

URZĄD PATENTOWY



D01f 7/02

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37324

Kl. 29b, 3/65

Imperial Chemical Industries Limited

Londyn, Wielka Brytania

Sposób otrzymywania syntetycznych włókien z szczipionych polimerów akrylonitrylu o zwiększonej zdolności do farbowania

Udzielono patentu z mocą od dnia 17 stycznia 1952 r.

Pierwszeństwo: 26 stycznia 1951 r. (Wielka Brytania)

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania syntetycznego włókna, z szczipionych polimerów i kopolimerów akrylonitrylu.

Określenie „szczipione polimery” oznacza polimery otrzymywane przez polimeryzację monomerów związków winylowych wobec innych związków spolimeryzowanych. Wolne rodniki powstałe podczas polimeryzacji winylowej wchodzi w reakcję ze związkami spolimeryzowanymi; w wyniku reakcji powstaje związek świeżo utworzonego polimeru z utworzonym już związkiem spolimeryzowanym. Reakcja może mieć różny przebieg. Najprawdopodobniejszy przebieg polega na reakcji tworzenia się łańcucha między wzrastającym łańcuchem polimeru winylowego i już istniejącym związkiem spolimeryzowanym (patrz np. Journal of Polymer Science, tom. IV, str. 767 — 768). Szczipione polimery nie mogą być rozdzielone metodami fizycznymi, na części składowe, ponieważ dwa lub większa liczba związków chemicznych, z któ-

rych te polimery się składają są związane chemicznie.

Polimery szczipione różnią się zupełnie od kopolimerów. Kopolimery otrzymuje się przez polimeryzację mieszaniny dwóch lub większej liczby monomerów. W wyniku reakcji powstaje związek spolimeryzowany, w którym poszczególne jednostki monomerów są beztładnie rozmieszczone.

Szczipione polimery, z których według wynalazku otrzymuje się włókno, zbudowane są z jednego lub większej liczby łańcuchów akrylonitrylowych z mniejszą liczbą jednego lub więcej związków winylowych, których łańcuchy są związane ze spolimeryzowaną cząsteczką innego związku chemicznego.

Wiadomo już, że można polimeryzować akrylonitryl np. w wodnym środowisku, wobec czynnika emulgującego, np. substancji koloidalnej, rozpuszczalnej w wodzie, np. wobec rozpuszczalnego w wodzie eteru celulozowego. Ustalono

także, że można polimeryzować związki monomeryczne, zawierające grupę CH_2 , w środowisku wodnym wobec czynnika emulgującego, np. rozpuszczalnego w wodzie związku równobiegunowego produktu polimeryzacji o wysokim ciężarze cząsteczkowym, np. alkoholu poliwinylowego. W przypadkach tych używa się substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, ze względu na jej właściwości emulgujące, a użyta ilość (nie więcej niż około 10%, a często znacznie mniej) zależy od tej funkcji. Ponadto polimerów tych nie przerabiano na włókno.

Znane są także kopolimery akrylonitrylu oraz związków winylowych, których skład waha się w szerokich granicach. Kopolimery te jednak, jak już wyjaśniono powyżej różnią się zasadniczo od szczepionych polimerów, których dotyczy wynalazek.

Wiedomo, że włókna utworzone z polimerów i kopolimerów akrylonitrylu, przędzone na mokro lub sucho, posiadają tę wadę, iż źle wchłaniają barwnik. Obecnie stwierdzono, że włókna z szczepionego polimeru akrylonitrylu, otrzymane przez polimeryzację akrylonitrylu wobec znacznej ilości substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, wykazują znacznie zwiększoną zdolność wchłaniania barwnika, przy równoczesnym zachowaniu dobrych właściwości włókna poliakrylonitrylowego.

Wynalazek dotyczy nowych szczepionych polimerów akrylonitrylowych, które otrzymuje się przez polimeryzację akrylonitrylu wobec znacznych ilości substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym.

Wynalazek dotyczy ponadto nowych włókien opartych na polimerach akrylonitrylu, otrzymywanych ze wspomnianych wyżej, szczepionych polimerów akrylonitrylowych, które to włókna posiadają zwiększoną zdolność wchłaniania barwnika w porównaniu z włóknami opartymi na polimerach akrylonitrylu znanych do tej pory.

Do otrzymywania szczepionych polimerów akrylonitrylowych wspomnianych w niniejszym opisie można używać, jako gotowych już polimerów, substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, większym niż 1000, zdolnych do wejścia w reakcję chemiczną ze wzrastającymi polimerycznymi łańcuchami akrylonitrylu. Należą tu wszystkie substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym, zawierające grupę C-H, lecz mają one różną zdolność do tworzenia łańcucha i wobec tego do reakcji ze wzrastającym łańcuchem akrylonitrylu, co wyraża się różnymi ilościami gotowego polimeru zaasymilowanego podczas polimeryzacji szczepionej.

Jako gotowe polimery mogą być użyte między innymi następujące substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym: chlorek poliwinylu, octan poliwinylu, polistyren, metakrylan polimetyle, chlorek poliwinylidenu, alkohol poliwinylowy, tlenek polietylenu, poliwinyl-pirydyna, kwas polimetakrylowy, skrobia, etery celulozowe, amidy polimetakrylowe, kwas poliakrylowy, adypinian polietylenu, sulfoniany poliwinylu. Na ogół osiąga się najlepsze wyniki, gdy wzrastające łańcuchy akrylonitrylu i gotowy polimer znajdują się w tej samej fazie, np. w roztworze wodnym lub w innym odpowiednim rozpuszczalniku. Szczepienie zachodzi także, choć mniej wydajnie, w przypadku gdy wyjściowy polimer znajduje się w subtelnej zawieszynie w środowisku, w którym zachodzi polimeryzacja. Najodpowiedniejsze do użycia są gotowe polimery, rozpuszczalne w wodzie, ponieważ akrylonitryl polimeryzuje najlepiej w roztworze wodnym.

Ilość używanej substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym zależy od charakteru substancji i od jej ciężaru cząsteczkowego. Polepszenie zdolności przyswajania barwnika osiąga się już przez włączenie do szczepionego polimeru 5% wagowych gotowego polimeru. Jednak, w celu otrzymania odpowiedniego włókna, o znacznie zwiększonej przyswajalności barwnika, lepiej jest stosować co najmniej 10% wagowych substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, licząc na ogólną wagę szczepionego polimeru akrylonitrylu.

Jeżeli reakcja zajdzie w więcej niż 40%, otrzymuje się szczepiony polimer, który jest trudniej przerobić na włókna przy użyciu sposobów przędzenia stosowanych do poliakrylonitrylu.

Ilość substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym konieczna do otrzymania tych wyników zależy od ciężaru cząsteczkowego substancji i od łatwości przyłączania jej łańcucha do łańcucha akrylonitrylu. Łatwość przyłączenia łańcucha jest cechą danej substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, ciężar cząsteczkowy zaś można dobrać według uznania. Dla każdej substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym można łatwo doświadczalnie oznaczyć ilość konieczną do osiągnięcia ostatecznej reakcji w 5 — 40%, przy czym budowę szczepionego polimeru można oznaczyć np. przez zbadanie zawartości azotu, lub przez określenie ilości substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym, która pozostała nieprze-reagowana.

Tak np. gdy stosuje się alkohol poliwinylowy o małej lepkości, będący zhydrolizowanym w 86 — 89% octanem poliwinylu, o ciężarze cząsteczkowym określonym przez pomiar lepkości przy użyciu równania na ciężar cząsteczkowy

(lepkość właściwa) $\times$ (średni ciężar jednostki monomeru)

0,00026

wynoszącym około 8000, wydajność szczipienia wynosi około 33 — 40%, to znaczy tylko 33 — 40% obecnego alkoholu poliwinylowego reaguje z polimerem akrylonitrylu. Gdy stosuje się alkohol poliwinylowy o dużej lepkości, (octan poliwinylu zhydrolizowany w 76 — 79%), o ciężarze cząsteczkowym określonym pomiarem lepkości i wynoszącym około 18000, wydajność szczipienia wynosi około 60 — 70%. Przy zastosowaniu tlenu polietylenu o ciężarze cząsteczkowym 1500, osiąga się wydajność szczipienia rzędu tylko około 5%.

W zastosowaniu do wynalazku polimeryzację akrylonitrylu można przeprowadzić dotychczas znanym sposobem. Tak więc polimeryzację można przeprowadzić w roztworze wodnym lub w zawieszynie lub w mieszaninie rozpuszczalników. Można stosować katalizator, np. nadtlenek benzoilu lub dwuazobobutylnitryl lub też można przeprowadzać polimeryzację w środowisku wodnym wobec rozpuszczalnego w wodzie nadsiarczanu i np. meta-dwusiarczynu sodu. W celu otrzymania produktu dającego się łatwo sączyć, można dodać soli nieorganicznej, np. siarcznanu sodu. Temperatura polimeryzacji może wynosić od około 30°C do około 70°C. Można także kopolimeryzować z akrylonitrylem inne monomeryczne substancje dające się polimeryzować najlepiej w małych ilościach, nie większych niż 15% wagowych.

Z otrzymanych szczipionych polimerów otrzymuje się długie lub krótkie włókna, przedzę itd., przy zastosowaniu każdego dotychczas znanego sposobu wytwarzania włókien z polimerów i kopolimerów akrylonitrylu. Tak np. można wytwarzać nici ze szczipionych polimerów przez przedzielenie na mokro lub na sucho. Jako rozpuszczalnik przy przedzieleniu na sucho najlepiej stosować dwumetyloformamid. Można stosować np. dwumetyloformamid, czterometylenosulfon, węglan etylenu i wodny tiocyjanian wapnia. Wszystkie rozpuszczalniki odpowiednie do przedzielenia poliakrylonitrylu i kopolimerów akrylonitrylu o zawartości drugiego składnika mniejszej niż 15% nadają się również do przedzielenia szczipionych polimerów według wynalazku. Także kąpiele koagulacyjne przy przedzieleniu na sucho, stosowane dotychczas do przedzielenia poliakrylonitrylu są odpowiednie do szczipionych polimerów.

Tak samo sposoby rozciągania i zluźniania włókna, opisane dla włókien otrzymanych z poliakrylonitrylu mogą być również stosowane do

włókien otrzymanych ze szczipionych polimerów akrylonitrylu.

Jest oczywiście zrozumiałe, że należy przystosować większość procesów przedzielenia i następną obróbkę do każdego poszczególnego rodzaju szczipionych polimerów akrylonitrylu, aby móc osiągnąć wymagane optimum właściwości włókna z poszczególnych polimerów akrylonitrylu.

Poniżej podano przykłady nie ograniczające istoty pomysłu wynalazczego, przy czym części i procenty podano wagowo.

Przykład I. 375 części alkoholu poliwinylowego o małej lepkości (octan poliwinylu zhydrolizowany w 86—89%, produkowany przez E. I. Du Pont de Nemours and Company) rozpuszcza się w 7000 części wody destylowanej mieszając i ogrzewając do temperatury 70—80°C przez pół godziny. Roztwór oziębia się do temperatury 20—25°C i dodaje się do niego stopniowo mieszając, w ciągu 1 godziny, roztwór 250 części bezwodnego siarcznanu sodu w 750 częściach 0,5%-wego kwasu siarkowego. Następnie roztwór ogrzewa się do temperatury 40°C i dodaje się do niego, mieszając, roztwór 9 części nadsiarcznanu amonu w 100 częściach wody i roztwór 18 części pirosiarczyny sodu w 100 częściach wody. Następnie do mieszaniny dodaje się 1250 części akrylonitrylu. Polimeryzacja zachodzi prawie natychmiast, a temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta do 75—80°C.

Mieszaninę miesza się i pozwala się jej ostygnać do 45—50°C w ciągu 1 godziny. Następnie odsacza się ją i płucze polimer gorącą, destylowaną wodą aż do uwolnienia go od nieorganicznych soli i zupełnego uwolnienia od nieprzereagowanego alkoholu poliwinylowego. Polimer ten suszy się w 70—80°C, przy czym osiąga się 1350 części produktu reakcji. Produkt ten miele się i przesiewa a próbkę ekstrahuje gorącą wodą w aparacie Soxhleta w ciągu 6 godzin; strata ciężaru jest mniejsza niż 2%. Ekstrahowana próbka zawiera 10% związanego alkoholu poliwinylowego, oznaczonego badaniem na azot. Polimer jest całkowicie rozpuszczalny w zwykłych roztworach stosowanych przy przedzieleniu na mokro i na sucho poliakrylonitrylu, np. w dwumetyloformamidzie lub czterometylenosulfonie. Ciężar cząsteczkowy polimeru w roztworze dwumetyloformamidu, określony przez pomiar lepkości wynosi 80000 — 85000.

Przykład II. 222 części polimeru, otrzymanego w sposób opisany w przykładzie I dodaje się, mieszając, do 978 części dwumetyloformamidu w temperaturze 4°C i otrzymuje się gładką maź koloru kremowego. Następnie maź tę ogrzewa się, mieszając, do temperatury 105°C

w ciągu około 1 godziny i otrzymuje się przezroczysty, brązowy roztwór, którego lepkość oznaczana metodą opartą na opadaniu kulki w temperaturze 125°C, wynosi 48,6 poisa.

Roztwór ten przepuszcza się w temperaturze 125°C przez dyszę przedziałniczą o 10 otworach o średnicy 0,125 mm przy szybkości wypływu 95 m na minutę, a następnie przeprowadza się przez rurę o średnicy 15,2 cm, długości 2,44 m, ogrzaną do temperatury 250—260°C strumieniem powietrza, w przeciwnym kierunku. Przędzę zbiera się na spodzie rury i nawija na cewkę z szybkością 113,4 m na minutę. Trzy cewki tej przędzy skręca się razem i rozciąga się do siedmiokrotnej długości, w temperaturze 140°C, z szybkością 21,3 m na minutę. Wyciągniętą przędzę zluźnia się następnie do 90% pierwotnej długości w temperaturze 160°C.

21,2%-owy roztwór poliakrylonitrylu miesza się, przedzie i następnie obrabia w podobny sposób.

Poniżej podano tabelkę porównawczą właściwości jednej i drugiej przędzy.

	Przędza poliakrylo- nitrylowa	Przędza ze szczepione- go polimeru akrylonitry- lolu z alkoholem poliwinylo- wym
Grubość	285,3 denier	192,4 denier
Wytrzymałość		
na sucho	3,3 g/denier	3,1 g/denier
Stosunek wytrzymałości		
mokra — sucha	0,97	0,94
Wydłużenie		
(na sucho)	14,6%	15,6%
Stosunek wydłużenia		
mokra — sucha	1,10	1,03
Kurczenie się		
(wę wrzącej wódzie)	8,1%	6,8%
Wyczerpanie kąpieli barwiącej (100°C, 60 minut)	13,2%	40%

Kąpiel barwiąca stanowiła 1%-ową wodną zawiesinę szkarłatnego barwnika azowego, otrzymanego przez sprzęgnięcie dwuazowanej p-nitroaniliny z N-oksy etylo-etyloaniliną.

Przykład III. Roztwór 250 części bezwodnego siarczanu sodu w 1250 częściach 0,3% kwasu siarkowego dodaje się mieszając w ciągu 1 godziny do roztworu 375 części alkoholu poliwinylowego, takiego jak stosowany w przykładzie I, w 3500 częściach destylowanej wody

w temperaturze 20—25°C. Następnie mieszaninę ogrzewa się do 40°C i dodaje się do niej, mieszając w ciągu 2 minut, 9 części nadsiarczanu amonu rozpuszczonego w 100 częściach destylowanej wody i 18 części pirosiarczyny sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) rozpuszczonego w 100 częściach destylowanej wody. Dalej dodaje się do mieszaniny 1250 części akrylonitrylu. Polimeryzacja zachodzi prawie natychmiast, przy czym temperatura podnosi się do 75—80°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do 50°C i wytwarza się szczipiony polimer sposobem ciągłym przez dodawania następujących odczynników.

Roztwór 10 części nadsiarczanu amonu i 500 części alkoholu poliwinylowego w 5000 części 0,005%-owego kwasu siarkowego dodaje się w ilości 4500 części na godzinę. Roztwór 20 części pirosiarczyny sodu i 330 części bezwodnego siarczanu sodu w 5000 części wody destylowanej dodaje się w ilości 4500 części na godzinę. 2900 części akrylonitrylu dodaje się w ilości 1450 części na godzinę.

Naczynie reakcyjne zbudowane jest w ten sposób, że masa polimeru wypływa z niego i przechodzi na filtry do płukania gorącą wodą. W czasie dodawania odczynników ciepło polimeryzacji utrzymuje temperaturę 50—55°C. Po przemyciu gorącą wodą produkt suszy się w temperaturze 70—75°C, miele i przesiewa przez sito metalowe o 80 oczkach na 2,5 cm. Badanie na azot próbki ekstrahowanej gorącą wodą w aparacie Soxhleta wykazuje zawartość związanego alkoholu poliwinylowego, wynoszącą 14%. Ciężar cząsteczkowy (oznaczony tak jak w przykładzie I) wynosi 55—60000.

Przykład IV. 258 części mialko sproszkowanego polimeru, takiego jak w przykładzie III, dodaje się, mieszając do 942 części dwumetyloformamidu w temperaturze pokojowej i mieszaninę ogrzewa się przez godzinę do temperatury 105°C. Lepkość przezroczystego roztworu, otrzymanego tym sposobem, mierzona w temperaturze 125°C, metodą opartą na opadaniu kulki, wynosi 53 poisa.

Roztwór ten przedzie się tak jak opisano w przykładzie II i otrzymaną przędzę zwija się i skręca również jak w przykładzie II. Jedną porcję tak otrzymanej przędzy o 30 włókna przeciąga się po przez ogrzane wyłobienie tak jak opisano w przykładzie II, i po rozciągnięciu otrzymuje się próbki 5 do 11 razy dłuższe.

Przędza otrzymana tym sposobem jest błyszcząca, w przekroju o kształcie „biskopta“, wytrzymałości od 2,0 do 2,8 g/denier, wydłużeniu od 24,2% do 12,4% przy zerwaniu, wyczerpuje ona kąpiel barwiącą w 44% do 39%, przy czym

odnosi się to do takiej kąpieli jak w przykładzie II. Próbkę barwioną w podobnej kąpieli przez 90 minut w temperaturze 85°C wyczerpują ją w 29%. Drugą porcję przędzy, składającej się z 30 włókien przeciąga się po przez naczynie zawierające parę pod ciśnieniem 1,4 kg/cm² i rozluźnia w temperaturze 160°C. Próbkę rozciąga się do długości 5 do 13 razy większej niż pierwotna. Przędza otrzymana tym sposobem ma wytrzymałość od 2,2 do 3,3 g/denier i wydłużenie przy zerwaniu od 20,0% do 12%; wyczerpuje ona kąpiel barwiącą w 33% do 42% przy temperaturze kąpieli wynoszącej 100°C, a w 27% do 34% w temperaturze 85°C.

Przykład V. Mieszaninę 40 części alkoholu poliwinylowego (zhydrolizowanego w 76—79% octanu poliwinylu o średniej lepkości, produkowanego przez E. I. du Pont de Neumour & Co), 500 części wody destylowanej, 50 części 6%-owego roztworu wodnego kwasu octowego i 50 części alkoholu etylowego miesza się w temperaturze 50°C. Do otrzymanego w ten sposób roztworu dodaje się roztwór 20 części siarczanu sodu w 70 częściach wody destylowanej, roztwór 4 części nadsiarczanu amonu w 15 częściach wody destylowanej oraz roztwór 2 części pirosiarczyny sodu w 15 częściach wody destylowanej. Mieszaninę miesza się w ciągu 2 minut i dodaje 100 części akrylonitrylu, następnie mieszaninę miesza się przez 1 godzinę ochładzając ją do temperatury 40°C.

Otrzymany polimer odsącza się, przemycza destylowaną wodą i suszy w temperaturze 70—75°C. Otrzymuje się 110 części polimeru o ciężarze cząsteczkowym (oznaczonym sposobem podanym w przykładzie I) około 56000 i zawartości związanego alkoholu poliwinylowego 25% (z oznaczenia azotu).

Przykład VI. 98 części drobno sproszkowanego polimeru, takiego jak podano w przykładzie V i 369 części dwumetyloformamidu przeprowadza się w roztwór, tak jak podano w przykładzie II. Z roztworu tego otrzymuje się przędzę tak jak podano w przykładzie II. Przędza jest błyszcząca w przekroju o kształcie „biskopta” i o wyrzymałości około 2 g/denier, a wydłużeniu przy zerwaniu 17,3%; wyczerpanie kąpieli barwiącej 61%, tak jak opisano w przykładzie I.

Przykład VII. 180 części alkoholu poliwinylowego (zhydrolizowanego w 76—79% octanu poliwinylu produkowanego przez E. I. du Pont de Neumours & Co) miesza się przez godzinę w temperaturze 80—85°C z 2160 częściami wody destylowanej. Mieszaninę ochładza się do temperatury 20—25°C i dodaje się do niej 100 części

alkoholu etylowego. Do roztworu tego dodaje się w ciągu godziny roztwór 60 części siarczanu sodu w 240 częściach 0,5% kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 40°C i dodaje w ciągu 3 minut, mieszając, roztwór 5 części nadsiarczanu amonu w 50 częściach wody destylowanej i roztwór 10 części pirosiarczyny sodu w 50 częściach wody destylowanej. Następnie dodaje się 400 części akrylonitrylu i w ciągu 2 godzin miesza się mieszaninę reakcyjną i ochładza ją do temperatury 40—45°C. Polimer odsącza się i przemycza wodą destylowaną oraz gorącym wodnym roztworem alkoholu etylowego a następnie suszy w temperaturze 70—75°C. Otrzymuje się 460 części polimeru o ciężarze cząsteczkowym 76000 (oznaczonym sposobem jak w przykładzie I). Próbkę polimeru ekstrahowana gorącą wodą przez 6 godzin w aparacie Soxhleta wykazuje stratę ciężaru 1%. Zawartość w polimerze związanego alkoholu poliwinylowego wynosi 27,7% (z oznaczenia azotu). Po zmieleniu polimer jest czystym białym proszkiem, łatwo rozpuszczalnym w normalnych rozpuszczalnikach stosowanych przy mokrym lub suchym przędzeniu.

Polimer rozpuszczony w dwumetyloformamidzie i przędzony na mokro do glicerynowej kąpieli koagulacyjnej w temperaturze 145°C daje przędzę wykazującą w temperaturze 85°C 50% wyczerpania kąpieli barwiącej (jak w przykładzie II). Przędza otrzymana w podobny sposób z samego poliakrylonitrylu wykazuje zużycie odpowiedniej kąpieli barwiącej wynoszące 6%.

Przykład VIII. Powtarza się ciągły proces opisany w przykładzie III, z tym, że w mieszaninie pierwszej zamiast 1250 części akrylonitrylu używa się 700 części i dodaje się go w ilości 1000 części na godzinę, zamiast 1450 części na godzinę, jak w przykładzie III. Suchy, otrzymany polimer jest sypkim, białym proszkiem, o zawartości alkoholu poliwinylowego 21% (oparte na oznaczeniu azotu) i ciężarze cząsteczkowym 50000—55000 (oznaczone sposobem z przykładu I).

Przykład IX. 288 części drobno sproszkowanego polimeru z przykładu VIII i 912 części dwumetyloformamidu miesza się w celu otrzymania roztworu, tak jak opisano w przykładzie II.

Otrzymany roztwór przędzie się i przędzę obrabia, jak w przykładzie II, z tym, że przędzę rozciąga się do długości 7 razy większej niż początkowa w temperaturze 130°C, i rozluźnia się ją o 10% w temperaturze 140°C.

Otrzymana przędza jest przezroczysta, w przekroju o kształcie „biskopta” — wytrzymałości

w przybliżeniu 2,9 g/denier i wydłużeniu przy zerwaniu 12,2%. Przedza daje się bardzo łatwo barwić kadziowymi, bezpośrednimi i rozpuszczalnymi w wodzie octanowymi barwnikami do sztucznego włókna, np. doskonale zużycie barwnika otrzymuje się przy stosowaniu zieleni Caledon Jade XNS (C. I. 1101) lub błękitu Durindone 4Be (C. I. 1184) w temperaturze 70–80°C w ciągu 1½ godziny, lub błękitu Durazol 2BS (C. I. 533), czerwieni Durazol 2BS (C. I. 278) lub błękitu Coomassie BIS (C. I. 833) w temperaturze 95°C w ciągu 1½ godziny.

Przykład X. Roztwór 45 części eteru metylocelulozowego w 3000 części wody destylowanej i 20 części 6%-owego kwasu octowego ogrzewa się do temperatury 45°C i dodaje do niego, mieszając, w ciągu dwóch minut, roztwór 4,0 części nadsiarczamu amonu w 50 częściach wody destylowanej i roztwór 8,0 części pirosiarczyny sodu w 50 częściach wody destylowanej. Do roztworu dodaje się 240 części akrylonitrylu, przy czym dzięki ciepłu polimeryzacji, temperatura wzrasta do 55°C. Mieszaninę miesza się w temperaturze 45–55°C. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się przez godzinę, oziębiając do temperatury 45°C. Polimer odsącza się i kilkakrotnie przemycia zimną destylowaną wodą w celu usunięcia nieprzereagowanego eteru metylocelulozowego, a następnie przemycia się acetonem. Polimer po wysuszeniu w temperaturze 70°C, zmieleniu i przesianiu przez metalowe sito o 80 oczkach na 2,5 cm jest białym proszkiem o wyglądzie mąki. Otrzymuje się 200 części polimeru o ciężarze cząsteczkowym 74000 (określonym sposobem z przykładu I) i zawierającym 14% związanego eteru metylocelulozowego (oparte na oznaczeniu azotu).

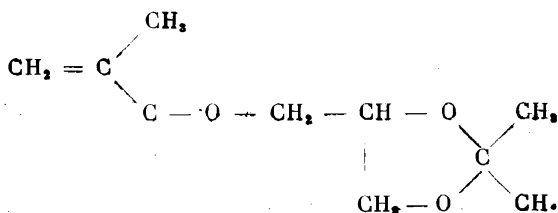
Przykład XI. 17%-owy roztwór do przędzenia otrzymany z polimeru z przykładu X, według sposobu opisanego w przykładzie II, posiada lepkość 66 poisów, mierzoną metodą opartą na opadaniu kulki w temperaturze 125°C. Roztwór przechowuje się przez 48 godzin w temperaturze około 50°C, następnie odsącza się i przędzie do gliceryny w temperaturze 140–150°C, stosując platynową dyszę przędzalniczą 60/0,100, przy czym roztwór przepuszcza się w ilości 6,3 g/minutę przy naprężeniu 170 g i szybkości nawijania 60,04 m/min. (stosunek rozciągnięcia 4,15). Uprzędzone włókno na cewkach płucze się w ciągu nocy w gorącej bieżącej wodzie, suszy na zimno i skręca do 1 skrętu na 25,4 mm skrętem Z, a następnie zluźnia o 10% w temperaturze 175°C przepuszczając przez gorącą szczylinę.

Otrzymana w ten sposób przędza posiada gru-

bość 170 denier i wytrzymałość 2,7 g/denier (sucha) przy wydłużeniu wynoszącym 13,5% i 3,2 g/denier (wilgotna) przy wydłużeniu 14,5%, przy czym skurczenie we wrzącej wodzie wynosi 5,8%. Wyczerpanie barwnika, przy zastosowaniu kąpieli barwiącej z przykładu II, wynosi 61% po upływie 1 godziny w temperaturze 100°C i 39% po upływie półtorej godziny w temperaturze 85°C. Przedza barwi się również na ciemno niebieski kolor w temperaturze 80°C przy użyciu barwnika typu kadziowego, błękitu Durindone 4BC, (C. I. No 1184).

Przędę porównawczą otrzymuje się z roztworu zawierającego 15% poliakrylonitrylu o ciężarze cząsteczkowym 102400. Przedza taka przędzona w podobny sposób jak podano wyżej, zwinięta z szybkością 51,8 m/minutę wytrzymałe naprężenie 220 g w kąpieli. Po zwykłym przemyciu, suszeniu, apretowaniu i skręcaniu, zluźnia się ją o 10% w temperaturze 175°C i otrzymuje się przędzę posiadającą grubość 206 denier i wytrzymałość 4,2 g/denier (sucha) przy wydłużeniu 18% i 3,9 g/denier (wilgotna) przy wydłużeniu 18,5%. Przędę tę barwi się tym samym sposobem jak poprzednią a wyczerpanie barwnika, wynosi przy użyciu kąpieli barwiącej z przykładu II — 15% po upływie godziny w temperaturze 100°C i 6% po upływie półtorej godziny w temperaturze 85°C, przy zastosowaniu błękitu Durindone 4BC (C. I. No 1184). W temperaturze 80°C przędza barwi się jedynie w słabym stopniu.

Przykład XII. Roztwór 5,6 części nadsiarczamu amonu w 25 częściach destylowanej wody, roztwór 11,2 części pirosiarczyny sodu w 25 częściach destylowanej wody i roztwór 4 części krystalicznego octanu sodu w 10 częściach destylowanej wody miesza się z 3000 częściami destylowanej wody zawierającej 3 części siarczamu cetylosodowego w ciągu 2 minut. Dodaje się 80 części metakrylonu 2-dwumetylo-4-dwuoksolanylometylu



i miesza się mieszaninę w temperaturze 45–50°C przez 2 godziny, w ciągu których zostaje całkowicie zakończona polimeryzacja estru metakrylowego. Następnie dodaje się, mieszając, w ciągu 2 minut, roztwór 8 części narsiarczamu amonu

w 50 częściach wody destylowanej, roztwór 16 części pirosiarczynu sodu w 100 częściach wody destylowanej i roztwór 20 części octanu sodu w 50 częściach wody destylowanej, po czym dodaje się 256 części akrylonitrylu. Temperatura mieszaniny podnosi się do 73°C w ciągu 15 minut. Następnie mieszaninę miesza się w ciągu godziny, chłodzi do 60°C, odsącza, przemywa polimer gorącą destylowaną wodą i suszy w 70–75°C. Otrzymuje się 285 części polimeru. Próbkę polimeru ekstrahowana w aparacie Soxhleta przez 20 godzin gorącym acetonem (polimer metakrylanu 2-dwumetylo-4-dwuoksolanylometylu jest rozpuszczalny w acetonie) wykazuje 2% straty ciężaru. Zawartość związanego polimetakrylanu wynosi 19% (oparte na badaniu na azot).

Ciężar cząsteczkowy polimeru, oznaczony sposobem z przykładu I wynosi 81000.

Przykład XIII. 20%-owy roztwór polimeru do przedzenia z przykładu XII po przesączeniu, przedzie się w temperaturze 145°C do gliceryny, przy czym stosuje się platynową dyżę przedziałniczą 60/0,100 mm przy wydajności pompy 6,3 g/min, naprężeniu 150–190 g i szybkości nawijania 60,9 mm/minutę (stosunek rozciągnięcia 4,2x). Przedza po przemyciu, wysuszeniu i zluźnieniu o 10% w temperaturze 175°C, posiada grubość 190–210 denier, wytrzymałość w stanie suchym 2,9–4,0 g/denier przy wydłużeniu 12–16% i skurczliwość we wrzącej wodzie 10%. Wyczerpanie barwnika przy stosowaniu kąpieli barwiącej z przykładu II wynosi 30% po upływie 1 godziny w temperaturze 100°C.

Przedza porównawcza z poliakrylonitrylu o ciężarze cząsteczkowym 100000, przedzona w podobny sposób ma po zluźnieniu o 10% w temperaturze 175°C, grubość 180–190 denier, wytrzymałość w stanie suchym 4,2 g/denier przy wydłużeniu 11–15% i skurczliwość we wrzącej wodzie 4%. Wyczerpanie barwnika wynosi dla tej przedzy 15%, przy użyciu tego samego barwnika co w przykładzie II, po upływie 1 godziny w temperaturze 100°C.

Przykład XIV. 130 części octanu poliwinylu rozpuszcza się, mieszając, w temperaturze 50°C, w mieszaninie 1000 części wody, 1750 części alkoholu metylowego i 100 części 0,5%-owego kwasu siarkowego. Dodaje się, mieszając, w ciągu dwóch minut roztwór 3 części nadszczanu amonu w 25 częściach wody destylowanej i roztwór 1,5 części pirosiarczynu sodu w 25 częściach wody destylowanej, a następnie 300 części akrylonitrylu. Temperatura mieszaniny podnosi się do 66°C w ciągu 45 minut. Produkt odsącza się i polimer przemywa się gorącym alkoholem metylowym, wodą i acetonem. Poli-

mer oddziela się od niezwiązanego polimeru octanu winylu przez ekstrakcję octanem metylu w aparacie Soxhleta. Po ekstrakcji polimer zawiera 11% związanego octanu poliwinylu. Ciężar cząsteczkowy polimeru wynosi 45000 (oznaczone sposobem według przykładu I).

Przykład XV. 180 części alkoholu poliwinylowego o dużej lepkości rozpuszcza się w 320 częściach alkoholu etylowego i 4000 części wody destylowanej ogrzewając i mieszając w temperaturze 50–60°C. Roztwór ten ochładza się do temperatury 20–25°C i dodaje do niego stopniowo, mieszając, w ciągu jednej godziny roztwór 150 części bezwodnego siarczanu sodu w 3000 części 0,1%-owego kwasu siarkowego. Następnie roztwór ogrzewa się do temperatury 35°C i dodaje się mieszając roztwór 10 części nadszczanu amonu w 200 częściach wody i roztwór 10 części pirosiarczynu sodu w 200 częściach wody. Następnie do mieszaniny dodaje się 900 części akrylonitrylu. Polimeryzacja zachodzi prawie natychmiast i temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrasta do 65°C. Mieszaninę miesza się i pozwala jej się ostygnąć do temperatury 45–50°C w ciągu 1 godziny, następnie przesącza się i przemywa polimer zimną destylowaną wodą aż do uwolnienia go od soli nieorganicznych oraz od nieprzereagowanego alkoholu poliwinylowego. Następnie suszy się ją w temperaturze 70–80°C, przy czym otrzymuje się 910 g produktu zawierającego 14,6% alkoholu poliwinylowego (z oznaczenia azotu) o ciężarze cząsteczkowym, oznaczonym viskozymetrycznie 55000.

25 części tego szczepionego polimeru zawierającego 14,6% wagowego alkoholu poliwinylowego rozpuszcza się w 500 częściach dwumetyloformamidu, początkowo mieszając w temperaturze 20–25°C w celu otrzymania mazi, a następnie ogrzewając do temperatury 105–110°C. Następnie mieszaninę wlewa się stopniowo do energicznie mieszanego gorącego roztworu wodnego etanolu, zawierającego 400 części alkoholu etylowego w 1600 częściach wody. Wytrącony polimer oddziela się przez odsączenie i miele do małej wielkości cząstek w obecności gorącego 50%-owego wodnego etanolu (w którym alkohol poliwinylowy jest rozpuszczalny) i polimer oddziela się przez odsączenie. Mielenie powtarza się dwa razy i polimer przemywa na sączku gorącym 50%-owym wodnym etanolem. Zawartość alkoholu poliwinylowego w suchym polimerze wynosi 14% (z analizy azotu) to znaczy tylko niewiele mniej niż w pierwotnym polimerze.

Przykład XVI. 282 części polimeru takiego jak w przykładzie XV rozprowadza się 918 częściami dwumetyloformamidu i ogrzewa w ce-

lu otrzymania roztworu, tak jak podano w przykładzie II.

Tak przygotowany roztwór przedzie się na sucho sposobem opisanym w przykładzie II i przedzę rozciąga się od 5 do 17-krotnej długości w temperaturze 145°C. Następnie rozciągniętą przedzę zluźnia się o 10% w temperaturze 165°C. Tak otrzymaną przedzę barwi się w temperaturze 85°C w kąpeli barwiącej, takiej jak w przykładzie II, przy czym osiąga się wy-czerpanie kąpeli 37–42%. Próbkę barwioną w temperaturze 100°C dają wyczerpanie kąpeli 76–66%. Próbką tej przedzy, farbowana barwnikiem kadmowym, błękitem Durindona 4 Be (C. I. 1184), w temperaturze 80°C, w ciągu 45 minut, przy użyciu kwasu azotowego jako utleniacza, wykazuje ciemno niebieskie zabarwienie podczas gdy zwykle włókno poliakrylonitrylowe osiąga blady „pastelowy” niebieski odcień. Wytrzymałość włókna wynosi 1,6–3,2 g/denier, a wydłużenie w punkcie zerwania waha się od 9,0 do 18,8%.

Przykład XVII. Do roztworu 5 części polimeru metakrylanu 4-dwuoksolanylometylu w 150 częściach dwumetyloformamidu, dodaje się 0,5 części azo-bis-izobutylnitrylu i 20 części akrylonitrylu, w temperaturze 80°C. Mieszaninę miesza się w temperaturze 75–80°C w ciągu 18 godzin i wlewa do wody (500 części). Polymer oddziela się przez odsączenie i przemycie wodą. Następnie polymer ekstrahuje się gorącym acetonem (w którym polymer metakrylanu 4-dwuoksolanylometylu jest rozpuszczalny) i suszy się go w temperaturze 70–80°C. Wyekstrahowany polymer zawiera 17% polimeru metakrylanu 4-dwuoksolanylometylu (z oznaczenia azotu).

Przykład XVIII. 20 części tlenku polietyleny rozpuszcza się mieszając w 250 częściach 0,08%-owego wodnego kwasu octowego, w temperaturze 45°C. Dodaje się stopniowo roztworu nadsiarczuanu amonu (0,26 części w 5 częściach wody destylowanej) i roztworu pirosiarczynu sodu, (0,52 części w 5 częściach wody destylowanej) oraz 26 części akrylonitrylu. Temperatura mieszaniny wzrasta do 55°C wskutek ciepła polimeryzacji. Polimeryzację przeprowadza się do końca mieszając w ciągu 2 godzin w temperaturze 45–55°C. Mieszanina reakcyjna znajduje się w stanie emulsji. Produkt oddziela się przez dodanie wodnego roztworu chlorku sodu, odsączenie i przemycie wodą aż do uwolnienia od soli nieorganicznych i niezwiązanego tlenku polietyleny. Polymer zawiera 5,4% tlenku polietyleny (z oznaczenia azotu).

Przykład XIX. 13%-owy roztwór szczepionego polimeru o ciężarze cząsteczkowym 140000

i zawartości alkoholu poliwinylowego 23% w dwumetyloformamidzie, otrzymany przez polimeryzację, opisaną ogólnie w przykładzie I, zawierający 135 części polimeru, 865 części dwumetyloformamidu i 200 części akrylonitrylu w roztworze wodnym zawierającym 60 części alkoholu poliwinylowego, przerabia się tak jak opisano w przykładzie II i otrzymuje się produkt o lepkości 129 poiso w temperaturze 125°C (mierzone metodą opadania kulki). Po przesączeniu przez okryty tkaniną filtr świecowy w temperaturze 80–100°C i przeprowadzeniu z wydajnością 6,1 g/min przez pompę trybową do dyszy przedziałniczej typu viskozowego 60/0,100 mm roztwór przedzie się w ciągu 4 godzin. Dysza przedziałnicza jest zanurzona w kąpeli glicerynowej o temperaturze 140–145°C, a skoagulowane włókienka przeprowadza się przez 58,5 cm kąpeli i zwija na cewkę z prędkością 51,8 m/min. (stosunek rozciągnięcia 3,7). Przedzę rozciąga się w kąpeli w odległości 25,4 cm i 50,8 cm od powierzchni dyszy przedziałniczej przy naprężeniu z siłą 160 g. Następnie płucze się ją gorącą, bieżącą wodą przez 6 godzin i zluźnia o 10% w temperaturze 175°C. Grubość tak zluźnionej przedzy wynosi 193 denier, a wytrzymałość 2,5 g/denier przy wydłużeniu 12,3%. Po półgodzinnym działaniu wrzącej wody zachodzi skurczenie o 7,3%. Wyczerpanie barwnika przy zastosowaniu kąpeli barwiącej takiej jak w przykładzie II, wynosi 70% po upływie 1 godziny, w temperaturze 100°C.

Przykład XX. 14%-owy roztwór szczepionego polimeru o ciężarze cząsteczkowym 109000 i zawartości alkoholu poliwinylowego 25%, otrzymany przez polimeryzację opisaną ogólnie w przykładzie I, w dwumetyloformamidzie i 448 części akrylonitrylu w roztworze wodnym, zawierającym 128 części alkoholu poliwinylowego poddaje się przeróbce w sposób opisany w przykładzie II; otrzymany produkt wykazuje w temperaturze 125°C lepkość 294 poisy (mierzone metodą opadania kulki). Produkt ten odsącza się i przedzie w temperaturze 140–145°C do kąpeli glicerynowej przy wydajności pompy 6,3 g/min., przy czym przedzę przeprowadza się przez 58,5 cm kąpeli przy naprężeniu z siłą 120 g. Szybkość nawijania wynosi 49 m/min. (stosunek rozciągnięcia 3,4x). Przedzę tę po przemyciu w ciągu nocy w gorącej, bieżącej wodzie i wysuszeniu na zimno, apreturuję się i skręca do 1 Z skrętu na 25,4 mm, po czym zluźnia się o 10% w 175°C. Otrzymuje się przedzę o grubości 230 denier i wytrzymałości 2,6g/denier przy wydłużeniu 14,3%. Przedza ta zużywa barwnik (przy zastosowaniu kąpeli barwiącej jak w przy-

kładzie II) w ilości 86% w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C a w ilości 64% w ciągu 1½ godziny przy 85°C.

Ten sam roztwór przedzony w podobny sposób lecz przy rozciąganiu 2,5 g i szybkości nawijania 18,75 m/minutę, po przemyciu, wysuszeniu, apretowaniu i skręceniu, można rozciągnąć do 13-krotnej długości w temperaturze 175°C, do grubości 49 denier i do wytrzymałości 3,9 g/denier przy wydłużeniu 6,6%. Przedzę tę barwi się przez 1½ godziny w temperaturze 85°C, stosując kąpiel barwiącą taką jak w przykładzie II, przy czym wyczerpanie barwnika wynosi 67%.

Przykład XXII. 4,5 części poliwinylu pirolidonu rozpuszcza się w 50 częściach zimnej wody i do roztworu dodaje się roztwór 20 części siarczanu magnezu w 55 częściach 0,05%-owego wodnego kwasu siarkowego. Roztwór ogrzewa się do temperatury 45°C i dodaje się mieszając roztwór 0,2 części nadsiarczanu amonu w 5 częściach wody i roztwór 0,4 części pirosiarczynu sodu w 5 częściach wody. Następnie dodaje się 16 części akrylonitrylu i przeprowadza polimeryzację tak jak opisano w przykładzie I. Produkt oddziela się przez sączenie, płucze gorącą wodą aż do uwolnienia od nieorganicznych soli i suszy w temperaturze 70–80°C. Otrzymuje się 18 części szczepionego polimeru o ciężarze cząsteczkowym, w dwumetyloformamidzie, wynoszącym 61000 i o zawartości poliwinylu pirolidonu 16,4% (z oznaczenia azotu).

Przykład XXII. 15%-owy roztwór szczepionego polimeru opisanego w przykładzie XXI, w dwumetyloformamidzie, przedzie się, w temperaturze 80°C, przez dyszę przedziałniczą 60/0,1 mm, przy wydajności 8,9 g/min, do wody o temperaturze 65°C, przy czym przedza przechodzi przez 17,8 cm kąpeli, a szybkość nawijania wynosi 28,6 m/min. Przedzę przemywa się w ciągu nocy w bieżącej gorącej wodzie, podusza na zimno tak, aby była wilgotna i rozciąga się do 400% z prędkością 9 m/min, w temperaturze wynoszącej przez cały czas 175°C. Rozciągnięta przedza posiada grubość 153 denier, wytrzymałość na sucho 1,1 g/denier i wydłużenie na sucho 9,6%.

Przykład XXIII. 335 części chemicznie czystej żelatyny rozpuszcza się w 1800 częściach wody przez ogrzewanie do temperatury 60°C. Dodaje się mieszając 480 części alkoholu etylowego, po czym dodaje się roztwór 600 części siarczanu sodu w 2100 częściach 0,2%-owego kwasu siarkowego. Temperaturę mieszaniny doprowadza się do 45°C i dodaje się mieszając w ciągu dwóch minut roztwór 10 części nadsiarczanu amonu w 60 częściach wody i roztwór 20 części piro-

siarczynu sodu w 60 częściach wody, po czym dodaje się 1340 części akrylonitrylu. Zachodzi stopniowa reakcja egzotermiczna przy czym temperatura mieszaniny podnosi się do 63°C. Ogrzewając utrzymuje się tę temperaturę w ciągu godziny. Produkt oddziela się przez odsączenie i przemywa gorącą wodą aż do uwolnienia od nieorganicznych soli. Wydajność po wysuszeniu wynosi 1050 części, ciężar cząsteczkowy, oznaczony przez pomiary lepkości — 85000. Produkt zawiera 13,7% związanej żelatyny (oznaczone badaniem na azot) i jest całkowicie rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie.

Przykład XXIV. 234 części szczepionego polimeru żelatynowego, takiego jak w przykładzie XXIII, rozprowadza się 966 częściami dwumetyloformamidu i ogrzewa w celu otrzymania 19,5%-owego roztworu, w sposób opisany w przykładzie IV. Tak otrzymany roztwór przedzie się na sucho, tak jak opisano w przykładzie II w celu otrzymania przedzy o 10 włókienkach. Przedzę przemywa się wodą, aż do całkowitego uwolnienia od rozpuszczalnika, zwija tak, aby otrzymać przedzę o 30 włókienkach skręconą do 4 skrętów Z na 25,4 mm. Wilgotną przedzę rozciąga się w temperaturze 145°C do długości siedmiokrotnie większej niż początkowa i zluźnia o 10% w temperaturze 165°C.

Tak otrzymana przedza jest błyszcząca, o przekroju w kształcie „biskopcia”. Wytrzymałość na zerwanie wynosi 3,4 g/denier przy wydłużeniu 14,1%.

Wyczerpanie barwnika przy zastosowaniu błękitu Coomassie BLS i zieleni Caledon Jade XNS, tak jak opisano w przykładzie IX, wynosi odpowiednio 31% i 10%, przy czym dla zwykłej przedzy poliakrylonitrylowej wynosi ono około 2%.

Przykład XXV. 18%-owy roztwór żelatynowego szczepionego polimeru w dwumetyloformamidzie, przygotowany tak jak opisano w przykładzie XXIV, odsącza się przez filtr świecowy w temperaturze 100°C i przedzie do wody o temperaturze 88°C przez dyszę przedziałniczą 40/0,1 mm przy wydajności pompy 38 g/minutę i w temperaturze 100–103°C. Przedza przechodzi przez 122 cm kąpeli, przy czym prędkość nawijania wynosi 87 m/minutę, a napężenie 45 g. Przedzę płucze się w ciągu nocy w gorącej bieżącej wodzie, obsusza i suszy w sposób ciągły na walcach o temperaturze 145–150°C. Przedzę rozciąga się o 4,70% i zluźnia o 10% w temperaturze 175°C, przy czym stosuje się żłobkowaną płytę.

Gotowa przedza ma grubość 213 denier, wytrzymałość 2,2 g/denier przy wydłużeniu 10,1%,

a skurczenie, po półgodzinnym przebywaniu we wrzącej wodzie, wynosi 0.

Wyczerpanie kąpieli przy zastosowaniu 3%-owego błękitu Coomassie BLS, po upływie 1 godziny w temperaturze 95°C i stosunku cieczy 50:1, wynosi 96%.

Przykład XXVI. 60 części metakrylamidu polimeryzuje się w 540 częściach wody, mieszając w ciągu dwóch godzin w temperaturze 70–80°C z 0,9 częściami nadsiarczanu amonu. Otrzymuje się produkt z teoretyczną wydajnością, przy czym stosunek lepkości właściwa/stężenie, przy stężeniu 0,5% w wodzie w temperaturze 25°C, wynosi 0,116. Wodny roztwór polimeru miesza się ze 160 częściami alkoholu etylowego i 2150 częściami 0,05%-owego kwasu siarkowego i mieszaninę ogrzewa do temperatury 45–50°C. Dodaje się mieszając, w ciągu dwóch minut, roztwór 2,2 części nadsiarczanu amonu w 10 częściach wody i 4,4 części pirosiarczynu sodu w 20 częściach wody, po czym dodaje się 220 części monomeru akrylonitrylu. Produkt oddziela się sposobem poprzednio opisanym i otrzymuje się go 245 części, o ciężarze cząsteczkowym 48000. Produkt ten zawiera 15% związanego polimetakrylamidu i jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie.

Przykład XXVII. Mieszaninę 200 części wodnej zawiesiny metakrylanu poli- β -etoksyetylu (zawierającej 67 części polimeru) 1075 części 0,05%-owego kwasu siarkowego i 1,7 części siarczanu cetylowo-sodowego, miesza się, ogrzewając do temperatury 50°C i dodaje się w ciągu dwóch minut 1,5 części nadsiarczanu amonu w 10 częściach wody i 3 części pirosiarczynu sodu w 10 częściach wody. Następnie do mieszaniny tej dodaje się, mieszając, 150 części akrylonitrylu. Polimeryzacja zachodzi prawie natychmiast i temperatura podnosi się do 80–82°. Mieszaninę miesza się przez pół godziny i produkt oddziela się sposobem poprzednio opisanym. Otrzymuje się 205 części polimeru o ciężarze cząsteczkowym 73000, zawierającego 17,5% chemicznie związanego i 15% niezwiązanego polimeru metakrylanu β -etoksyetylu. Produkt jest rozpuszczalny w dwumetyloformamidzie.

Przykład XXVIII. Przygotowuje się 21%-towy roztwór polimeru, otrzymanego tak jak opisano w przykładzie II, rozprowadzając go dwumetyloformamidem w temperaturze pokojowej i ogrzewając małą, przez pół godziny, do temperatury 110°C. Roztwór przechowuje się przez 18 godzin w temperaturze 50°C, a następnie sączy, w temperaturze 100–110°C, przez filtr świecowy. Następnie przepuszcza się go w temperaturze 90°C, przez dyszę przędzalniczą 60/0.1 mm z wydajnością 18,6 g/minutę do kąpieli glicery-

nowej o temperaturze 145°C. Przędzę przeprowadza się przez 1,22 m kąpieli i wyprowadza się ją po przez dwie prowadnice na układ wałków separatora bloczkowego, który obraca się z szybkością obwodową 19,2 m/minutę. Na układzie tym wiąże się 8 spiralek przędzy i poddaje się ją działaniu zimnej wody. Przędzę z układu przeprowadza się do cewki, na którą się ją nawija. Naprężenie, któremu poddaje się przędzę, mierzone pomiędzy kąpielą a układem bloczkowym, wynosi 5 g.

Przędzę przemycza się w ciągu nocy gorącą bieżącą wodą, a po obsuszeniu rozciąga się ją po przez wyłobienie długiej na 30 cm gorącej płyty o temperaturze 160°C, najpierw z szybkością 3,8 m/minutę, przy stosunku rozciągnięcia 6x, a następnie z szybkością 6 m na minutę i przy stosunku rozciągnięcia 1,25x. Otrzymaną przędzę zluźnia się o 10% w temperaturze 140°C, z szybkością 15,2 m/minutę stosując ten sam system ogrzewania. Przędza taka posiada grubość 240 denier i wytrzymałość 1,5 g/denier przy wydłużeniu 9,3%; skurczenie po półgodzinnym działaniu wrzącej wody wynosi 4,0%. Wyczerpanie kąpieli barwiącej po upływie 1 godziny i przy 85°C wynosi 94% (stosuje się kąpiel z przykładu II). Próbkę tej samej przędzy ekstrahuje się przez 20 godzin do stałej wagi w aparacie Soxhleta, w celu usunięcia niezwiązanego polimeru. Otrzymana przędza posiada grubość 244 denier, wytrzymałość 2,0 g/denier i wydłużenie 12%. Wyczerpanie barwnika, przy stosowaniu tych samych warunków co dla nieekstrahowanej przędzy, wynosi 93%.

Przykład XXIX. Mieszaninę 100 części sproszkowanego chlorku poliwinylu, 400 części akrylonitrylu i 1500 części monochlorobenzenu ogrzewa się do temperatury 20–75°C w celu otrzymania homogenicznego roztworu. Następnie dodaje się 2,5 części azo-dwuizobutylnitrylu. Wskutek reakcji egzotermicznej temperatura wzrasta do 102°C. Polimer miesza się i pozwala mu ostygnąć do 70–75°C w ciągu pół godziny i oddziela się go wlewając do alkoholu etylowego, sącząc i przemywając alkoholem etylowym. Suchy produkt (360 części) posiada ciężar cząsteczkowy 46000. Próbkę ekstrahowaną w ciągu 20 godzin w aparacie Soxhleta dwuchlorkiem etylenu traci na wadze 10%. Ekstrahowany polimer zawiera 11% związanego chlorku poliwinylu.

Przykład XXX. Otrzymuje się 25%-owy roztwór nieekstrahowanego polimeru (takiego jak w przykładzie XXIX) w dwumetyloformamidzie, rozprowadzając go w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewając do temperatury 110°C. Roztwór przesącza się przez filtr świecowy w temperaturze 100°C.

Następnie roztwór przedzie się przez dyszę przedziałniczą 60/0.1 mm przy wydajności pompy 18,6 g/minutę, do roztworu gliceryny o temperaturze 140°C, przy czym temperatura roztworu w odległości 51 mm od dyszy wynosi 91°C. Przedzie przeprowadza się przez 120 cm kąpieli, przy czym przy przeprowadzaniu przez kąpiel nie stosuje się naprężenia. Mierzone naprężenie samego włókna wynosi 35 g. Wychodzącą z kąpieli przedzie nawija się parokrotnie na układ wałków separatora bloczkowego, obracający się z szybkością obwodową 36,5 m/minutę. Z układu wałków przedzie prowadzi się na cewki nawijające, na które się ją nawija.

Po przemyciu przedzie w ciągu nocy w gorącej wodzie, obsusza się ją i suszy w sposób ciągły na układzie wałków separatora w temperaturze 85°C i przy szybkości biegu przedzie 3 m/minutę. Po czterokrotnym przepuszczeniu przez wałki gorące układu separatora, przedzie rozciąga się w temperaturze 145°C o 300%.

Otrzymana, wyciągnięta przedza posiada grubość 533 denier, wytrzymałość (na sucho) 0,67 g/denier, wydłużenie przy zerwaniu (na sucho) 7,7% i skurczenie po półgodzinnym działaniu wrzącej wody 17,1%.

Wyczerpanie barwnika przy zastosowaniu kąpieli barwiącej takiej jak w przykładzie XXVIII wynosi 86,6%.

Przykład XXXI. Otrzymuje się papkę skrobiową, mieszając 40 części skrobi kukurydzianej z 100 częściami zimnej wody i dodając mieszaninę do 700 części wrzącej wody. Otrzymuje się jednolity roztwór skrobi, który ochładza się do temperatury 25°C. Następnie dodaje się stopniowo roztwór 100 części siarczanu magnezu w 450 częściach 0,05%-owego kwasu siarkowego i mieszaninę ogrzewa do 45°C.

Mieszając dodaje się roztwory, składające się z 3 części nadsiarczanu amonu i pirosiarczynu sodu w 20 częściach wody, po czym dodaje się 200 części akrylonitrylu. Wskutek gwałtownej reakcji egzotermicznej temperatura podnosi się do 85°C. Mieszaninę polimeryzacyjną miesza się chłodząc do 70°C, w ciągu pół godziny. Następnie polimer odsącza się, płucze gorącą wodą i suszy w temperaturze 70°C. Otrzymuje się 225 części polimeru o zawartości skrobi 15% (z analizy na azot). 1%-owy roztwór polimeru w 60%-owym wodnym tiocyjanie potasu posiada lepkość 2,95 centistokesów w temperaturze 40°C. 5%-owy roztwór polimeru w 50%-owym tiocyjanie wapnia daje się dobrze prażyć na mokro.

Przykład XXXII. 8 części estru metylowego skrobi rozpuszcza się mieszając w 150 częściach wody o temperaturze 20°C i dodaje się roztwór 50 części siarczanu magnezu w 215 częściach 0,05%-owego kwasu siarkowego. Mieszaninę ogrzewa się do 45°C. Następnie dodaje się, mieszając, 0,4 części nadsiarczanu amonu i pirosiarczynu sodu w 5 częściach wody, po czym dodaje się 40 części akrylonitrylu. Mieszaninę miesza się w temperaturze 40–60°C w ciągu 4 godzin, po czym produkt odsącza się i przemycza gorącą wodą. Otrzymuje się 43 części polimeru o zawartości eteru skrobiowego 14%. Polimer jest rozpuszczalny w wodnym roztworze tiocyjanianu wapnia. 12%-owy roztwór w 50%-owym tiocyjanie wapnia daje się dobrze prażyć. 16%-owy roztwór polimeru w dwumetyloformamidzie w temperaturze 100–125°C posiada lepkość odpowiednią do przedzenia na mokro.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania syntetycznych włókien z szepionych polimerów akrylonitrylu o zwiększonej zdolności do farbowania, znamienny tym, że szepione polimery akrylonitrylu są otrzymywane przez polimeryzację akrylonitrylu w obecności znacznych ilości substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako substancje o dużym ciężarze cząsteczkowym stosuje się substancje o ciężarze cząsteczkowym większym niż 1000, zdolne do wejścia w reakcję chemiczną ze wzrastającym łańcuchem polimeru i rozpuszczalne w wodzie.
3. Sposób według zastrz. 1–2, znamienny tym, że jako substancję o dużym ciężarze cząsteczkowym stosuje się alkohol poliwinylowy.
4. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że ilość substancji o dużym ciężarze cząsteczkowym przyłączonej do szepionego polimeru wynosi 5–40%, najlepiej 10–30%, licząc w stosunku do ciężaru polimeru.
5. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że z akrylonitrylem kopolimeryzuje się inne monomeryczne substancje polimeryzujące, najlepiej w małych ilościach, nie większych niż 15% wagowych.

Imperial Chemical
Industries Limited

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych