

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 60132

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 26.V.1966 (P 114 756)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.VI.1970

Kl. 29 b, 3/65

MKP D 01 f, 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Jerzy Bajan, mgr inż. Włodzimierz Wroński, mgr inż. Zbigniew Rybicki, mgr inż. Wanda Warska, mgr inż. Stanisław Kłos, mgr inż. Tadeusz Myszkowski, mgr inż. Andrzej Filipiak, dr inż. Henryk Pstrocki

Właściciel patentu: Zakłady Włókien Sztucznych „Anilana”, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania roztworów przedziałniczych z poliakrylonitrylu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania roztworów przedziałniczych z poliakrylonitrylu pochodzącego z wtórnych polimerów akrylonitrylu powstających przy produkcji włókna poliakrylonitrylowego. Przez poliakrylonitryl rozumie się polimery i kopolimery zawierające co najmniej 80% akrylonitrylu.

Znane są rozmaite sposoby wytwarzania roztworów przedziałniczych z poliakrylonitrylu, przy czym polimery te rozpuszczane w różnych rozpuszczalnikach organicznych oraz roztworach soli nieorganicznych tworzą roztwory, z których można wyprąść włókna poliakrylonitrylowe.

W przemyśle jako rozpuszczalniki stosuje się zwykle dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, węglan etylenu a ostatnio dwumetylosulfotlenek i inne, oraz roztwory wodne takich soli jak rodanek sodowy, chlorek cynku, chlorek wapnia. Wszystkie publikacje dotyczą jednak rozpuszczania polimerów i kopolimerów akrylonitrylu jako bezpośrednich produktów polimeryzacji, brak natomiast wzmianek o sposobie rozpuszczania polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, które już raz rozpuszczono i z powrotem wytrącono w postaci koagulatów lub włókna, i które jako produkt odpadowy nie znajdowały zastosowania.

W technologii włókien sztucznych jest rzeczą powszechnie znaną, że polimery uformowane we włókno i poddane obróbce termomechanicznej

2

bardzo trudno dają się przeprowadzić z powrotem w roztwór przedziałniczy.

Polimer wtórny poliakrylonitrylu powstaje w trakcie procesu produkcji włókien w formie odpadów, które stanowią: koagulatory, włókno świeżo uformowane nierozciągnięte, włókno poddane procesowi rozciągania dla uzyskania wysokiej orientacji cząsteczek, jak też włókno poddawane innym operacjom technologicznym mającym wpływ na jego skład i strukturę wewnętrzną np.: płukanie, matowanie TiO_2 , preparowanie, suszenie. Skład chemiczny i struktura fizyczna wtórnych kopolimerów odbiega znacznie od standartowych kopolimerów, które są wytwarzane według ściśle określonych parametrów, mają określony skład i ciężar cząsteczkowy.

Wtórny kopolimer zawiera rozpuszczalnik, wodę, czynnik matujący i zanieczyszczenia. Ilość tych składników waha się w zależności od miejsca ich powstania w procesie technologicznym, a ich całkowite usunięcie nie jest możliwe. Wtórny kopolimer będący materiałem wyjściowym do otrzymania włókien stanowi więc niejednorodny surowiec zarówno pod względem składu chemicznego jak też struktury fizycznej. Wysoka orientacja i gęste upakowanie włókna rozciągniętego stanowiącego jeden z rodzajów wtórnego polimeru, utrudnia penetrację rozpuszczalnika w głąb polimeru, czego nie ma przy rozpuszczeniu standartowych polimerów używanych do produkcji włókien. Inny rodzaj po-

limeru wtórnego może być usieciowany na skutek działania podwyższonej temperatury.

Niejednorodność składu chemicznego i struktury fizycznej wtórnych kopolimerów utrudniają proces rozpuszczania i czynią roztwory niestabilnymi i skłonnymi do żelowania. Dlatego też na ogół z odpadów regeneruje się tylko rozpuszczalnik, natomiast wtórny polimer usuwa się i niszczy. Ponieważ ilości odpadów są dość znaczne i osiągają wartość kilku procent produkcji, starano się znaleźć sposób ich wykorzystania, co ma istotne znaczenie dla ekonomiki produkcji włókna.

Celem wynalazku jest wykorzystanie odpadkowego polimeru i wytworzenie z niego roztworu przędzalniczego, który nadaje się do wytwarzania pełnowartościowego włókna poliakrylonitrylowego.

Stwierdzono, że poliakrylonitryl wtórny zwany dalej odpadkowym, rozpuszczony w wodnych roztworach rodanku sodu lub dwumetyloformamidzie tworzy roztwory przędzalnicze, które ze względu na zanieczyszczenia zawarte w polimerze odpadkowym charakteryzują się małą stabilnością i tendencją do żelowania. Otrzymanie z nich pełnowartościowego włókna jest trudne, a w pewnych przypadkach niemożliwe.

W celu uniknięcia wymienionych niedogodności, podwyższenia stężeń polimeru wtórnego w roztworze przędzalniczym i ułatwienia procesu rozpuszczania, według wynalazku dodaje się w procesie rozpuszczania niewielkie ilości kwasów organicznych dwukarboksylowych jak: itakonowego lub szczawiowego oraz niektórych sulfonianów jak allilosulfonianu sodowego, co umożliwia otrzymanie roztworów przędzalniczych, z których uzyskuje się włókno o dobrych parametrach.

Sposób otrzymywania roztworu przędzalniczego z odpadów poliakrylonitrylu według wynalazku, gdy jako rozpuszczalnik stosuje się rodatek sodowy polega na tym, że poliakrylonitryl wtórny o zawartości wody 1—250% i dowolnej zawartości rodanku sodu umieszcza się w mieszalniku i zasypuje krystalicznym rodankiem sodu lub zalewa wodnym roztworem rodanku sodu o stężeniu 40—60% w ilości zależnej od zawartości wody i rodanku w odpadach tak, aby końcowe stężenie rodanku sodu w roztworze przędzalniczym wynosiło 36—46%, przy zawartości polimeru w tym roztworze w granicach 11—20%. Równocześnie dodaje się krystaliczny kwas itakonowy w ilości 0,1—5% lub kwas szczawiowy w ilości 0,1—6% w przeliczeniu na suchą masę polimeru. Całość miesza się w ciągu 0,5—5 godzin ogrzewając do temperatury 70—90°C.

Otrzymany lepki roztwór o stężeniu 11—20% polimeru poddaje się filtracji, odpowietrzeniu, a następnie przedzeniu na przykład do kąpieli wodnej o temperaturze 9—15°C, pH 4—5 i zawartości 6—14% rodanku sodu. Uformowane włókno poddaje się dalszej obróbce, to jest rozciąganiu, płukaniu, nanoszeniu preparacji, suszeniu, stabilizacji i karbikowaniu. Uzyskane włókno ma wytrzymałość na zrywanie 3,5 Gramów/denier, wydłużenie 35—40% i wytrzymałość w pętli 40%.

Niżej podany sposób postępowania stanowi odmianę sposobu według wynalazku. Jako rozpuszczalnik poliakrylonitrylu wtórnego stosuje się dwu-

metyloformamid. Odpady wypłukane z nadmiaru rodanku sodowego i zawierające ten związek w ilości nie przekraczającej 20% suszy się w temperaturze 40—130°C do zawartości wody 0,5—10% i usuwa zanieczyszczenia mechaniczne. Następnie suche odpady umieszcza się w mieszalniku, zalewa dwumetyloformamidem w celu otrzymania roztworu przędzalniczego o stężeniu 11—20% polimeru i dodaje wodny roztwór kwasu itakonowego o stężeniu 2—12% w ilości 0,1—4%, lub krystaliczny kwas szczawiowy w ilości 0,1—6%, lub allilosulfonian sodowy w ilości 0,1—7% w przeliczeniu na suchą masę polimeru.

Całość miesza się w temperaturze poniżej 20°C w ciągu 0,5—1,5 godziny w celu zwilżenia odpadów, a następnie ogrzewa się w ciągu 2,5—3,5 godzin tak, aby temperatura mieszaniny wynosiła 70—95°C. Otrzymany w ten sposób lepki roztwór filtruje się, odpowietrza i przędzie jednym ze znanych sposobów wytwarzania włókien poliakrylonitrylowych, na przykład tłocząc roztwór do kąpieli o temperaturze 5—10°C zawierającej 50% wody i 50% dwumetyloformamidu. Uformowane włókno po rozciągnięciu, wypłukaniu, naniesieniu preparacji, suszeniu, stabilizacji i karbikowaniu ma wytrzymałość na zerwanie do 4,5 Gramów/denier, wydłużenie 40%, a wytrzymałość w pętli 35—40%.

Istotne jest, że otrzymane tymi sposobami roztwory można przerobić na włókno stosując każdą technologię przedzenia i obróbki włókna.

Przykład I. Do 240 g odpadów zawierających 5% wody i 43% rodanku sodu dodaje się 1375 g krystalicznego rodanku sodowego, 4 g kwasu itakonowego i 281 ml wody. Całość miesza się 1 godzinę w temperaturze 20°C, a następnie ogrzewa w ciągu 3 godzin w temperaturze 90°C. Uzyskuje się roztwór przędzalniczy o jasnokremowym zabarwieniu i lepkości 4135 centipoisów w 70°C. Otrzymany roztwór przędzie się do kąpieli stanowiącej 12%owy wodny roztwór rodanku sodowego o temperaturze 11°C. Uformowane włókno poddaje się normalnej obróbce tzn. rozciąganiu, płukaniu, napawianiu preparacją, suszeniu, stabilizacji i karbikowaniu. Włókno ma wytrzymałość do 3,2 G/denier.

Przykład II. Odpady w ilości 180 g zawierające 200% wody i 9,3% rodanku sodowego w przeliczeniu na suchą masę polimeru zasypuje się krystalicznym rodankiem sodowym w ilości 325 g oraz dodaje 1,3 g kwasu itakonowego. Całość ogrzewa się do temperatury 80°C ciągle mieszając w czasie 1,5 godziny. Odpady rozpuszczają się całkowicie dając roztwór o jasnokremowym zabarwieniu i lepkości 3030 centipoisów w 70°C. Otrzymany roztwór przędzie się do kąpieli stanowiącej 11%owy wodny roztwór rodanku sodowego o temperaturze 12°C. Uformowane włókno poddaje się normalnej obróbce. Wytrzymałość na zerwanie uzyskanego włókna wynosi 3,1 G/denier.

Przykład III. Do odpadów (w postaci włókna nierozciągniętego) w ilości 170 g o zawartości wody 190% i 4,2% rodanku sodowego w przeliczeniu na suchą masę polimeru, dodaje się 300 g krystalicznego rodanku sodowego i 1,5 g kwasu itakonowego. Całość miesza się w ciągu 3 godzin z jednoczesnym ogrzewaniem do temperatury 80°C. Uzyskany jed-

norodny roztwór o barwie prawie białej i lepkości 4820 centipoisów w 70°C przedzie się do 12%-owego wodnego roztworu rodanku sodowego o temperaturze 10°C. Otrzymane włókno ma wytrzymałość na zerwanie 3,0 G/denier.

Przykład IV. Zamiast kwasu itakonowego dodaje się do mieszaniny 3 g allilosulfonianu sodowego, a proces technologiczny przeprowadza się według przykładu I. Uzyskuje się włókno o wytrzymałości na zerwanie 3,3 G/denier.

Przykład V. Zamiast kwasu itakonowego dodaje się do mieszaniny 0,6% kwasu szczawiowego w przeliczeniu na suchą masę polimeru, a proces technologiczny przeprowadza według przykładu I. Uzyskuje się włókno o wytrzymałości 3,1 G/denier.

Przykład VI. W kolbie suflonacyjnej umieszcza się 48,0 g odpadów zawierających 2% wody i 4,8% rodanku sodowego. Następnie dodaje się 257 ml dwumetyloformamidu zawierającego 9 ml 8%-owego wodnego roztworu kwasu itakonowego. Całość miesza się w temperaturze 20°C przez 0,5 godziny a następnie podgrzewa do temperatury 80°C przy ciągłym mieszaniu przez 3 godziny. Otrzymany roztwór przedzalniczy o stężeniu 16,2% polimeru wtórnego i lepkości 3000 centipoisów w temperaturze 70°C przedzie się do kąpieli o temperaturze 12°C i o składzie 50% wody i 50% dwumetyloformamidu. Uformowane włókno poddaje się procesowi rozciągania, płukania, preparowania, suszenia, stabilizacji i karbikowania znanymi sposobami, stosowanymi przy przedzeniu włókien poliakrylonitrylowych.

Przykład VII. Proces rozpuszczania odpadów prowadzi się według przykładu VI z tym, że zamiast kwasu itakonowego do dwumetyloformamidu

dodaje się 0,5% kwasu szczawiowego (w przeliczeniu na suchy polimer), przy zawartości wody we wtórnym polimerze 5% i rodanku sodu 8%. Otrzymuje się włókno o wytrzymałości na zerwanie

5 ponad 4 G/denier.

Zastrzeżenia patentowe

10 1. Sposób wytwarzania roztworów przedzalniczych z poliakrylonitrylu, **znamienny tym**, że poliakrylonitryl wtórny pod postacią odpadów o zawartości wody 1—250% w przeliczeniu na suchą masę polimeru i dowolnej zawartości rodanku sodowego zasypuje się krystalicznym rodankiem sodowym lub zalewa jego wodnymi roztworami, dodaje do mieszaniny krystaliczny kwas itakonowy w ilości 0,1—5% lub kwas szczawiowy w ilości 0,1—6% albo allilosulfonian sodowy w ilości 0,1—7% w przeliczeniu na suchą masę polimeru, następnie ogrzewa w temperaturze 70—90°C w czasie 0,5—5

godzin.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna** tym, że poliakrylonitryl wtórny pod postacią odpadów o zawartości rodanku sodowego nie przekraczającej 20% suszy się w temperaturze 40—130°C do zawartości wody 0,5—10% następnie rozpuszcza się w dwumetyloformamidzie z dodatkiem wodnego roztworu kwasu itakonowego w ilości 0,1—4% lub kwasu szczawiowego w ilości 0,1—6% albo allilosulfonianu sodowego w ilości 0,1—7% w przeliczeniu na suchą masę polimeru, przy czym całość miesza się w ciągu 0,5—5 godzin początkowo w temperaturze 20°C, a później w temperaturze 70—95°C.