyamidovým materiálům.

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy ČR za finanční podporu této práce v rámci výzkumného záměru Příprava a vlastnosti moderních materiálů – modelování charakterizace a technologie MSM 223100002.

LITERATURA

- Reimschuessel H. K., v knize: *Ring Opening Polymerization* (Frisch K. C., Reegen S. L., ed.), str. 303. Marcel Dekker, New York 1969.
- Šebenda J., v knize: *Comprehensive Chemical Kinetics, Non-Radical Polymerization* (Bamford C. H., Tipper C. F. H., ed.), sv. 15, str. 379. Elsevier, New York 1976.
- Sekiguchi H., v knize: *Ring Opening Polymerization* (Ivin K. J., Saegusa T., ed.), str. 809. Elsevier, Barling 1984.
- Šebenda J., v knize: *Lactam-Based Polyamides* (Puffr R., Kubánek V., ed.), sv. I, kap. 2. CRC Press, Boca Raton 1991.
- Havlice J., Brožek J., Šáchová M., Nováková V., Roda J.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1200 (1999).
- Šittler E., Šebenda J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 3182 (1968).
- Kotelnikov V. A., Kurašev V. V., Tolstobrova I. O., Danilevskaja L. B., Zacharin L. I., Čekulajeva L. A., Gavrilenko V. V., Garbuzova I. A.: *Dokl. Akad. Nauk* 308, 1176 (1989).
- Nováková V., Šáchová M., Brožek J., Bernat P., Roda J.: *Macromol. Symp.* 102, 115 (1996).
- Černý J., Kříž O., Fusek J., Čásenský B., Bernat P., Brožek J., Roda J.: *J. Organomet. Chem.* 555, 237 (1998).
- Arnoldová P., Prokopová I.: *Angew. Makromol. Chem.* 269, 25 (1999).
- Brožek J., Bernat P., Fišmanová M., Roda J.: *International Symposium on Recent Advances in Ring Opening (Methathesis) Polymerization, Mons-Hainaut, 12–15 April 1999*, Poster no. 24.
- Portillo R., Lopez T., Gomez R., Morales B. A., Novar O.: *Langmuir* 12, 40 (1996).
- Roda J., v knize: *Block Copolymers* (Baltá Calleja F. J., Roslaniec Z., ed.), str. 93. Marcel Dekker, New York 2000.
- Nováková V., Sobotík R., Matěnová J., Roda J.: *Angew. Makromol. Chem.* 237, 123 (1995).
- Nováková V., Brožek J., Roda J., Pleska A., Sufčák M.: *39th Microsymposium of P.M.M., Advances in Polymerization Methods: Controlled Synthesis of Functionalized Polymers, Prague, 12–15 July 1999*. Sborník, poster no. 10.
- Schmidt P., Roda J., Nováková V., Pastor J. M.: *Angew. Makromol. Chem.* 245, 113 (1997).
- Schmidt P., Fernandez M. R., Pastor J. M., Roda J.: *Polymer* 38, 2067 (1997).
- Brožek J., Bačkovský T., Pilch K., Roda J.: *World Polymer Congress Macro 2000, Warsaw, 9–14 July 2000*. Sborník, str. 113.
- Goodman I., Vachon R. N.: *Eur. Polym. J.* 20, 529 (1984).
- Roda J., Košek T.: nepublikované výsledky.
- Draye A.-C., Persenaire O., Brožek J., Roda J., Košek T., Dubois P.: *Polymer* 42, 8325 (2001).
- Brožek J., Pavlík M., Nováková V., Roda J.: *World Polymer Congress Macro 2000, Warsaw, 9–14 July 2000*. Sborník, str. 31.
- Mori S., Takeuchi T.: *J. Chromatogr.* 50, 419 (1970).
- Reimschuessel H. K.: *J. Polym. Sci., Part D: Macromol. Rev.* 12, 65 (1977).
- Slomkowski S.: *J. Macromol. Sci., Part A: Polym. Chem.* 21, 1383 (1987).
- Slomkowski S.: *Makromol. Chem.* 186, 2581 (1986).
- Kvarda J., Prokopová I.: *Macromol. Chem. Phys.* 199, 971 (1998).
- Arnoldová P., Prokopová I.: nepublikované výsledky.
- Kříž J., Dybal J., Kurková D., Arnoldová P., Prokopová I., Brožek J., Hroch Z.: *Macromol. Chem. Phys.* 202, 1194 (2001).
- Schneider B., Kvarda J., Dybal J., Schmidt P., Sucho-párek M., Prokopová I.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 58, 2403 (1993).
- Dybal J., Schneider B., Doskočilová D., Baldrian J., Pavlíková H., Kvarda J., Prokopová I.: *Polymer* 38, 2483 (1997).
- Heikens D., Hermans P. H., Veldhoven H. A.: *Makromol. Chem.* 30, 154 (1959).
- Nečajev P., Mojsejev J. V., Zaikov G. E.: *Vysokomol. Soedin., A* 14, 1048 (1972).
- Kvarda J., Prokopová I., Kondelík P.: *Macromol. Chem. Phys.* 202, 133 (2001).
- Kvarda J., Prokopová I.: nepublikované výsledky.

J. Brožek, I. Prokopová, and J. Roda (*Department of Polymers, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Polymerization and Copolymerization of Hexano-6-lactam**

The problems associated with polymerization and copolymerization of lactams have been studied at the Department of Polymers for more than 50 years. During past ten years the research activities have been focused on the study of the anionic polymerization of hexano-6-lactam initiated with magnesium compounds, preparation of block copolymers of polyamide 6 and copolymerization of hexano-6-lactam with lactones. Special attention was devoted to the formation of cyclic oligomers in the polymerization of hexano-6-lactam and their chemical and physicochemical properties.