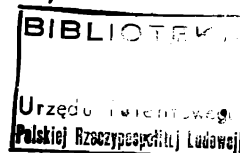


296.3/65

Opublikowano dnia 19 maja 1962 r.

B 501f.7/04 ✓



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45920

Kl. 39-c, 25/01-

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Berlin, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania roztworów przedzalniczych z poliakrylonitrylu albo polimerów mieszanych w dwumetyloformamidzie

Patent trwa od dnia 2 października 1957 r.

Pierwszeństwo: 30 sierpnia 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że do wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych stosuje się produkt otrzymany przez polimeryzację akrylonitrylu w fazie wodnej i przez przeróbkę wypadającego przy tym stałego polimeru.

Sposób ten składa się z licznych, następujących po sobie procesów jak: polimeryzacja, filtrowanie, ewentualnie mycie, suszenie, mielenie i rozpuszczanie otrzymanego polimeru.

Z tego względu technicznie korzystnym było by opracowanie takiego sposobu, w którym polimeryzacja przebiegałaby bezpośrednio w rozpuszczalniku, przy czym powstawałby roztwór nadający się bezpośrednio do przedzenia.

Przeprowadzono liczne próby nad takim przeprowadzeniem polimeryzacji. W ogólności ten rodzaj polimeryzacji zawodził ze względu na niski ciężar cząsteczkowy uzyskiwanego polimeru. Dalszą wadą była niska wydajność, a tym samym zbyt wysoka zawartość monomeru akrylonitrylu w roztworze przedzalniczym.

Stwierdzono, że możliwe jest przeprowadzenie polimeryzacji akrylonitrylu w dwumetyloformamidzie jako normalnie stosowanym rozpuszczalniku tak, ażeby powstał roztwór nadający się bezpośrednio do przedzenia.

Zaletą sposobu według wynalazku jest z jednej strony to, że otrzymuje się polimer o dostatecznym ciężarze cząsteczkowym, wobec czego otrzymuje się włókna o dobrych właściwościach, z drugiej zaś strony wysoką wydajność wynoszącą około 90%.

Według wynalazku do wytwarzania roztworów przedzalniczych stosuje się monomer akrylonitrylu i dwumetyloformamid w stosunku ilościowym wynoszącym od 15:85 do 45:55, z dodatkiem nadtlenu dwuacylowych nasyconych kwasów tłuszczowych C_1-C_{18} w stężeniu do 4% w stosunku do ilości dwumetyloformamidu. Jako korzystną uważa się temperaturę polimeryzacji 30–80°C i czas trwania jej, wynoszący 10–60 godzin, najlepiej około 50 godzin. W sposobie

według wynalazku jako nadtlenki stosuje się nadtlenek acetylu, nadtlenek butyrylu, nadtlenek kaprylu, nadtlenek lauroylu i nadtlenek stearylu. Nadtlenek benzoilu według tej samej metody polimeryzacji prowadzi wprawdzie do otrzymania odpowiednich ciężarów cząsteczkowych i wydajności, ale otrzymuje się silnie zabarwione roztwory tak, że stosowanie nadtlenku benzoilu przy wytwarzaniu roztworów do przedzenia wydaje się mało korzystne.

Takie dodatki jak trójetyloamina, hydroksyloamina, dwuetyloanilina, pirydyna, octan kobaltowy, mocne kwasy, jak kwas nadchlorowy i siarkowy nie polepszyły wyników w porównaniu z wynikami uzyskanymi bez tych dodatków. Dalej stwierdzono, że nie jest konieczne potrzebne bezpośrednie stosowanie nadtlenków. W przypadku niższych kwasów tłuszczowych polimeryzacja przebiega w pożądanym kierunku, jeżeli zastosuje się odpowiednie bezwodniki kwasów tłuszczowych i nadtlenek wodoru albo wodoronadtlenek mocznika

Stosunki ilościowe, temperatura i czas reakcji leżą w tych samych granicach jak przy stosowaniu nadtlenków. Możliwe jest także stosowanie nadtlenków, które otrzymuje się nie z pojedynczych kwasów tłuszczowych lecz z ich mieszanin.

Przy sporządzaniu roztworów obecność tlenu nie jest szkodliwa. W przeciwieństwie do tego podczas polimeryzacji konieczne jest unikanie dostępu większej ilości tlenu. Na przykład w naczyniach całkowicie wypełnionych polimeryzacja przebiega z wysoką wydajnością, podczas gdy w naczyniach wypełnionych do połowy, w tym samym czasie nie następuje żadna przemiana albo też w małym stopniu. Przy zastosowaniu czystego akrylonitrylu powstają mętne, gęste masy, które po ogrzaniu do około 30–100°C dają jasny i bezpośrednio nadający się do przedzenia roztwór. Jeżeli zamiast czystego akrylonitrylu zastosuje się mieszaninę akrylonitrylu i jednego albo kilku związków ulegających polimeryzacji, przy czym ilość akrylonitrylu może wynosić około 85%, a całkowita zawartość dalszych składników ulegających polimeryzacji odpowiednio 15%, otrzymuje się wówczas klarowne roztwory nadające się natychmiast do przedzenia bez ogrzewania. Takimi związkami ulegającymi polimeryzacji mogą być np. styren, metakrylan metylu, octan winylu i inne.

Przykład I. W 75 g dwumetyloformamidu i 25 g akrylonitrylu rozpuszczono 0,5 nadtlenku dwucykloheksylowego (80-procentowa pasta we ftalanie dwumetylowym) i polimeryzowano przez

49 godzin w temperaturze 50°C w kolbie Erlenmayera zamkniętej korkiem ze szlifem. Wydajność wynosiła 15%, względna lepkość 1,96. Ciężar cząsteczkowy był wprawdzie wystarczający, wydajność jednak była za niska. Roztwór nie nadawał się do przedzenia.

Przykład II. Te same ilości dwumetyloformamidu i akrylonitrylu jak w przykładzie I, 0,5 g trzeciorzęd. octanu butylowego (50-procentowy roztwór we ftalanie dwumetylowym) polimeryzowane przez 18 godzin w temperaturze 50°C. Wydajność wynosiła 12%, a lepkość względna 1,7. Także w tym przypadku ciężar cząsteczkowy był wystarczający, przemiana jednak okazała się za małą, w związku z czym roztwór nie nadawał się do przedzenia.

Przykład III. Te same ilości akrylonitrylu i dwumetyloformamidu jak w przykładzie I i 0,5 nadtlenku dwulauroylu 95-procentowy (reszta kwas laurylowy) polimeryzowano przez 25 godzin w temperaturze 50°C. Wydajność wynosiła 78%, a lepkość względna 1,60. Po 48 godzinach wydajność wzrosła do 94%, a lepkość względna do 1,53. Roztwory dały się prażyć po obróbce cieplnej.

Przykład IV. Te same ilości akrylonitrylu i dwumetyloformamidu jak w przykładzie I, 3 g nadtlenku butyrylu polimeryzowano w ciągu 24 godzin w temperaturze 50°C. Wydajność wynosiła 62%, a lepkość względna 1,6.

Przykład V. Akrylonitryl i dwumetyloformamid jak w przykładzie I, zadano 0,5 wodoronadtlenku mocznika i coraz większą ilością bezwodnika kwasu octowego, a następnie polimeryzowano jak w powyższych przykładach. Ze wzrastającą zawartością bezwodnika kwasu octowego wydajność nieco wzrasta, jednak roztwór ulega silniejszemu zabarwieniu, co obniża jego techniczną użyteczność. Stężenie bezwodnika kwasu octowego wynosiło 1,5–1,8 g, przy czym korzystna wydaje się ilość 0,5–1,0 g. Następuje przy tym przemiana w 85–90%.

Przykład VI. 412,5 g dwumetyloformamidu, 137,5 g akrylonitrylu i 2,75 g nadtlenku dwulauroylu polimeryzowano przez 47 godzin w temperaturze 50°C. Otrzymano produkt z wydajnością 88%, którego względna lepkość wynosiła 1,53. Roztwór ogrzewano przed przedzeniem przez 1 godzinę do 100°C i w końcu przepuszczano przez dyszę o 120 otworkach o prześwicie 0,09 mm do kąpielii wytrącającej z heksantriolu o temperaturze 62°C.

Powstałe nitki przeprowadzano przez kąpiel z heksantriolu o temperaturze 90°C, a następnie wyciągano je ośmiokrotnie w kąpeli z heksantriolu o temperaturze 115°C. Otrzymano włókna o 3,3 g/den. o rozciągliwości 23% i o względnej wytrzymałości na rozrywanie na mokro wynoszącej 87%.

Przykład VII. 412,5 g dwumetyloformamidu, 135,5 g akrylonitrylu, 2,75 g nadtlenu dwulaurylu, 2,5 cm³ metakrylanu metylowego polimeryzowano przez 45 godzin w temperaturze 50°C. Osiągnięto wydajność 89,5% i lepkość względną 1,5.

Roztwór przedzono bez ogrzewania tak samo jak w przykładzie VI. Rozciąganie było siedmio- i dziesięciokrotne. Włókno rozciągnięte dziesięciokrotnie wykazywało następujące dane: miano 6,2, den, wytrzymałość 2,7 g/den, rozciągliwość 24%, względna wytrzymałość na rozrywanie na mokro 74%, względna wytrzymałość pętli 74%.

Przykład VIII. Z kwasu stearylowego otrzymuje się za pomocą chlorku tionyłu chlorek stearylu, który za pomocą nadtlenu sodu w eterze przeprowadza się w nadtlenek stearylu, sączy wraz z utworzonym chlorkiem sodowym i oznacza miareczkowo zawartość nadtlenu. Odważa się taką ilość roztworu, żeby zawartość nadtlenu stearylu wynosiła około 0,6 g, przenosi ją do 75 g dwumetyloformamidu i odpędza eter przez przepuszczanie azotu. Następnie dodaje się 25 g akrylonitrylu i polimeryzuje w temperaturze 55°C w ciągu 60 godzin. Utworzony, lekko mętny roztwór bada się na stopień prze-

miany i lepkość względną. Przemiana wynosi 72% wprowadzonego monomeru, lepkość względną 1,62.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania roztworów przedziałniczych w dwumetyloformamidzie z poliakrylonitrylu albo polimerów mieszanych zawierających poliakrylonitryl w ilości około 85%, znamienny tym, że akrylonitryl albo mieszaninę monomerów rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie, przy czym stosunek ilościowy mieszaniny monomerów do dwumetyloformamidu wynosi 15—45%, dodaje nadtlenu dwuacylowych nasyconych kwasów tłuszczowych C₁—C₁₈ w ilości do 4% w odniesieniu do całkowitej zawartości rozpuszczalnika i polimeryzuje w temperaturze 30—80°C w ciągu 10—60 godzin.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do polimeryzacji zamiast nadtlenu stosuje się w zmiennych ilościach odpowiednie bezwodniki kwasowe i nadtlenek wodoru.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do polimeryzacji stosuje się mieszaninę nadtlenu kwasów tłuszczowych.

Deutsche Akademie
der Wissenschaften
zu Berlin

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy