

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 1.IV.1967 (P 119 789)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.X.1969 r.

Kl. 29 b, 3/60

MKP D 01 f 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: dr Henryk Pstrocki, mgr inż. Włodzimierz Wroński, doc. dr Gabriel Włodarski, mgr Janusz Płoszajski, mgr inż. Jan Wiszczor, Feliks Staliński

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o zwiększonej hydrofilności

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien o zwiększonej hydrofilności z poliakrylonitrylu. Przez poliakrylonitryl rozumie się homopolimery oraz kopolimery akrylonitrylu, zawierające co najmniej 80% wagowych merów akrylonitrylowych. Takie kopolimery mogą być produktami kopolimeryzacji akrylonitrylu z innymi monomerami winylowymi, takimi jak: akrylan metylu, metakrylan metylu, octan winylu, winylopirydyna, kwas itakonowy, allilosulfonian sodowy itp.

Jedną z bardzo istotnych wad włókien poliakrylonitrylowych obok złej chłonności barwnika i dużej skłonności do elektryzacji jest ich mała zdolność do sorpcji pary wodnej. I tak np. homopolimer akrylonitrylu posiada sorpcję pary wodnej do około 0,5% wagowych, a kopolimery stosowane do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych posiadają sorpcję nie przekraczającą na ogół 1—2% wagowych.

Znane są sposoby podwyższania hydrofilności włókien poliakrylonitrylowych na drodze kopolimeryzacji akrylonitrylu z hydrofilnymi monomerami zawierającymi grupy karboksylowe, sulfonowe, hydroksylowe, aminowe, amidowe itp. Np. włókna z kopolimerów akrylonitrylu z niewielkimi ilościami kwasu akrylowego lub metakrylowego posiadały sorpcję pary wodnej 3—5% wagowych w warunkach normalnych.

Znana jest również metoda otrzymywania po-

2

liakrylonitrylu o zwiększonej hydrofilności polegająca na hydrolizie poliakrylonitrylu zawierającego pierścienie winylolaktamowe. Otrzymane w ten sposób kopolimery posiadały sorpcję pary wodnej 3—4% wagowych w warunkach normalnych.

Proponowano również mieszanie poliakrylonitrylu z innymi hydrofilnymi polimerami, jak np. z białkami, pochodnymi celulozy itp.

Wiadomo powszechnie, że proces zarówno kwaśnej jak i alkalicznej hydrolizy poliakrylonitrylu prowadzi również między innymi do wytworzenia hydrofilnych funkcyjnych grup aminowych, amidowych i karboksylowych, wskutek chemicznej modyfikacji grup cyjanowych. Sposób ten nie znalazł jednak dotychczas praktycznego zastosowania ze względu na proces silnej degradacji polimeru w przypadku hydrolizy kwaśnej oraz ze względu na trudności wyodrębnienia pośrednich produktów modyfikacji przy hydrolizie alkalicznej.

Na temat alkalicznej hydrolizy poliakrylonitrylu istnieje stosunkowo dużo danych literaturowych, ze względu na to, że produkty hydrolizy alkalicznej (odpowiednie sole kwasu poliakrylowego) odznaczają się cennymi właściwościami i mogą być między innymi wykorzystane jako zagęstniki. Brak jest natomiast danych na temat możliwości wykorzystania tego rodzaju produktów do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o zwiększonej hydrofilności. W odróżnieniu od hydrolizy po-

liakrylonitrylu w środowisku kwaśnym, hydroliza alkaliczna jest reakcją heterogeniczną. Polimer nie rozpuszcza się w ługu i dopiero przy daleko posuniętym stopniu modyfikacji otrzymuje się jednorodny roztwór produktu. Wyodrębnienie więc stosunkowo jednorodnych pośrednich produktów hydrolizy alkalicznej, o małym stopniu modyfikacji, nadających się do otrzymywania hydrofilnych włókien o odpowiedniej charakterystyce fizyko-mechanicznej, jest bardzo trudne.

Stwierdzono, że jeżeli proces hydrolizy alkalicznej prowadzi się w jednorodnym roztworze soli nieorganicznych takich jak: tiocyjanian sodowy, chlorek cynku, chlorek wapnia itp., to można otrzymać jednorodne roztwory przedzalnicyzowanego poliakrylonitrylu, nadające się do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o zwiększonej hydrofilności. Włókna takie charakteryzują się sorpcją pary wodnej w zakresie 4—9% wagowych w warunkach normalnych.

Sposób wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o zwiększonej hydrofilności według wynalazku polega na tym, że do termostatowego mieszalnika wprowadza się roztwór przedzalnicyzowanego poliakrylonitrylu w stężonych wodnych roztworach soli nieorganicznych takich jak: tiocyjanian sodu, chlorek cynku, chlorek wapnia itp. Następnie roztwór ten ogrzewa się do temperatury 40—140°C, korzystnie 85—95°C i przy ciągłym mieszaniu wprowadza się odpowiednią ilość 15—25%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, potasowego, wapniowego, barowego lub innej zasady nieorganicznej rozpuszczonej w rozpuszczalniku użytym do otrzymywania roztworu przedzalnicyzowanego poddawanego hydrolizie. W przypadku hydrolizy prowadzonej za pomocą wodorotlenku wapnia zamiast 15—25%-owego roztworu tej zasady wprowadza się przy ciągłym mieszaniu do roztworu przedzalnicyzowanego o temperaturze pokojowej odpowiednią ilość wodorotlenku wapnia, a następnie całość ogrzewa się do temperatury 40—140°C. Ilość wprowadzonej zasady powinna wynosić 1,5—10% wagowych w stosunku do poliakrylonitrylu. Czas hydrolizy wynosi 3—24 godzin w zależności od stężenia i temperatury. Otrzymany w ten sposób jednorodny, klarowny roztwór hydrolizowanego poliakrylonitrylu poddaje się procesowi filtracji i odpowietrzenia, a następnie przedzie się z niego włókna według znanego sposobu mokrego przedzenia do rozcieńczonego wodnego roztworu rozpuszczalnika, użytego do otrzymania roztworu przedzalnicyzowanego, poddawanego procesowi hydrolizy.

W przypadku wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o hydrofilności np. powyżej 6% sorpcji pary wodnej, dla wyeliminowania zjawiska nadmiernego pęcznienia tych włókien w wodzie, jak również dla polepszenia ich charakterystyki fizyko-mechanicznej, roztwór przedzalnicyzowany poddaje się dodatkowo procesowi sieciowania jonami metali dwuwartościowych np. wapnia, baru itp. Proces sieciowania prowadzi się w trakcie lub po zakończeniu hydrolizy roztworu przedzalnicyzowanego, znanymi sposobami.

Włókna wytworzone sposobem według wynalazku posiadają zwiększoną hydrofilność (4—9%) oraz

charakteryzują się wysoką kurczliwością i bardzo dobrym powinowactwem do barwników. Wytrzymałość tych włókien waha się w granicach 2—3 G/den przy wydłużeniu 30—45%.

Wynalazek wyjaśniają bliżej przykłady, w których procesowi alkalicznej hydrolizy poddano 12%-owe roztwory poliakrylonitrylu zawierającego mery akrylonitrylu, akrylanu metylu i kwasu itakonowego w stosunku wagowym 93:6:1, w 51%-owym roztworze wodnym tiocyjanianu sodowego.

Przykład I. 1200 części roztworu przedzalnicyzowanego wprowadza się do termostatowego zbiornika i ogrzewa do temperatury 90°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu wlewa się do mieszalnika 24 części 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego w 51%-owym roztworze wodnym tiocyjanianu sodowego. Proces hydrolizy prowadzi się przez okres 7,5 godziny w temperaturze 90°C.

Otrzymany roztwór po przefiltrowaniu i odpowietrzeniu przedzie się według znanego sposobu mokrego przedzenia w 10%-owym wodnym roztworze tiocyjanianu sodowego stosując 8-krotny rozciąg w parze wodnej. Otrzymane w ten sposób włókna charakteryzują się sorpcją pary wodnej 4,83% wagowych w warunkach normalnych oraz kurczliwością we wrzącej wodzie około 30%. Wytrzymałość włókien na sucho wynosi 3,6 G/den, wydłużenie 35,4%.

Przykład II. 1000 części roztworu przedzalnicyzowanego wprowadza się do termostatowego zbiornika i ogrzewa do temperatury 90°C. Następnie przy ciągłym mieszaniu wlewa się do mieszalnika 37,5 części 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego w 51%-owym wodnym roztworze tiocyjanianu sodowego. Proces hydrolizy prowadzi się przez 10 godzin w temperaturze 90°C. Proces dalszego wytwarzania włókien prowadzi się jak w przykładzie I.

Otrzymane włókna charakteryzują się sorpcją pary wodnej 6,8% wagowych w warunkach normalnych oraz kurczliwością we wrzącej wodzie około 35%. Wytrzymałość włókien na sucho wynosi 3,2 G/den, wydłużenie 37,3%.

Przykład III. Do 1000 części roztworu przedzalnicyzowanego wprowadza się w temperaturze pokojowej 3,5 części wagowych tlenku wapnia. Po wymieszaniu i doprowadzeniu temperatury do 90°C prowadzi się proces hydrolizy przez około 6 godzin. Dalej postępuje się jak w przykładzie I.

Otrzymane włókna charakteryzują się sorpcją pary wodnej 4,1% wagowych w warunkach normalnych oraz kurczliwością we wrzącej wodzie około 25%. Wytrzymałość włókien na sucho wynosi 3,0 G/den, wydłużenie 35,7%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych o zwiększonej hydrofilności, **znamienny tym**, że roztwór przedzalnicyzowany poliakrylonitrylu w stężonych wodnych roztworach soli nieorganicznych takich jak tiocyjanian sodu, chlorek cynku, chlorek wapnia poddaje się przed procesem przedzenia hydrolizie alkalicznej za pomocą wodorotlenku sodowego, potasowego,

wapniowego, barowego lub innej zasady nieorganicznej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hydrolizę alkaliczną prowadzi się w temperaturze 40—140°C, korzystnie 85—95°C, przy zastosowaniu zasady nieorganicznej w ilości 1,5—10% wagowych w stosunku do poliakrylonitrylu.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2, **znamienna tym**, że roztwór przędzalniczy poddaje się dodatkowo procesowi sieciowania jonami metali dwuwartościowych np. jonami wapnia lub baru.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces sieciowania prowadzi się w trakcie lub po zakończeniu hydrolizy alkalicznej.