



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 738513

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 05.11.76 (21) 2416908/23-05

(23) Приоритет — (32) 07.11.75

(31) 134516/75 (33) Япония

(51) М. Кл.²

С 08 F 20/44

С 08 F 220/44

Опубликовано 30.05.80. Бюллетень № 20

(53) УДК 678.745.32
(088.8)

Дата опубликования описания 05.06.80

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Тосиюки Кобаси, Масахико Озаки и Кениги Оно
(Япония)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Джапан Икслан Компани Лимитед"
(Япония)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСПЛАВА АКРИЛОНИТРИЛЬНОГО
ПОЛИМЕРА

1

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, конкретно к способу получения расплава акрилонитрильного полимера и может быть использовано для получения нитей, пленок и т. д.

Известен способ получения расплава акрилонитрильного полимера путем радикальной полимеризации смеси, состоящей из 50–88 моль% акрилонитрила и 2–50 моль% по меньшей мере одного этиленовоненасыщенного сополимера при нагревании под давлением 3–1000 атм в присутствии 3–60 вес.% воды от общего веса мономеров и воды.

К недостаткам известного способа следует отнести использование высоких температур, что снижает экономичность способа и приводит к окрашиванию продукта полимеризации.

Цель изобретения — получение менее окрашиваемого расплава полимера и повышение экономичности процесса.

Цель достигается тем, что полимеризацию осуществляют при 80–120°C.

С целью улучшения технологии процесса после конверсии мономера в полимер не менее 45 вес.% реакционную смесь нагревают при температуре 130–250°C.

2

В результате такой обработки получают расплав, обладающий низкой вязкостью с улучшенными характеристиками расплава для увеличения производительности стадии обработки (формовки).

Предлагаемый способ полимеризации применим для полимеризации мономерной смеси, содержащей от 50 до 98 моль% акрилонитрила, а остальная часть содержит не менее одного этиленовоненасыщенного соединения. Среди этиленовоненасыщенных соединений, т. е. сополимерных компонентов, следует упомянуть хорошо известные ненасыщенные соединения, сополимеризуемые с акрилонитрилом, например галоидные винилы и галоидные винилидены, такие как хлористый винил, бромистый винил, хлористый винилиден; ненасыщенные карбоновые кислоты, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота, малеиновая кислота, итаконовая кислота и их соли; сложные эфиры акриловой кислоты, такие как метилакрилат, этилакрилат, бутилакрилат, октилакрилат, метоксиэтилакрилат, фенилакрилат, циклогексилакрилат; сложные эфиры метакриловой кислоты, такие как метилметакрилат, этилметакрилат, бутилметакрилат, октилметакрилат, метоксиэтил-

метакрилат, фенилметакрилат, циклогексилметакрилат; ненасыщенные кетоны, такие как метилвинилкетон, фенилэтилкетон, метилизопропенилкетон; сложные виниловые эфиры, такие как виниловый эфир муравьиной кислоты, винилацетат, винилпропионат, виниловый эфир масляной кислоты, винилбензоат; простые виниловые эфиры, такие как метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир; акрил-амид и его алкилзамещенные соединения; 10 ненасыщенные сульфокислоты, такие как винилсульфокислота, амилсульфокислота, метилсульфокислота, *n*-стиролсульфокислота и их соли; стиролы, такие как стирол, *d*-метилстирол, хлоростирол, и их алкильные или галоидзамещенные соединения, аллиловый спирт и его сложные или простые эфиры; основные виниловые соединения, такие как винилпиридин, винилимидазол, диметил-аминоэтиловый эфир метакриловой кислоты; ненасыщенные альдегиды, такие как акролеин, метакролеин; ненасыщенные нитрилы, такие как метакрилонитрил, цианид винилидена; поперечносшитые виниловые соединения, такие как глицидилловый эфир метакриловой кислоты, *N*-метилакриламид, оксиэтилметакрилат, дивинилбензол, этиленгликольдиакрилат.

В случае, если соотношение акрилонитрила в мономерной смеси повышает 98%, становится трудным получить расплав полимера в условиях полимеризации согласно изобретению. Чтобы получить расплав акрилонитрилового полимера, используемый для формовки продуктов, обычно используют мономерную смесь, в которой акрилонитрил составляет свыше 50 моль%. В частности, однако, если используют мономерную смесь, содержащую свыше 80 моль% акрилонитрила, то лучше проявляются отличительные признаки способа полимеризации по настоящему изобретению.

В способе полимеризации по настоящему изобретению при использовании такой мономерной смеси нужно, чтобы содержание воды составляло от 3 до 6 вес.%, предпочтительно от 5 до 50 вес.%, а для лучших результатов от 10 до 35 вес.%, в расчете на общее количество мономера и воды. Если полимеризационная система содержит менее 3 вес.% воды, то плавление акрилонитрилового полимера становится очень затруднительным. С другой стороны, если количество воды в полимеризационной системе слишком велико, то будет трудно получить однородный расплав, что сопровождается дальнейшими проблемами, такими как низкая производительность. Необходимо поддерживать полимеризационную систему под давлением, превышающем самоподдерживающееся давление, в частности под давлением, превышающим давление паров, образующихся в полимеризацион-

ной системе в условиях полимеризаций. Также необходимо использовать для полимеризации температуру в диапазоне от 80 до 120°C, предпочтительно от 85 до 115°C, предпочтительнее от 90 до 110°C. Применение слишком высокой температуры вызывает ухудшение качества полученного полимера, например его разложение и обесцвечивание. Кроме того, такие температуры создают различные проблемы в расходе энергии и в промышленном использовании. С другой стороны, температура полимеризации меньшая 80°C делает затруднительным плавление полученного полимера.

Чтобы получить расплав акрилонитрилового полимера по предлагаемому способу при таких условиях полимеризации, необходимо продолжать полимеризацию до тех пор, пока степень превращения в полимер (т. е. степень полимеризации) мономерной смеси, подаваемой в полимеризационную систему, не станет больше 45% по весу, предпочтительно свыше 50% по весу, и наиболее предпочтительно свыше 55% вес.%. Только при достижении такой степени полимеризации полученный акрилонитриловый полимер даже при указанных низкотемпературных условиях и под давлением можно превратить в прозрачную полимерную жидкость в существенно расплавленном состоянии. С другой стороны, если степень полимеризации не достигает 45%, полученный полимер отделяется в полимеризационной системе, давая кашицеобразный или мелкообразный полимер.

Полимеризацию по предлагаемому способу осуществляют в герметической системе или в полимеризационном устройстве, снабженном соответствующими средствами повышения давления, чтобы поддерживать давление выше давления пара, образующегося в полимеризационной системе в условиях полимеризации (самоподдерживающееся давление), обычно от 2 до 3 атм или выше. В качестве полимеризационного давления можно использовать любое давление, которое выше указанного давления пара (самоподдерживающееся давление). Например, высокое давление — свыше 100 атм либо даже свыше 1000 атм можно использовать в качестве полимеризационного давления по предлагаемому способу. Однако удобно проводить полимеризацию обычно под давлением от 3 до ~ 5 атм ввиду легкости промышленной работы, а также для того, чтобы облегчить удаление полученного расплава полимера для формовки его в волокна или в пленки.

В качестве средства инициации полимеризации для способа по настоящему изобретению можно использовать все известные способы, например радикальную полимеризацию, с использованием радикалообразующих агентов,

таких как перекиси азо-соединения, и т. д.; прямую фотополимеризацию под действием ультрафиолетового облучения или фотосенсибилизированную полимеризацию в присутствии фотосенсибилизаторов; полимеризацию под действием облучения γ -лучами. Выбор одного из этих средств соответственно определяют в зависимости от условий полимеризации и используемого полимеризационного устройства, а также условий использования полученного полимера. Среди радикалообразующих агентов здесь следует упомянуть перекись водорода, трет-бутилпероксиивалат, перекись 3,5,5-триметилгексаноила, перекись октаноила, перекись деканоила, перекись лауроила, перекись стеароила, перекись пропионила, перекись янтарной кислоты, перекись ацетила, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, перекись бензоила, трет-бутилпероксималеиновую кислоту, азобис-изобутиронитрил, перекись п-хлорбензоила, трет-бутилпероксисилаурат, перекись циклогексанола, трет-бутилпероксиизопропил карбонат, 2,5-диметил-2,5-ди(бензоилперокси)гексан, трет-бутилпероксиацетат, трет-бутилпероксибензоат, ди-трет-бутилпероксифталат, перекись метилэтилкетона, перекись дикуманила, 2,5-диметил-2,5-ди-трет-бутилперокси-гексан, перекись трет-бутилкуманила, трет-бутиловую гидроперекись, ди-трет-бутиловую перекись и т. д. Эти радикалообразующие агенты можно использовать по отдельности или в сочетаниях из двух или более реагентов. Кроме того, часто используют один или несколько из этих радикалообразующих агентов в сочетании с одним или несколькими соединениями, выбранными из группы, состоящей, в основном, из третичных аминов, муравьиной кислоты, фенилгидразина, восстановительных сульфоксисоединений (сернистая кислота, сульфиты, гидросульфиты, бисульфиты, метабисульфиты и т. д.), фенилсульфиновой кислоты, тетрафенилгидразина и т. д. Количество при использовании такого иницирующего агента выбирают в диапазоне примерно от 0,01 до 3 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 2 вес.%, в расчете на вес мономерной смеси.

Для регулирования молекулярного веса полимера, получающегося по предлагаемому способу, можно использовать хорошо известные агенты, переносящие цепи, такие как амины, спирты, замещенные бензолы, хлороформы, меркапто-соединения, кетоны, а также способ изменения количества катализатора, добавляемого в систему, и способ изменения интенсивности облучения светом или γ -лучами. Чтобы подавить быструю реакцию полимеризации на ранней

стадии полимеризации и таким образом избежать быстрого скачка давления, часто практикуют добавление в полимеризационную систему ингибитора полимеризации. Кроме того, можно добавлять в полимеризационную систему различные добавки для улучшения свойств полученного полимера, например противообесцвечивающие агенты, стабилизаторы против термического разложения, ингибиторы горения, антистатики, стабилизаторы против ультрафиолетовых лучей, пигменты и т. д., в таких количествах, в которых они отрицательно не влияют на полимеризацию.

Время полимеризации в способе по изобретению изменяется в зависимости от средств инициации полимеризации, типа и количества используемого катализатора, температуры полимеризации и т. д., но используют продолжительность, составляющую, в основном, от 5 мин до 2 ч, предпочтительно от 20 мин до 1 ч. Преимуществом настоящего изобретения является также короткое время низкотемпературной полимеризации под давлением. Реакцию полимеризации по настоящему изобретению можно осуществлять периодическим способом или непрерывным способом, либо сочетанием этих способов.

Прозрачную, гомогенную жидкость акрилонитрилового полимера в расплавленном состоянии, полученную предлагаемым способом полимеризации, можно выпускать непосредственно или после отделения полимерного расплава от водной фазы, для вытягивания нитей, получения пленки и для формовки. Таким образом, указанный расплав пригоден для непосредственного экструдирования в зону, отличающуюся меньшей температурой и давлением, чем в реакторе, для формовки нитей или пленок. Кроме того, расплав полимера после введения в него под давлением и смешивания с ним растворителя для акрилонитрилового полимера (например, водного раствора неорганической соли, такой как хлористый цинк, тиоцианат; неорганического растворителя, такого как азотная кислота; органического растворителя, такого как диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, карбонат этилена и т. д.), можно обычным образом отформовать в нити мокрым формованием или сухим формованием либо отформовать его в пленки. Далее, если уменьшить давление внутри реактора, содержащего расплав горячего полимера, то там можно получить отливку из полимера. В качестве реальной степени полимеризации используют значения в диапазоне от ~ 55 до $\sim 97\%$. Поэтому определенное количество непрореагировавшего мономера остается в полученном расплавленном полимере. Но непрореагировавший мономер выделяют каким-

либо приемлемым способом на стадии вытягивания нити, получения пленки или формовки, и его можно повторно использовать.

С помощью такого способа можно существенно упростить стадии полимеризации и в то же время можно существенно уменьшить количество используемой воды и количество потребляемой тепловой энергии. Кроме того, можно получить отформованные продукты без использования какого-либо растворителя. Таким образом способ обладает тем преимуществом, что можно избежать выделения растворителя и проблем его высококачественной очистки. Благодаря тому, что полимеризацию осуществляют в гомогенной фазе, облегчается перенос тепла. Соответственно можно подавить аккумулялирование тепла в полимеризационной системе и побочные реакции, а продукт полимеризации можно сделать гомогенным. И наконец, благодаря тому, что полимер становится жидким в одно и то же время с полимеризацией, транспортировка (перенос) полимера облегчается.

Вследствие того, что этот способ осуществляют в сравнительно низкотемпературном диапазоне ($80-120^{\circ}\text{C}$), можно использовать недорогие безопасные тепловые источники. Одновременное проведение стадий полимеризации и плавления представляет собой очень большое преимущество для упрощения способа.

Другими отличительными признаками способа являются: малое образование побочных продуктов в стадии полимеризации (следовательно, уменьшение потерь мономеров), давление обесцвечивания (желтизны) полимера и однородность молекулярного веса полученного полимера.

В примерах части и процентные соотношения указаны по весу, если это иначе не оговорено. Число АРНА (число Американской Ассоциации здравоохранения), указанное в примерах, является рассчитанным значением, с помощью стандартной кривой АРНА, степени поглощения проходящего света на длине волны 430 нм через образец раствора 0,4 г полимера в 20 мл диметилформамида. Чем больше это число, тем больше степень обесцвечивания (желтизна).

Пример 1. С мономерной смесью, состоящей из 91 моль% акрилонитрила (АН) и 9 моль% метилакрилата (МА), смешали в расчете на мономерную смесь 0,5% ди-трет-бутиловой перекиси, в качестве катализатора, и растворили в нем. После этого 8 частей этого мономерного раствора и 2 части воды поместили в прочные стеклянные трубки, каждая из которых имела внутренний диаметр 5 и длину 150 мм, с запаянным нижним концом. После замещения воздуха

в незаполненном пространстве стеклянных трубок газообразным азотом стеклянные трубки запаяли. Каждую стеклянную трубку, содержащую реакционную смесь, оставляли стоять в масляной бане и растворенную смесь полимеризовали при различных условиях, указанных в табл. 1. В каждом случае получали прозрачный вязкий полимер в существенно расплавленном состоянии.

Результаты полимеризации показаны в табл. 1.

Как видно из результатов табл. 1, степень обесцвечивания (желтизна) полученных полимеров можно существенно подавить, применяя температуру полимеризации ниже 120°C .

Если только один мономерный раствор (без воды) заключают в стеклянные трубки и полимеризацию проводят при тех же самых условиях, что и в табл. 1, то каждый раз при полимеризационной температуре получали белый или желтый мелкообразный полимер, не обладающий текучестью.

Пример 2. К мономерной смеси, состоящей из 91 моль% акрилонитрила и 9 моль% метилакрилата, добавили соответственно различные инициаторы, указанные в табл. 2. Восемь частей этого мономерного раствора и две части воды поместили в стеклянные трубки так же, как и в примере 1, и запаяли.

Реакционную смесь в стеклянных трубках полимеризовали при различных температурах и в течение различного времени, как указано в табл. 2, и получили результаты полимеризации, показанные в той же самой таблице. Видно из результатов табл. 2, что для получения расплава акрилонитрилового полимера необходимы температура полимеризации свыше 80°C и степень полимеризации свыше 45%.

Пример 3. В мономерной смеси, состоящей из 91 моль% акрилонитрила и 9 моль% метилакрилата, растворили 0,5% АИБН (см. определение в табл. 2) (в расчете на мономерную смесь) или 0,6% (в расчете на мономерную смесь) ВРО (см. определение в табл. 2). Мономерный раствор заключили в стеклянные трубки вместе с водой при различных соотношениях, указанных в табл. 3.

Полимеризационную смесь в стеклянных трубках полимеризовали при различных условиях, указанных в табл. 3, и были получены результаты полимеризаций, указанные в той же самой таблице.

Как видно из результатов в табл. 3, расплав полимера можно получить только при наличии определенного количества воды и при достижении степени полимеризации свыше определенного значения.

Пример 4. 8 частей растворов различных мономерных смесей, указанных в табл. 4, в которых 0,8% (в расчете на мономерную смесь) AIBN или 0,6% (в расчете на мономерную смесь) ВРО растворили в качестве инициатора, соответственно смешали с 2 частями воды. Эти растворы мономерной смеси затем запаляли в стеклянные трубки и подвергали полимеризации, при 100 или при 110°C в течение 60 мин. Полученные таким образом эти полимеры за исключением полимера 24 были гомогенными прозрачными жидкостями в существенно расплавленном состоянии и существенно свободными от обесцвечивания.

Пример 5. В мономерной смеси, состоящей из 91 моль% акрилонитрила и 9 моль% метилметакрила, растворили в качестве катализатора 0,7% (в расчете на мономерную смесь) трет-бутилпероксibenзоата. Затем 8,5 частей мономерного раствора и 1,5 части воды запаляли в прочной стеклянной трубке. Стеклянную трубку оставили стоять на масляной бане при 110°C в течение 60 мин, чтобы полимеризо-

вать мономерную смесь. Был получен бесцветный прозрачный полимер в существенно расплавленном состоянии. При последующем нагревании стеклянной трубки, содержащей полимер, в течение 60 мин при 150°C, текучесть полимера возросла.

С другой стороны, для сравнения, мономерную смесь полимеризовали при 150°C в течение 60 мин. Получили расплавленный полимер, но он имел желтую окраску.

Указанные результаты полимеризации и степени обесцвечивания (числа АРНА) полученных таким образом полимеров приведены в табл. 5.

Как видно из результатов табл. 5 полимер 34, полученный по предлагаемому способу, значительно менее окрашен, чем полимер 36, полученный известным высокотемпературным способом под давлением. Даже в случае полимера 35 (по настоящему изобретению), который прошел значительно большую термическую предисторию, чем полимер 36, обесцвечивание также существенно снижено.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, мин	Превращение, %	Число АРНА	Цвет расплава
1	100	420	71,9	120	Бесцветный
2	115	60	69,7	170	То же
3	120	60	82,9	200	Бледно-желтый
4	140	60	90,4	450	Желтый
5	160	60	90,8	620	То же

Т а б л и ц а 2

№ пп	Инициатор	Используемое количество, %	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, мин	Превращение, %	Молекулярный вес	Внешний вид полимера
1	2	3	4	5	6	7	8
6	AIBN	0,5	75	60	79,3	-	Мелкообразный
7	AIBN	0,5	80	60	87,1	130,500	Расплавленный
8	AIBN	1,2	90	15	89,5	83,200	То же
9	AVN	1,0	100	60	43,6	61,000	Мелкообразный
10	AIBN	0,5	100	5	42,9	-	То же
11	AIBN	0,5	100	15	65,7	75,600	Расплавленный
12	BPO	0,6	110	60	70,2	68,000	То же

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
13	DBP	0,5	115	60	69,7	—	Расплавленный
14	DBP	1,0	120	15	29,9	—	Мелообразный
15	DBP	1,0	120	25	55,9	67,000	Расплавленный

Примечание: AIBN — азобисизобутиронитрил; AVN — азобисвалеронитрил;
BPO — перекись бензоила; DBP — перекись ди-трет-бутила.
В опытах № 14 и 15 было добавлено 0,8% бензиламина
(в расчете на мономерную смесь).

Таблица 3

№ п/п	Инициатор	Мономер/ вода (со- отношение по весу)	Условия полимеризации		Превраще- ние, %	Молекулярный вес	Внешний вид полимера
			темпера- тура, °C	время, мин			
16	AIBN	90/10	100	2	37,3	—	Не расплавлен
17	AIBN	90/10	100	15	82,2	88,000	Расплавлен
18	AIBN	80/20	100	30	69,5	75,600	То же
19	BPO	100/0	110	60	60,9	55,600	—
20	BPO	95/5	110	60	72,8	80,200	—
21	BPO	30/20	110	60	72,2	68,000	—
22	BPO	50/50	110	60	73,2	71,300	—
23	BPO	20/80	110	60	62,0	72,100	Частично

Таблица 4

№ п/п	Мономерный состав (мольное соотноше- ние)	Инициатор	Темпера- тура, °C	Превраще- ние, %	Внешний вид полимера
1	2	3	4	5	6
24	AN/MA-100/0	AIBN	100	93,8	Не расплавлен
25	AN/MA-94/6	BPO	110	75,6	Расплавлен
26	AN/MA-95/15	BPO	110	64,1	То же
27	AN/AA-92/8	AIBN	100	79,6	—
28	AN/BA-85/15	—	100	74,6	—
29	AN/AAM 92/8	—	100	84,3	—
30	AN/ST-95/5	—	100	81,8	—

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6
31	AN/MMA-94/6	AIBN	100	81,9	Расплавлен
32	AN/VAc-71/29	---	100	72,0	---
33	AN/VDC-78/22	---	100	70,1	---

AA - акриловая кислота
 AA - акриламид
 MMA - метилметакрилат
 VDC - хлористый винилиден

BA - втор-бутилакрилат
 ST - стирол
 VAc - винилацетат

Т а б л и ц а 5

№ п/п	Термическая предисто- рия при полимеризации	Превраще- ние, %	Число АРНА
34	110°С x 60 мин	90,8	239
35	110°С x 60 мин + + 150°С x 60 мин	94,6	360
36	150°С x 60 мин	68,6	660

Формула изобретения

1. Способ получения расплава акрилонитрильного полимера путем радикальной полимеризации смеси, состоящей из 50-98 моль.% акрилонитрила и 2-50 моль.% по меньшей мере одного этиленовоненасыщенного сомономера при нагревании под давлением 3-1000 атм в присутствии 3-60 вес.% воды от общего веса мономеров и воды, отличающийся тем, что, с целью получения менее окрашиваемого расплава полимера и повышения экономичности процесса, полимеризацию осуществляют при 80-120°С.

30

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что, с целью улучшения технологии процесса, после конверсии мономера в полимер не менее 45 вес.%, реакционную смесь нагревают при 130-250°С.

35

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимеризацию проводят при 85-115°С.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимеризацию проводят при 90-110°С.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимеризацию проводят в смеси, содержащей 10-35 вес.% воды.

45

Редактор Т. Никольская Составитель А. Переверзева
 Техред Н. Ковалева Корректор Г. Решетник

Заказ 2854/41

Тираж 549

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4