

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 944

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26. IX. 1964 (P 105 834)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15. X. 1965

Kl. 39 ^{64, 13/00} ~~39, 21~~

MKP C 08 ^{64, 13/00}

UKD

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
PRL

Współtwórcy wynalazku: inż. Zygmunt Kosmala, inż. Marian Piotrowski,
inż. Henryk Szulc, mgr inż. Zdzisław Michalski,
mgr Władysław Jędrzejewski, Kazimiera Wójcikowska

Właściciel patentu: Dolnośląskie Zakłady Chemiczne, Żarów
k. Świdnicy (Polska)

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych ciekłych polimerów siarczkowych

1

Znane są dwa zasadnicze sposoby prowadzenia reakcji polikondensacji w procesie otrzymywania ciekłych polimerów siarczkowych.

Pierwszy sposób polega na zadawaniu wodnego roztworu Na_2S_x gdzie $x \geq 4$, mieszaniną dwuchlorodwuetoksymetanu z 1, 2, 3-tróchloropropanem w obecności wodorotlenku magnezu. Z uwagi na łatwość koagulacji polimeru w czasie reakcji konieczne jest stosowanie dużych ilości wodorotlenku magnezu. Otrzymany lateks przemywa się kilkakrotnie wodą, po czym poddaje się go tak zwanemu procesowi odsiarkowania w celu usunięcia z polimeru całej siarki labilnej lub izosiarki. W tym celu produkt polikondensacji po przemyciu wodą zadaje się 50%-owym wodnym roztworem wodorotlenku sodu, utrzymując temperaturę 80°C w czasie 1 godziny. Następnie produkt przemywa się wodą i powtórnie poddaje procesowi odsiarkowania przez dodanie do masy reakcyjnej monosiarczku sodu w temperaturze $85 - 90^\circ\text{C}$.

Odsiarkowany i przemity polimer otrzymany w postaci zawiesiny lateksowej poddaje się procesowi rozszczepiania. Reakcja ta pociąga za sobą rozpad polimeru wielosiarczku przy wiązaniach -S-S- przebiegający z wytwarzaniem związków o grupach końcowych merkaptanowych lub merkaptidowych. Prawidłowy przebieg degradacji polimeru zależy od sprawnego usunięcia całej kowalencyjnie związanej siarki. Proces otrzymywania polimerów polisarczkowych na bazie dwu-

2

chlorodwuetoksymetanu różni się od klasycznej polikondensacji tym, że ściśle stechiometryczne proporcje substratów nie dają pożądaných produktów wielkocząsteczkowych. Do otrzymywania produktów wielkocząsteczkowych używa się 70%-owy a nawet 100%-owy nadmiar wielosiarczku sodu w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Jak z powyższego wynika, sposób ten związany jest z koniecznością stosowania dużej ilości roztworów wielosiarczku sodu, chlorku magnezu, dużej ilości operacji, jak również prowadzenia procesu odsiarkowania po zakończeniu polikondensacji.

Drugi sposób polega na zadawaniu wodnego roztworu wielosiarczku sodu klasy 2,25 mieszaniną dwuchlorodwuetoksymetanu z 1, 2, 3-tróchloropropanem w obecności wodorotlenku magnezu. Po zakończeniu procesu polikondensacji lateks odmywa się całkowicie od rozpuszczalnych soli wodą przez przemywanie i następnie dekantowanie. W celu otrzymywania zadowalającego stopnia polikondensacji zawiesiny lateksowej pożądané jest zastosowanie procesu dodatkowego, polegającego na ogrzewaniu lateksu w obecności dwusiarczku sodu w postaci dwumolowego roztworu tej soli. Otrzymany lateks przemywa się aż do usunięcia większości rozpuszczalnych soli i dopiero wówczas poddaje się procesowi degradacji.

Również ten sposób wymaga stosowania dużych ilości wodorotlenku magnezu, wielokrotnych ope-

racji przemycania, dużych objętości reaktorów, dodatkowego ogrzewania lateksu w dwusiarczku sodu oraz stosowania procesu odsiarkowania po całkowitym zakończeniu procesu polikondensacji. Zmniejszenie ilości wprowadzonego do procesu polikondensacji wodorotlenku magnezu jest możliwe przez zastosowanie niektórych emulgatorów. Ilość emulgatorów mogąca znaleźć zastosowanie w powyższym procesie jest jednak bardzo ograniczona i nie gwarantuje dobrej jakości produktu. Najlepszej jakości produkt daje stosowana w procesie polikondensacji żywica naturalna, znana pod nazwą handlową „asafetyda”.

Wynalazek ma na celu ominięcie wspomnianych niedogodności. Według wynalazku poddaje się polikondensacji w środowisku wodnym mieszaninę wielosiarczku sodu, wodorotlenku magnezu i rotaniny W z β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanem, ewentualnie dodatkowo zawierającym rozpuszczony w swej masie 1, 2, 3-trójchloropropan. Proces polikondensacji prowadzi się z odsiarkowaniem otrzymywanego produktu przez wprowadzenie dwuchlorodwuetoksymetanu do reakcji w kilku porcjach i dodanie po wkropleniu każdej porcji wodorotlenku sodu lub potasu.

Wodorotlenek sodu lub potasu reagując z labilną siarką polimeru tworzy wielosiareczek sodu, który w dalszej fazie procesu reaguje z następną porcją formalu (β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu). W ten sposób uzyskuje się wysoki stopień polikondensacji produktu, ponieważ tworzący się w procesie odsiarkowania wielosiareczek sodu jest wykorzystany jako konieczny nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznej,

Stosowana w procesie polikondensacji rotanina W (częściowo sulfonowany produkt kondensacji formaldehydowej mieszaniny fenolokrezolowej zawierający pewne ilości siarczanu amonowego, octanu amonowego i kwasu octowego) umożliwia efektywne prowadzenie polikondensacji przy znacznym zmniejszeniu zużycia wodorotlenku magnezu.

Przykład. Do kolby szklanej, pojemności 1500 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i mieszadło wlewa się 650 ml 2,25 molowego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_{4,61}$, 30 ml roztworu wodnego MgCl_2 o stężeniu 500 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na 1 litr, 8 ml NaOH 12,5 normalnego, 1 ml rotaniny W i 100 ml wody, po czym uruchamia się mieszadło i ogrzewa zawartość kolby na łaźni wodnej do temperatury 83 — 85°C. Następnie w temperaturze tej wkrapla się mieszając 175 ml dwuchlorodwuetoksymetanu, w którym uprzednio rozpuszczono 1, 2, 3-trójchloropropan w ilości zależnej od pożądanego stopnia usieciowania polimeru.

Wkraplanie formalu (β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanu) prowadzi się przez 50 minut. Po wkropleniu pierwszej porcji formalu temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosi się do 95°C w czasie 10-ciu minut, a następnie wkrapla się 150 ml wodorotlenku sodu w postaci 12,5 normalnego roztworu.

Utrzymując temperaturę 95°C miesza się masę reakcyjną 60 minut, następnie schładza się zawartość kolbki do temperatury 83 — 85°C i w tej temperaturze rozpoczyna się wkraplanie 70 ml formalu, w którym uprzednio rozpuszczono odpowiednią ilość 1, 2, 3-trójchloropropanu. Wkraplanie drugiej porcji formalu trwa 30 minut, przy czym jednocześnie podnosi się stopniowo temperaturę medium reagującego do 95°C. W tej temperaturze i po wkropleniu całej porcji formalu miesza się jeszcze zawartość kolby przez 15 minut, po czym wkrapla się drugą porcję 12,5n NaOH w ilości 70 ml.

Utrzymując temperaturę 95°C, medium reakcyjne miesza się jeszcze 60 minut a następnie wkrapla się trzecią porcję formalu w ilości 35 ml, w którym uprzednio rozpuszczono odpowiednią ilość 1, 2, 3-trójchloropropanu. Czas wkraplania trzeciej porcji formalu wynosi 15 minut.

Po wkropleniu trzeciej porcji formalu temperaturę masy reakcyjnej podnosi się do 100°C i w tej temperaturze miesza całość jeszcze 30 minut. Po upływie tego czasu wkrapla się do kolbki trzecią porcję 12,5 n NaOH w ilości 70 ml, po czym utrzymując temperaturę 100°C miesza się masę reakcyjną przez 3 godziny. Po tej czynności zawartość kolby schładza się do temperatury 60 — 70°C i wlewa do zlewki z wodą. Otrzymany lateks przemycza się wodą na drodze dekantacji aż do zaniku barwy pochodzącej od siarczku sodu. Otrzymany produkt jako polimer wielkocząsteczkowy i odsiarkowany może być poddany procesowi degradacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wielkocząsteczkowych cieklących polimerów siarczkowych, **znamienny tym**, że poddaje się polikondensacji w środowisku wodnym mieszaninę wielosiarczku sodu, wodorotlenku magnezu i rotaniny W z β,β' -dwuchlorodwuetoksymetanem, ewentualnie zawierającym dodatkowo rozpuszczony w swej masie 1, 2, 3-trójchloropropan, przy czym proces polikondensacji prowadzi się z usuwaniem izosiarki z polimeru przez wprowadzanie dwuchlorodwuetoksymetanu w kilku porcjach i po wprowadzeniu każdej porcji zadawanu masy reakcyjnej wodorotlenkiem sodu lub wodorotlenkiem potasu.