

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63 588

Patent dodatkowy
do patentu _____Kl. 39 b⁴, 45/28

Zgłoszono: 24.IX.1968 (P 129 199)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 08 f, 45/28

Opublikowano: 20.VIII.1971

UKD

Twórca wynalazku: Zbigniew Roszkowski

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Rozpuszczalnik do rozpuszczania polichlorku winylu
w podwyższonych temperaturach

1

Wynalazek dotyczy rozpuszczalników, które w podwyższonych temperaturach mają zdolność rozpuszczania polichlorku winylu, przy czym podczas chłodzenia do temperatury pokojowej z otrzymanych roztworów wytrąca się rozpuszczony polimer.

Rozpuszczanie polichlorku winylu jest na ogół rzadko stosowane do celów przemysłowych, a to z powodu trudnej rozpuszczalności polimeru i związanej z tym konieczności stosowania droższych rozpuszczalników, przy czym przy większych stężeniach polimeru powstają roztwory o wysokiej lepkości i tendencjach do żelowania. Roztwory takie są niewygodne w zastosowaniu, nie mniej można przy ich użyciu otrzymywać folie metodą wylewania i powlekać różne przedmioty.

Znany jest szereg rozpuszczalników polichlorku winylu jak czterohydrofuran, cykloheksanon, keton metyloetylowy, mieszanina acetonu i dwusiarczku węgla, dwuchlorobenzen, cyklopentan, dwumetyloformamid i inne. Wszystkie one dają z polichlorkiem winylu w temperaturze pokojowej roztwory wykazujące szybko rosnące tendencje do tworzenia żelu w miarę podwyższania stężenia polimeru lub stosowania polimerów o wyższym ciężarze cząsteczkowym.

Wytrącanie polichlorku winylu z roztworu znalazło dotychczas zastosowanie jedynie w pracach badawczych, przy czym polega ono na dodaniu tak zwanego nierozpuszczalnika do rozcieńczonego roz-

2

tworu polimeru i jest stosowane w zasadzie do jego frakcjonowania.

Stwierdzono obecnie, że w temperaturach podwyższonych rzędu 70–170°C można otrzymywać roztwory polichlorku winylu stosując jako rozpuszczalniki mieszaniny węglowodorów aromatycznych z alkoholami zawierającymi układ pierścieniowy w cząsteczce.

Węglowodory aromatyczne znane były dotychczas jako substancje spęczniające, ale nie rozpuszczające polichlorku winylu. Z grupy alkoholi jedynie alkohol benzylowy i czterohydrofurfurylowy znane były jako substancje rozpuszczające PCW w podwyższonych temperaturach. Okazało się obecnie, że taką zdolność wykazują inne alkohole zawierające pierścień w cząsteczce jak np. alkohol cykloheksylowy lub alkohol furfurylowy, który jednak rozpuszcza polimer tylko częściowo.

Stwierdzono dalej, że dodatek alkoholi w ilości rzędu 5–10% wagowych do węglowodorów aromatycznych takich jak toluen, ksylen i etylobenzen wystarcza do rozpuszczania na gorąco nawet polimerów chlorku winylu o dużym ciężarze cząsteczkowym przy czym skuteczność ich działania rośnie w kolejności: alkohol furfurylowy, cykloheksylowy, benzylowy, a skuteczność działania węglowodorów w kolejności: toluen, ksylen, etylobenzen.

Zawartość alkoholu można oczywiście zwiększać, nawet do 95%. W stosunku do dotychczas stosowanych rozpuszczalników układy według wynalazku

dają roztwory o znacznie niższej lepkości, nie wykazujące tendencji do żelowania. Ta właściwość umożliwia otrzymywanie stężonych roztworów polichlorku winylu o zawartości do 30–40% polimeru, podczas kiedy stężenia polimeru w roztworach znanych rozpuszczalników nie mogą przekraczać praktycznie 5–15%. Stwarza to korzyści techniczne przy przyrządzaniu roztworów polichlorku winylu do użytkowania na gorąco, jak powlekania metali i innych materiałów, na przykład papieru, wylewania folii, impregnacji.

Omawiane układy są roztworami polichlorku winylu w tak zwanych złych rozpuszczalnikach. Posiadają one tę właściwość że podczas chłodzenia następuje stopniowe wytrącanie polimeru zaczynające się od frakcji trudniej rozpuszczalnych o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Osad ma konsystencję łatwą do sączenia, co umożliwia jego oddzielenie od roztworu za pomocą zwykłych urządzeń. Zjawisko wytrącania polichlorku winylu w omawianych rozpuszczalnikach może być wykorzystane praktycznie do różnych celów, jak oddzielania zanieczyszczeń w polimerze, względnie w tworzywie sztucznym, modyfikowania rozkładu ciężaru cząsteczkowego polimeru, oddzielania wybranych frakcji lub frakcji o złej stabilności termicznej, rozdzielania składników kompozycji polimerycznej, regeneracji odpadów PCW, równomiernego rozprowadzenia w polimerze substancji modyfikujących i pomocniczych, oraz zmiany struktury makroskopowej ziarna polimeru. W tym ostatnim przypadku następuje zniszczenie struktury pierwotnej na skutek rozpuszczenia polimeru i powstanie struktury nowej, w wyniku wytrącenia polimeru i usunięcia lotnego rozpuszczalnika.

Przykład I. 7 g suspensyjnego polichlorku winylu o stałej $K = 70$ zalewa się mieszaniną 84 g ksyleny i 9 g cykloheksanolu. Suspensję przelewa się do umieszczonej w łaźni olejowej kolby okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotu i termometr. Po włączeniu mieszadła podgrzewa się zawartość kolby do temperatury wrzenia (to jest około 135°C). Po upływie pół godzinne go wrzenia otrzymuje się klarowny roztwór. Nie przerywając mieszania usuwa się łaźnię olejową, na skutek czego następuje powolne obniżenie temperatury cieczy. Roztwór stopniowo staje się coraz bardziej mętny w miarę wytrącania coraz dalszych ilości polimeru. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę sączy się pod próżnią na lejku Büchnera.

Przesącz zalewa się alkoholem etylowym celem wytrącenia osadu i sączy jak poprzednio. Obydwa osady suszy się w temperaturze 70°C do stałej wagi. W ten sposób otrzymuje się 6 g polimeru

o stałej $K = 71$ i 0,2 g polimeru o stałej $K = 40$. Badanie stabilności termicznej tych polimerów wykazało że po 140 minutach ogrzewania w temperaturze 175°C z polimeru o wyższym ciężarze cząsteczkowym wydzielilo się 4 mg HCl, z polimeru o niższym ciężarze cząsteczkowym — 12 mg w przeliczeniu na 1 g polimeru. Z polimeru surowego badanego w tych samych warunkach wydzielilo się 5 mg HCl. Ziarno polimerów ma porowatą, rozbudowaną powierzchnię.

Przykład II. Przyrządza się roztwór według przykładu I z tą różnicą, że w miejsce mieszaniny ksyleny i cykloheksanolu stosuje się mieszaniny dwu lub więcej składnikowe węglowodorów: toluenu, ksyleny i etylobenzenu z alkoholami: cykloheksanolem, alkoholem furfurylowym i alkoholem benzylovym. Otrzymane roztwory zachowują się podobnie jak roztwór z przykładu I.

Przykład III. Przyrządza się roztwór jak w przykładzie I i II z tą różnicą, że składniki: węglowodorowy i alkoholowy użyto w proporcjach wagowych 5 : 95. Otrzymany roztwór zachowuje się podobnie jak w przykładzie I i II.

Przykład IV. 330 g polichlorku winylu o stałej $K = 60$ zalewa się mieszaniną 600 g ksyleny i 70 g cykloheksanolu. Suspensję umieszcza się w mieszalniku z płaszczem grzejnym i podgrzewa, mieszając do 120°C . Powstaje przezroczysty roztwór o dużej lepkości. W gorącym roztworze zanurza się przedmiot metalowy ogrzany uprzednio do temperatury 100°C . Po wyjęciu przedmiotu z roztworu powstaje na nim powłoka polimeru w wyniku odparowania rozpuszczalnika. W zależności od pojemności cieplnej przedmiotu odparowanie przebiega samorzutnie, lub po dodatkowym podgrzaniu w suszarce.

Przykład V. Gorący roztwór wg przykładu IV wylewa się na płaską płytę metalową lub szklaną i umieszcza w suszarce o temperaturze około 100°C . Po odparowaniu rozpuszczalnika płytę wyjmuje się z suszarki i po schłodzeniu zdejmuje folię wykazującą dobre własności mechaniczne.

Zastrzeżenie patentowe

Rozpuszczalnik do rozpuszczania polichlorku winylu w podwyższonych temperaturach, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę węglowodorów aromatycznych z alkoholami zawierającymi w cząsteczce grupę pierścieniową, najlepiej mieszaninę toluenu lub ksyleny lub etylobenzenu z alkoholem cykloheksylovym lub benzylovym lub furfurylovym, przy czym zawartość alkoholu w mieszaninie wynosi 5–95% wagowych.