

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49446

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 29 b, 3/65

Zgłoszono: 07.XI.1961 (P 104 506)

MKP D 01 f, 7/102

Pierwszeństwo: 30.V.1961 Niemiecka
Republika Demokratyczna

UKD

Opublikowano: 25.V.1965

BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób stabilizowania roztworów poliakrylonitrylu lub jego kopolimerów

1

Podczas wytwarzania wyrobów kształtowanych, zwłaszcza nici lub włókien z polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu, rozpuszcza się polimery w rozpuszczalniku i przerabia otrzymany roztwór. Najczęściej stosowanych rozpuszczalnikami dla poliakrylonitrylu jest dwumetyloformamid.

Wiadomo że, zarówno przy wytwarzaniu, jak też podczas przechowywania takich roztworów polimerów w dwumetyloformamidzie lub dwumetyloacetamidzie występują zabarwienia, które niekorzystnie wpływają na zabarwienie otrzymanych z nich wyrobów kształtowanych. Nici wyprzędzone na przykład z roztworów, które zbrązowiały, mają barwę żółtawą aż do żółtobrazowej.

Przyczyna zabarwienia może tkwić w samych polimerach i zależy między innymi od sposobu wytwarzania polimerów, zawartości zanieczyszczeń polimerów, od rodzaju rozpuszczalnika, jego zanieczyszczeń i produktów rozkładu. Jak wykazały badania, również i wyższa temperatura stosowana przy wytwarzaniu i przechowywaniu roztworów polimerów wpływa w wysokim stopniu na zabarwienie, z uwagi na to, że polimery z jednej strony ulegają zmianom pod wpływem temperatury, a z drugiej strony przez reakcję z uwolnionymi produktami pochodzącymi z termicznego rozkładu dwumetyloformamidu, dwumetyloacetamidu, a zwłaszcza dwumetyloaminy, tworzą produkty o zabarwieniu czerwonym aż do brązowego.

2

W celu uniknięcia zabarwienia się roztworu znane jest dodawanie doń związków stabilizujących, zwłaszcza kwasów organicznych lub nieorganicznych oraz ich pochodnych na przykład soli nieorganicznych, a tak samo organicznych związków fosforowych lub siarkowych, również fenoli.

Proponowano również stosować związki redukujące jak hydrochinony, sole redukujących kwasów tlenowych siarki i sam dwutlenek siarki. Poza tym zalecano dodawanie monomeru styrenu. Szczególnie jest znane dodawanie kwasu szczawiowego, który wiąże nie tylko składniki zasadowe, lecz również jony metali ciężkich powodujące zmianę zabarwienia.

Wiele z wymienionych sposobów w praktyce okazało się mało odpowiednie, ponieważ albo nie dają pożądanego skutku, albo też wymagają stosowania zbyt dużych ilości stabilizatorów i prowadzą do pogorszenia innych cech jakościowych roztworów polimeru.

Stwierdzono, że stabilizujące działanie na przykład przy zastosowaniu kwasu szczawiowego zależy bardzo silnie od jakości stosowanego polimeru i często nie prowadzi do zadowalającego rozjaśnienia.

Stwierdzono, że można osiągnąć lepszą stabilizację roztworów poliakrylonitrylu i jego kopolimerów w dwumetyloformamidzie lub dwumetyloacetamidzie, zwłaszcza jeżeli przyczyny zabarwienia tkwią w polimerze, przez to, że przed albo w cza-

sie procesu rozpuszczania polimeru dodaje się nad-
siarczanu razem z nadtlenkiem wodoru lub z jed-
nym z jego produktów przyłączenia, zwłaszcza do
mocznika. Dodane ilości substancji wynoszą na
ogół 0,1—2% wagowo poszczególnego składnika
w odniesieniu do masy polimeru, korzystnie
0,2—0,5%.

Przykład I. W naczyniu z materiału kwaso-
odpornego rozpuszcza się w 1275 g dwumetylofor-
mamidu, 0,45 g nadsiarczanu amonowego, 2 ml
30%-owego roztworu nadtlenku wodoru i 225 g
poliakrylonitrylu zawierającego około 7% octanu
winyłu jako komonomeru w czasie 90 minut w
temperaturze 95—100°C, stale mieszając. Następnie
ustala się zabarwienie roztworu przez porównanie
ze skalą jodową otrzymaną według DIN 53403.

Przykład II. Wytworzono roztwór analo-
gicznie jak w przykładzie I, jednak zamiast 2 ml
30%-owego roztworu nadtlenku wodoru dodano
0,45 g związku mocznika z nadtlenkiem wodoru.

Porównanie zabarwienia roztworów:

Stabilizatory	Jodowa skala zabarwienia
bez	powyżej 25
kwas szczawiowy	19—22
nadsiarczan amonu	18—21
związek mocznika z nadtlenkiem wodoru i nadsiarczan amonu	12—15
nadtlenek wodoru i nadsiarczan amonu	14—17

Zastrzeżenie patentowe

Sposób stabilizowania roztworów poliakryloni-
trylu lub jego kopolimerów zawierających co naj-
mniej 80% akrylonitrylu w dwumetyloformamidzie
lub dwumetyloacetamidzie, **znamienny tym**, że
przed albo w czasie procesu rozpuszczania polime-
rów lub kopolimerów dodaje się nadsiarczan łącz-
nie z nadtlenkiem wodoru lub z jednym z jego
produktów przyłączenia, zwłaszcza do mocznika.