

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

59544

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 13. XI. 1964 (P 106 266)

Pierwszeństwo: 21. II. 1964 Francja

Opublikowano: 31. III. 1970

Kl. 8 k, 4

MKP D 06 m

11/04

UKD

Właściciel patentu: Crylor, Paryż (Francja)

Sposób otrzymywania wyrobów z polimerów akrylonitrylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania wyrobów z polimerów akrylonitrylu, co najmniej częściowo niepalnych, odznaczających się ciemnym odcieniem, wyjątkowo odpornym na światło.

Pod pojęciem polimeru akrylonitrylu rozumie się polimery, kopolimery, polimery szczepione lub mieszaniny polimerów, zawierające od 85 do 100% akrylonitrylu oraz do 15% jednego lub kilku komonomerów etylenowych nie zawierających chloru. Produkty otrzymywane z tych polimerów mogą mieć różne postacie, na przykład postać proszku, albo też włókien, nici i tkaniny.

Znane jest otrzymywanie produktów częściowo niepalnych lub częściowo niepalnych przez poddawanie polimerów akrylonitrylu obróbce cieplnej w temperaturze powyżej 150°C w atmosferze utleniającej, a mianowicie przez okres czasu 24 godzin w temperaturze 200°C lub 1 godziny w temperaturze 300°C. Stosowanie obróbki w wysokiej temperaturze jest niedogodne ze względu na możliwość samozapłonu z polimeru, zaś obróbka w temperaturze 200°C jest długotrwała, a więc nieekonomiczna. Prowadzono próby nad przyspieszeniem obróbki cieplnej przez stosowanie wstępnej obróbki solami metalu, lecz nie uzyskano zadowalających wyników.

Obecnie stwierdzono, że przez zastosowanie wstępnej obróbki jonami miedziowymi uzyskuje się dzięki ich działaniu katalitycznemu skrócenie czasu obróbki. Było to nieoczekiwane, ponie-

3

waż siarczan miedziowy okazał się praktycznie nie aktywny i nie wywierał żadnego wpływu na przyspieszenie pirolizy.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wyroby z polimerów na bazie akrylonitrylu poddaje się działaniu roztworu zawierającego jony jednowartościowej miedzi, którego wartość pH zawarta jest w granicach 2—5, w temperaturze 95—130°C aż do związania ilości miedzi w granicach 0,1—3% wagowych w odniesieniu do polimeru, po czym poddaje je obróbce cieplnej w temperaturze w granicach 200—300°C w czasie zawartym odpowiednio w granicach od 12 godzin do 1 minuty. W sposobie według wynalazku czas obróbki w temperaturze 200°C został skrócony do 12 godzin, a w temperaturze 300°C do około 1 minuty, czyli więcej niż o połowę w porównaniu ze znanymi metodami, co stanowi poważne ulepszenie procesu technologicznego, przy czym jednocześnie uzyskuje się także polepszenie własności mechanicznych otrzymanych wyrobów.

Produkty uzyskane sposobem według wynalazku mają odcień ciemny, są co najmniej częściowo niepalne, nierozpuszczalne w dwumetyloformamidzie i nie są odbarwiane przez energiczne reduktory.

Jeżeli obróbce według wynalazku poddaje się polimery sproszkowane, to proszek ten może być ewentualnie formowany przed obróbką cieplną w celu uzyskania ukształtowanego wyrobu niepalnego.

Czas trwania obróbki cieplnej może zmieniać się w dużych granicach odpowiednio do temperatury obróbki i wymaganych właściwości końcowych, zarówno z punktu widzenia niepalności jak i z punktu widzenia właściwości mechanicznych. Z tych właśnie względów wyrób z polimerów akrylonitrylu poddany działaniu jonów jednowartościowej miedzi, a następnie obróbce cieplnej w strumieniu powietrza w temperaturze 240°C przez 5 minut, staje się produktem czarnym, mniej palnym niż produkt wyjściowy, zachowując jeszcze około 80% swych właściwości mechanicznych. Ten sam wyrób poddany działaniu jonów jednowartościowej miedzi, a następnie obróbce cieplnej w strumieniu powietrza w temperaturze 220°C podczas 12 godzin, daje produkt ciemno szary i całkowicie niepalny. Jego wytrzymałość jest zmniejszona, ale wynosi jeszcze 40% wytrzymałości początkowej.

Obróbkę jonami jednowartościowej miedzi przeprowadza się w kąpeli zawierającej te jony uzyskane bądź bezpośrednio przez rozpuszczanie soli miedziawych, bądź też pośrednio przez redukcję w tej samej kąpeli związków dwuwartościowej miedzi.

Wszystkie reduktory redukujące miedź dwuwartościową na jednowartościową mogą być tu stosowane. Na przykład uzyskano dobre wyniki z solami hydroksyloaminy, z solami hydrazyny, z glioksałem, z wodorosiarczynami, z formaldehydo-sulfoksylatem cynku, z miedzią metaliczną.

Najkorzystniej jest, gdy pH kąpeli znajduje się w granicach od 2 do 5, a temperatura kąpeli w granicach od 95 do 130°C.

Ilość miedzi, która powinna być związana na wyrobie nie powinna być mniejsza od 0,1%, w celu uzyskania wystarczającego działania, ale nie powinna ona przekraczać 3% w celu zachowania w produkcie jego właściwości mechanicznych. Ta związana jednowartościowa miedź może oczywiście podczas pirolizy utlenić się na miedź dwuwartościową i znajdować się w tej postaci w gotowym produkcie.

Temperatura w czasie obróbki cieplnej nie powinna być niższa od 200°C. Wskazane jest rozpoczynanie obróbki cieplnej w komorze, której temperatura nie przekracza 300°C.

Pomiaru niepalności dokonuje się na próbce tkaniny o wymiarach 24 × 30 cm pionowo zawieszanej na statywie nad naczyniem, w którym znajduje się określona ilość alkoholu etylowego. Alkohol pod wiszącą próbką zapala się. Tkaninę uznaje się za niepalną jeżeli bezpośrednio po wygaśnięciu płomienia alkoholu nie ma na niej żadnego płomienia, jeżeli po 10 sekundach od wygaśnięcia płomienia alkoholu nie wykazuje ona temperatury zapłonu, a po 30 sekundach — nie ma wydzielania się dymu. Ponadto po całkowitym ochłodzeniu próbki, obszar zwęglenia tkaniny nie może przekraczać średnio 60 cm² powierzchni.

Tkanina określona w przytoczonych przykładach jako niepalna lub całkowicie niepalna jest tkaniną, która po poddaniu tej próbie spełniła określone wyżej warunki.

Przykład I. Tkaninę z włókien ciągłych o grubości 100 decyteków, sporządzoną z homopolimeru akrylonitrylu, ważącej 100 G/m², poddano obróbce w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C w kąpeli zawierającej wagowo:

krystalicznego siarczynu miedziowego 1 część
35%-wego roztworu wodnego wodorosiarczyny sodowego 1 część
wody 98 części

pH kąpeli wynosiło 3

Z kolei tkaninę przemyto w bieżącej wodzie i wysuszono.

Zawartość związanej miedzi wynosiła po wysuszeniu 2,2%.

Następnie tkaninę w stanie naprężonym przdmuchiowano w ciągu 5 minut w temperaturze 240°C. Tkaninę porównawczą nie potraktowaną jonami jednowartościowej miedzi poddano ogrzewaniu w tych samych warunkach.

Tkanina po obróbce według wynalazku miała zapalność znacznie zmniejszoną, przy jednoczesnym zachowaniu ponad 80% swych początkowych właściwości mechanicznych. Poza tym miała ona przyjemny czarny odcień odporny na światło i płukanie.

Natomiast tkanina poddana obróbce cieplnej w tych samych warunkach, ale bez obróbki jonami jednowartościowej miedzi, miała barwę brudną i nie odznaczała się niezapalnością w porównaniu z tkaniną pierwotną.

Jak wynika z tablicy pogorszenie się właściwości mechanicznych po obróbce jonami jednowartościowej miedzi i po obróbce cieplnej jest małe.

Rodzaj tkaniny	Obciążenie zrywające pojedyncze nitki w G	Wydłużenie %
Tkanina początkowa	380	17,2
Tkanina po obróbce według wynalazku	324	15,0

Przykład II. 10 części wagowych tkaniny sporządzonej z nitki o grubości 450 decyteków z włókien z kopolimeru zawierającego 95% wagowo akrylonitrylu i 5% wagowo metakrylanu metylu poddano obróbce w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C w kąpeli zawierającej wagowo:

krystalicznego siarczynu miedziowego 1 część
siarczynu hydroksyloaminy 0,5 części
wody 98,5 „
pH kąpeli wynosiło 3

Z kolei tkaninę przemyto w bieżącej wodzie i wysuszono.

Zawartość związanej miedzi wynosiła po wysuszeniu 2,2%.

Następnie tkaninę w stanie naprężonym przdmuchiowano w ciągu 5 minut w temperaturze 240°C. Tkanina po obróbce cieplnej miała te same zalety co tkanina uzyskana w przykładzie I. Jak

wynika z tablicy pogorszenie się właściwości mechanicznych po takiej obróbce cieplnej jest małe.

Rodzaj tkaniny	Obciążenie zrywające pojedyncze nitki w G	Wydłużenie %
Tkanina początkowa	1057	31,7
Tkanina po obróbce według wynalazku	896	32,0

Przykład III. Tkaninę z nitek sporządzonych z homopolimeru akrylonitrylu poddano obróbce w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C w kąpieli zawierającej wagowo:

krystalicznego siarczanu miedziowego	0,5 części
handlowego 30%-owego roztworu glioksalu	0,6 „
kwasu octowego	0,1 „
wody	98,8 „

pH kąpieli wynosiło 3

Z kolei tkaninę przemyto w bieżącej wodzie i wysuszono.

Zawartość związanej miedzi wynosiła po wysuszeniu 1,15%.

Tkaninę w stanie naprężonym przedmuchiwano w ciągu 5 minut w temperaturze 240°C, a następnie w ciągu 12 godzin w temperaturze 220°C. Uzyskano tkaninę całkowicie niepalną o gęstości 1,460.

Obciążenie zrywające nitki tkaniny, po tej obróbce cieplnej wynosi 150 G, w porównaniu do 390 G przed obróbką.

Przykład IV. Postępując jak w przykładzie III wprowadzono 1,15% jednowartościowej miedzi do tkaniny z włókna ciągłego sporządzonego z homopolimeru akrylonitrylu. Następnie tkaninę w stanie naprężonym przedmuchiwano w ciągu 5 minut w temperaturze 240°C oraz przez 4 godziny w temperaturze 240°C. Uzyskano tkaninę całkowicie niepalną o gęstości 1,452, podczas gdy tkanina początkowa nie zawierająca jonów jednowartościowej miedzi i nie poddana obróbce cieplnej jest łatwo zapalna i ma gęstość 1,180.

Przykład V. 5 części wagowych polimeru akrylonitrylu w postaci drobnego proszku podda-

no obróbce w ciągu 1 godziny w temperaturze 130°C w kąpieli zawierającej wagowo:

krystalicznego siarczanu miedziowego	0,5 części
35%-owego wodnego roztworu wodorosiarczyny sodowego	0,5 „
środką zwilżającego niejonowego	0,1 „
wody	98,9 „

pH kąpieli wynosiło 3,5.

Z kolei polimer przemyto wodą bieżącą i wysuszono.

Zawartość związanej miedzi po wysuszeniu wynosiła 2,3%.

Następnie polimer ten w postaci proszku umieszczono cienką warstwą w suszarce na okres 6 godzin w temperaturze 240°C. Otrzymano czarny proszek niepalny, nierozpuszczalny, ale dający się rozproszować w dwumetyloformamidzie.

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie V polimer akrylonitrylu, poddano obróbce jonami jednowartościowej miedzi, po czym suszono go i sproszkowano. Zawartość związanej miedzi wynosiła po wysuszeniu 2,3%.

Z kolei przez prasowanie w zwykłej temperaturze i pod ciśnieniem 500 barów formowano go na ukształtowany przedmiot. Przedmiot ten ogrzewano w ciągu 6 godzin w temperaturze 240°C. Produkt w ten sposób uzyskany miał twardość bliską twardości polimetakrylanu metylu i był niepalny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wyrobów z polimerów akrylonitrylu co najmniej częściowo niepalnych przez obróbkę wyrobów z polimerów na bazie akrylonitrylu za pomocą soli metali i następną obróbkę cieplną w strefie przedmuchiwanej powietrzem w temperaturze 200—300°C, **znamienny tym**, że wyroby z polimerów na bazie akrylonitrylu poddaje się działaniu roztworu zawierającego jony jednowartościowej miedzi, którego pH zawarte jest w granicach 2—5, w temperaturze 95—130°C aż do związania ilości miedzi w granicach od 0,1 do 3% wagowo w odniesieniu do polimeru po czym poddaje je obróbce cieplnej w czasie zależnym od temperatury w granicach od 12 godzin do 1 minuty.