



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 25.I.1962 (P 98 135)

Pierwszeństwo: 27.I.1961 dla zastrz. 1—3
08.IX.1961 dla zastrz. 4
Włochy

Opublikowano: 28.IX.1965

Kl. ~~39c, 18~~

MKP C 08 *g 1/02*

UKD

Współtwórcy wynalazku: Silvio Bezzi, Guido Galiazzo, Gerolamo Gaggia, Luigi Martillaro

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania polimerów formaldehydowych o ortorombowej postaci krystalograficznej

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania polimerów formaldehydowych, to znaczy wielkocząsteczkowych dwuwodorotlenków polioksymetyleny przez topochemiczną reakcję polioksymetyleny o niskim lub wysokim stopniu polimeryzacji, który występuje jako faza stała w wodnym roztworze formaldehydu. Polimery formaldehydowe otrzymane sposobem według wynalazku krystalizują w postaci ortorombowej, przy czym cechuje je trwałość termiczna wzrastająca wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego, wytrzymałość na rozciąganie, sprężystość i elastyczność. Dzięki tym właściwościom nadają się do zastosowania przy wytwarzaniu wyrobów kształtowanych. włókien nici, błon i arkuszy.

Właściwości polioksymetylenów jako żywic termoplastycznych można znacznie polepszyć przez częściowe przekształcenie w estry octowe (Staudinger i inni, *Lebigs Annalen der Chemie* 1929, 474 (174—175)).

Bezzi i Ilceto w szeregu publikacji (*Ricerca Scientifica* 13 1143—6, 1949; 19, 999—100, 1949; *La Chimica e l'Industria* 33, 212—7, 1951; 33, 429—436, 1951; *Gazeta Chimica Italiana* 81, 786—794, 1951; 33, 18—27, 1953; *La Chimica e l'Industria* 34, 513—528, 1954) opisuja prace badawcze dotyczące układu woda-formaldehyd w wyniku których okazało się, że w każdej temperaturze w niejednorodnym układzie „stały polioksymetylen — roztwór wodny formaldehydu” istnieje całkowita równowaga obejmująca

2

następujące stany równowagi: równowaga w roztworze, równowaga uwodnienia bezwodnego formaldehydu i równowaga polimeryzacji ze statycznym rozdziałem formaldehydu pomiędzy polioksymetyleny o różnym stopniu polimeryzacji.

Równowaga rozpuszczalności zachodzi wówczas gdy roztwór jest nasycony w stosunku do danego polioksymetyleny, który jest jedynym składnikiem fazy stałej.

Równowaga ciśnienia pary ma miejsce, gdy prężność rozkładowa polioksymetyleny, tworzącego fazę stałą, jest równa cząstkowemu ciśnieniu formaldehydu nad roztworem.

Roztwory o wyższym stężeniu niż stężenie odpowiadające danej temperaturze, są przesycone w stosunku do jednego lub kilku polioksymetylenów i są roztworami nietrwałymi albo tak zwanymi meta — trwałymi.

Roztwory, w których zachodzi samorzutne wydzielanie się polioksymetylenów są nietrwałe, ich stężenie przekracza granicę trwałości.

Meta — trwałymi roztworami są roztwory mające stężenia niższe od granicy trwałości, lecz wyższe od stężeń roztworów w układach wielofazowych będących w równowadze. W tych meta — trwałych roztworach samorzutne wydzielanie się polioksymetylenów nie zachodzi, lecz jeżeli stałe polimery tego typu wprowadza się w zetknięcie z tymi roztworami, twardnieją one wskutek reakcji fazy sta-

łej z monomerycznym formaldehydem będącym w roztworze.

Osiągnięcie warunków równowagi w układzie wielofazowym postępuje z różnymi szybkościami w każdej z trzech faz: gazowej, ciekłej i stałej. Równowaga następuje bardzo szybko dla fazy gazowej, która przyjmuje prawie natychmiast skład odpowiadający prężnościom cząstkowym wody i formaldehydu nad roztworem, z którym się styka. Jest stosunkowo powolne dla fazy ciekłej, której stężenie w zetknięciu z polioksymetylenami zmienia się powoli ze względu na rozpuszczanie się polioksymetylenów nad fazą stałą. Stężenie zmienia się również przez dodanie lub wydzielenie monomerycznego aldehydu z cząsteczek fazy stałej, aż do momentu, kiedy prężność rozkładowa polioksymetylenów w fazie stałej zrówna się z cząstkową prężnością formaldehydu nad roztworem. Silnymi katalizatorami tych procesów są jony wodorotlenowe.

Stan równowagi w całej masie fazy stałej osiąga się bardzo powoli. Polioksymetyleny, które wydzielają się z nietrwałych roztworów, mają bardzo niski średni stopień polimeryzacji (około 10). Na powierzchni kryształów można szybko osiągnąć stany równowagi przez dodanie polioksymetylenów o wyższym stopniu polimeryzacji lub przede wszystkim przez dodanie monomeru formaldehydu. Wewnątrz kryształów równowaga ustala się bardzo powoli. Gdy fazę stałą wprowadzi się do roztworu mającego stężenie równowagowe, układ taki powoli dochodzi do stanu równowagi, ponieważ polioksymetyleny o niskim ciężarze cząsteczkowym mają prężność formaldehydu wyższą niż polioksymetyleny o wyższym ciężarze cząsteczkowym. Są one również bardziej rozpuszczalne od tych, które tworzą fazę stałą w równowadze. Z tablicy 1, na której są podane zmiany lepkości w zależności od czasu zetknięcia polioksymetylenów z roztworem w równowadze, wynika, że również i w tych warunkach zachodzi reakcja topochemiczna wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego fazy stałej, przy czym im mniej złożony jest polimer wyjściowy, tym wyższy jest wzrost tego ciężaru.

Tablica 1

Zmiany lepkości zredukowanej polioksymetylenów będących w stanie równowagi z roztworem formaldehydu, zawierającym 7% mrówczanu sodowego (pH — 10,2; stężenie formaldehydu — 17,5% wagowych; temperatura 20 °C), w zależności od czasu.

Czas dni	Lepkość zredukowana oznaczona w dwumetyloformamidzie, o stężeniu polimeru 0,5% i temperaturze 150 °C		
	Próba A	Próba B	Próba C
0	0,05	0,30	0,54
4	0,13	0,32	0,56
9	0,15	0,33	0,63
15	0,21	0,34	0,65
25	0,23	0,34	0,63
36	0,27	0,36	0,65
51	0,33	0,42	0,77
71	0,55	0,57	0,83

wego (pH — 10,2; stężenie formaldehydu — 17,5% wagowych; temperatura 20 °C), w zależności od czasu.

Gdy faza stała styka się z meta — trwałym roztworem, wówczas ze zwiększaniem się stosunku między objętością roztworu a masą fazy stałej, zwiększa się topochemiczna reakcja wzrostu dwuwodorotlenków polioksymetyleny, zbliżając się do stężenia produktu stałego w stanie równowagi. Spodziewano się, że jeżeli objętość roztworu będzie nieograniczenie wielka i faza stała pozostanie przez czas nieograniczony w zetknięciu z roztworem o wyższej prężności formaldehydu niż prężność rozkładowa formaldehydu nad fazą stałą, uzyska się poza osiągnięciem złożonej budowy cząsteczkowej polimeru w równowadze trójfazowej, również i polimery o nieograniczonym ciężarze cząsteczkowym.

Stwierdzono, że ten nieograniczony wzrost ciężaru cząsteczkowego nie następuje, ponieważ z meta — trwałego roztworu, polioksymetyleny o niskim i średnim ciężarze cząsteczkowym (w stosunku do których roztwór jest przesycony) wydzielają się jako pojedyncze kryształy fazy stałej, jak również tworzą się nowe zarodki krystaliczne.

Wyrażenie „ogólna prędkość polimeryzacji” oznacza ilość polioksymetylenów w gramach wydzielonych z roztworu w ciągu 1 godziny w stosunku do 100 g wstępnej fazy stałej. Ogólna prędkość polimeryzacji obejmuje dwie różne prędkości a mianowicie: prędkość polimeryzacji przez reakcję topochemiczną w fazie stałej (zwiększenie ciężaru cząsteczkowego fazy stałej kosztem monomerycznego formaldehydu w roztworze), oraz prędkość krystalizacji, to znaczy prędkość z którą wydzielają się polioksymetyleny obecnie w roztworze.

Na te dwie prędkości mogą różnie wpływać różne czynniki fizyczne i chemiczne. Na przykład obydwie wzrastają (lecz w różnym stopniu) wraz ze zwiększeniem przesylenia roztworu i obydwie zmieniają się ze zmianą kształtu kryształów (który to kształt można regulować), stosunku ciała stałego do cieczy w układzie, prędkości mieszania itd. Ogólna prędkość polimeryzacji zwiększa się w obecności jonów wodorotlenowych i prawie w tym samym stopniu w obecności innych anionów.

Wynalazek obejmuje sposób wytwarzania polimerów formaldehydowych o wysokim ciężarze cząsteczkowym, polegający na wprowadzaniu w zetknięcie polioksymetyleny w środowisku wodnym z nadmiarem meta — trwałego wodnego roztworu formaldehydu w obecności mrówczanu sodowego przy wartości pH wyższej od 6, w temperaturze 20—60 °C.

Korzystnie jest, gdy nie zmienia się warunków polimeryzacji odnośnie ilości wytwarzanego polimeru w ciągu 1 godziny jak i średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru, które pozostają nieograniczenie stałe, jeżeli polimeryzację prowadzi się w obecności stosunkowo wysokiego stężenia mrówczanu sodowego.

Korzystnie proces prowadzi się w następujących warunkach: zawiesinę paraformaldehydu w wodnym roztworze zawierającym formaldehyd o stężeniu o około 10% wagowych wyższym od stężenia w stanie równowagi i w obecności mrówczanu so-

dowego o stężeniu wyższym od 20% wagowych, przy wartości pH korzystnie 8–11, traktuje się stężonym roztworem formaldehydu i wodorotlenku sodowego dodawanego w krótkich odstępach czasu lub w sposób ciągły, w celu zastąpienia polimeryzującego formaldehydu i uzupełnienia straty formaldehydu powstałej w wyniku reakcji Canizzaro, dodając w tym samym czasie wodnego roztworu mrówczanu sodowego, ażeby utrzymać skład fazy ciekłej, wartość pH i stosunek w układzie ciała stałe/ciecz na poziomie stałym.

W celu osiągnięcia stałych warunków reakcji stężenie roztworu mrówczanu sodowego musi być powyżej 20%. Zastosowanie stężeń poniżej 20%, prowadzi do stopniowego zmniejszania się szybkości reakcji i zróżnicowania ciężaru cząsteczkowego polimerów, jak to wykazują następujące próby przeprowadzone z mrówczanem sodowym o różnych stężeniach. Otrzymane wyniki wyjaśnia wykres podany na fig. 1. Ogólne prędkości polimeryzacji są podane na osi rzędnych (g polimeru na godzinę na 100 g fazy stałej), a czas w dniach — na osi odciętych. Liczby na strzałkach na każdej krzywej wskazują lepkość właściwą η (C/0,5) znalezioną w okresie czasu podanego w dniach przez odpowiednią odcietą. Strzałka oznaczona 0,79 wskazuje lepkości otrzymane na krzywej a po 10 dniach. Krzywa a praktycznie równoległa do osi odciętych dotyczy próby o stałej prędkości reakcji i stałym ciężarze cząsteczkowym prowadzonej w temperaturze 20 °C przy wartości pH = 10, z roztworem zawierającym 40% mrówczanu sodowego, o stężeniu formaldehydu 10–9,5% wagowo (stężenie roztworu w równowadze: 8,7% wagowo). Krzywa b dotyczy próby prowadzonej w temperaturze 20 °C i wartości pH = 10, z 7%-owym mrówczanem sodowym i z roztworem formaldehydu o stężeniu 21–20% wagowych (stężenie równowagowe: 17,5%). Krzywa c dotyczy próby rozpoczętej w nieobecności mrówczanu sodowego, który następnie występuje w bardzo małych ilościach, dzięki reakcji Cannizzaro, przy wartości pH = 10 i w temperaturze 20 °C, z formaldehydem o stężeniu 23–22% (stężenie równowagowe = 17,5%).

Z przykładów tych wynika, że tylko w pierwszym przypadku (krzywa a) prędkość polimeryzacji i ciężar cząsteczkowy są stałe, zaś w obu pozostałych przypadkach obserwuje się zmiany w ciężarze cząsteczkowym, a im mniejsze jest stężenie mrówczanu tym bardziej zmniejsza się prędkość.

Zmniejszenie prędkości, niezależnie od zwiększenia lub zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego, uniemożliwia prowadzenie procesów w sposób ciągły.

Polimery formaldehydowe otrzymane sposobem według wynalazku badane w promieniach X wykazują budowę krystaliczną. Ich masa właściwa jest na ogół większa od 1,5 g na cm³ w temperaturze 20 °C. Fig. 2 i 3 podają widma absorpcyjne w podczerwieni polioksymetylenów odpowiednio nowego i starego typu, badanych w stanie sproszkowanym w oleju parafinowym. Porównawcze badanie dwóch widm wykazuje różne charakterystyki absorpcyjne w zespole drgań wywołujących drgania wiązań C—O i C—H.

W tablicy 2 podane są właściwości fizyczne

i strukturalne, którymi różnią się oba rodzaje polimerów.

Tablica 2

	Stary typ		Nowy typ	
Masa właściwa oznaczona w g/cm ³ w temperaturze 20 °C	1,43		1,537	
Masa właściwa (wyliczona na podstawie komórki elementarnej)	1,506		1,537	
dyfrakcja promieni X bardziej intensywny wierzchołek	dÅ	I/J ₁	d Å	I/J ₁
	3,88	100	4,05	100
	2,60	25	3,83	41
	1,89	10	2,67	27
stałe siatki krystalicznej	a=b=4,46 Å c = 17,3 Å		a=4,44 Å b=7,65 Å c=3,56 Å	
układ krystaliczny	trygonalny		ortorombowy	
	(p 3 ₁) o (p 3 ₂)		(P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	
ilość łańcuchów na komórkę	1		2	
jednostki monomeryczne wzdłuż osi c	9		2	

W sposobie według wynalazku przy danej prędkości tworzenia się polioksymetylenów, stopień polimeryzacji zmienia się w nieprzewidziany sposób ze zmianą temperatury, z optimum w temperaturze około 35 °C. W tej temperaturze można również znacznie zwiększyć prędkość tworzenia się polimerów bez znacniejszego zmniejszania ciężaru cząsteczkowego utworzonych polimerów, które występują w wyższych (lub niższych) temperaturach, np. 50° lub 60 °C.

To nieoczekiwane zachowanie, zilustrowane danymi w tablicy 3, wiąże się bezpośrednio z krystalicznością utworzonych polioksymetylenów, znajdujących się w postaci fazy stałej w układzie wielofazowym. Gdy faza stała składa się wyłącznie lub w większej części z nowych ortorombowych kryształów (co występuje przy temperaturze do około 35 °C) przez podwyższenie temperatury od 0° do 35 °C można osiągnąć dwie różne korzyści: to jest zwiększyć ciężar cząsteczkowy polimeru przy jednoczesnym utrzymaniu stałej prędkości wytwarzania polioksymetylenów (tablica 4) oraz zwiększyć prędkość wytwarzania produktów przy jednoczesnym utrzymaniu stałego ciężaru cząsteczkowego (tablica 5).

Przez podwyższenie temperatury powyżej 35 °C stosunek postaci rombowej do trygonalnej zmienia się szybko na korzyść postaci trygonalnej. Zwiększenie temperatury przy stałej prędkości wywołuje znaczne zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego produktu co może spowodować powstanie produktów o tak niskich ciężarach cząsteczkowych, że nie bę-

dą one wykazywać pożądaných właściwości technologicznych i nie będą się nadawały do kształtowania lub tłoczenia.

Produkty o dostatecznie wysokim ciężarze cząsteczkowym można otrzymywać tylko przy prędkościach tworzenia się polimerów znacznie niższych od prędkości występujących wtedy gdy faza stała ma postać rombowa.

W praktyce, sposób według wynalazku można realizować w bardzo ekonomicznych warunkach. Można go prowadzić w stosunkowo niskiej temperaturze wskutek czego unika się zmniejszenia wydajności, powodowanego przez straty formaldehydu dzięki reakcji Cannizzaro. Wynalazek umożliwia również wytwarzanie w sposób ciągły polimerów o właściwościach określonych przez dobór odpowiednich warunków reakcyjnych, to jest pH — środowiska, stężenia formaldehydu i szybkości reakcji, przy czym właściwości jak ciężar cząsteczkowy polimeru, gęstość i układ krystalograficzny pozostają stałe niezależnie od cyklu produkcyjnego. Praktyczne realizowanie wynalazku można prowadzić dwiema drogami a mianowicie albo stężony roztwór formaldehydu dodaje się w sposób ciągły regulując prędkość jego przepływu tak, żeby utrzymać wstępnie ustalone stałe stężenie w układzie. Czynność tę należy kontrolować analitycznie, ponieważ prędkość reakcji zmienia się w wąskich granicach jako funkcja niewielkich zmian wartości pH, stężenia itd. albo, stężony roztwór formaldehydu dodaje się w sposób ciągły ze stałą prędkością przepływu w ilościach odpowiadających pożądaney prędkości wydzielania się polimeru w układzie. W tych warunkach wymienione niewielkie zmiany prędkości reakcji powodują zmianę w stężeniu formaldehydu w roztworze, przez co przeciwdziałają wydzielaniu się polimeru.

Inne czynności w sposobie według wynalazku obejmują wyładowywanie w sposób ciągły z reaktora polimeryzacyjnego zawiesiny polimeru w roztworze formaldehydu; oddzielanie w sposób ciągły polimeru od roztworu przez odsączenie, odwirowywanie lub dekantację lub w jakikolwiek odpowiedni sposób; wzbogacanie wodnego roztworu formaldehydu przez wprowadzenie tego roztworu wprost do kolumny absorpcyjnej, w której wydzielają się pary formaldehydu, pochodzące z syntezy; wprowadzanie w sposób ciągły wzbogaconego formaldehydem roztworu do reaktora polimeryzacyjnego.

Sposób według wynalazku może być prowadzony w dwóch kolejnych stadiach. W pierwszym z nich, jednym z powyższych sposobów wytwarza się produkt o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym (10000—15000) z bardzo wysoką ogólną prędkością polimeryzacji, a w II stadium zwiększa się dwukrotnie lub więcej ciężar cząsteczkowy produktu przy umiarkowanej ogólnej prędkości polimeryzacji.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek. Proces można prowadzić wychodząc z każdego polioksymetyleny, wytworzonego w jakikolwiek sposób lecz czas wymagany do osiągnięcia stanu stałego będzie różny, w zależności od ciężaru cząsteczkowego stosowanego wyjściowego polioksymetyle-

nu (dla polioksymetyleny o niższym ciężarze cząsteczkowym dłuższy).

W każdym przytoczonym przykładzie, próbki potierano okresowo w celu oznaczenia (za pomocą pomiarów lepkości) jakie zmiany mogą występować w ciężarze cząsteczkowym wydzielonych polioksymetylenów. Do tych oznaczeń każdą próbkę przemywano wodą w ilości dwukrotnej w stosunku do jej ciężaru, a następnie benzenem w ilości równej ciężarowi próbki. Po wysuszeniu w ciągu 12 godzin w temperaturze 43 °C pod ciśnieniem 15 mm Hg produkt acetylowano, przez ogrzewanie w zatopionej fiolce w temperaturze 170 °C z bezwodnikiem octowym wolnym od kwasu octowego w ilości 10-krotnie większej od ciężaru produktu. Fiolkę zanurzano w kąpeli olejowej ogrzewanej do 170 °C i utrzymywano w niej mieszając zawartość aż do rozpuszczenia się polioksymetyleny, co wymaga 3—5 minut. Tym sposobem, opisanym przez Staudingera uzyskuje się wydajność acetylowanego produktu wyższą od 90%. Oznaczenia ciężaru cząsteczkowego polimeru dokonuje się przez oznaczenie lepkości w temperaturze 150 °C w roztworze dwumetyloformamidu.

W tablicach i przykładach podane są wartości lepkości zredukowanej oznaczonej w dwumetyloformamidzie w temperaturze 150 °C, przy stężeniach polimeru 0,5%, oznaczone jako η zredukowana 0,5.

Lepkość zredukowaną wyznacza się według następującego wzoru:

$$\eta_{\text{zred.}} = \frac{\eta_{\text{właśc.}}}{c} = \frac{\eta_{\text{wzgl.}} - 1}{c}$$

(c = stężenie w g/100 cm³). Wartość pH wyznacza się w przykładach papierkami indykatorowymi „Indikal pH Papiers” produkowanymi przez VEB Berlin — Chemie.

Tablica 3

Zmiany ciężaru cząsteczkowego i procentowej zawartości kryształów ortorombowych w wyniku zmian ogólnej prędkości polimeryzacji przy stałej temperaturze 35 °C i wartości pH = 9,0, po osiągnięciu stałych warunków po 9 dniach.

Ogólna prędkość polimeryzacji w g/godzinę/100 g wyjściowego produktu	Właściwości polimeru	
	η zred.	Postać ortorombowa %
0,7	1,10	80
1,4	0,80	76
3,0	0,65	80

Tablica 4

Zmiany ciężaru cząsteczkowego i procentowej zawartości kryształów ortorombowych w wyniku zmian temperatury, przy stałej ogólnej prędkości polimeryzacji wynoszącej 1,4 g polimeru/godzinę/100 g produktu wyjściowego po osiągnięciu stałych warunków po 9 dniach.

Temperatura °C	Właściwości polimeru	
	η zred.	Postać ortorombowa %
35	0,80	76
50	0,17	15
60	0,12	5

Tablica 5

Ogólna prędkość polimeryzacji, przy której w temperaturze 20 °C i 35 °C otrzymuje się produkty o takim samym ciężarze cząsteczkowym.

Temperatura °C	Ogólna prędkość polimeryzacji	Właściwości polimeru	
		η zred.	Postać ortorombowa %
20	0,7	0,64	85
35	3,0	0,65	80

Przykład I. 2 litry (2,7 kg) zawiesiny polioksymetyleny w wodnym roztworze formaldehydu umieszcza się w 5-litrowym reaktorze, zaopatrzonym w mechaniczne mieszadło i zanurzonym w kąpiel termostatycznej o temperaturze 20 °C. Stosunek wagowy produktu stałego w zawieszynie do roztworu wynosi 1:2. Roztwór zawiera 40% wagowych mrówczanu sodowego, 10% wagowych formaldehydu i 50% wagowych wody. Przy tym stosunku ilości wody do ilości mrówczanu w temperaturze 20 °C równowagowe stężenie formaldehydu wynosi 8,7% wagowych.

Do zawiesiny dodaje się w sposób ciągły 0,4 kg/dzień 50%-owego roztworu formaldehydu i w tym samym czasie wprowadza się również sproszkowany mrówczan sodowy i 20%-owy wodny roztwór wodorotlenku sodowego, ażeby utrzymać wartość pH = 10 i stężenie jonów sodowych 13,5%. Po 24 godzinach usuwa się z reaktora zawieszinę o ciężarze równym sumie wprowadzanych substancji.

W celu utrzymania w roztworze stężenia = 9,75% — 0,25% wagowych o 1% wyższego od stanu równowagi dodaje się stężony roztwór aldehydu, przy czym ilość dodawanego aldehydu ustala się na podstawie przeprowadzonego okresowo miareczkowania.

Tablica 6

	Dni	Wydajność na godzinę na 100 g wyjściowego stałego polioksymetyleny	η zredukowane w temperaturze 150 °C (stężenie polimeru 0,5%)
okres wstępny	0	—	0,44
	4	0,570	0,44
	8	0,520	0,56
	12	0,490	0,79
okres stały	14	0,600	0,82
	17	0,560	0,79
	22	0,650	0,85
	30	0,610	0,80
	38	0,620	0,84
	46	0,720	0,82
	54	0,705	0,80

Przez codzienne powtarzanie tych czynności w krótkim czasie osiąga się stan stały, który pozostaje praktycznie nie zmieniony w ciągu 40 dni, jak podano w tablicy 6.

Zmiany w ogólnej prędkości polimeryzacji pochodzą od nieznacznych zmian wartości pH, stężenia aldehydu, stężenia mrówczanu lub szybkości mieszania. Te zmiany prawdopodobnie wpływają na nieznaczne zmiany wartości lepkości właściwej produktu.

Przykład II. Próbe prowadzono w takich samych warunkach i z takimi samymi ilościami jak w przykładzie I, z tą tylko zmianą, że dodawanie reagentów jest regulowane nie pod kątem utrzymania stałego stężenia reagentów w roztworze reakcyjnym lecz w celu utrzymania stałej ogólnej prędkości wytwarzania polimeru w ilości 0,750 g/godzinę/100 g wyjściowego stałego produktu. Ponieważ wartość ta jest nieznacznie wyższa od tej w przykładzie I, ustala się nieco wyższe (9,8%) stężenie aldehydu w roztworze a osiągnięte ciężary cząsteczkowe, są nieco mniejsze. Wyniki 18-dniowego trwania procesu już w warunkach stałych podaje tablica 7.

Tablica 7

	Dni	Wydajność na godzinę na 100 g wyjściowego stałego polioksymetyleny	η zredukowana w temperaturze 150 °C (stężenie polimeru 0,5%)
okres wstępny	0	—	0,60
	2	0,745	0,63
	5	0,722	0,73
okres stały	7	0,750	0,75
	10	0,750	0,77
	14	0,730	0,78
	17	0,710	0,77
	21	0,750	0,79
	23	0,750	0,81

Przykład III. Próbkę tę prowadzono w takich samych warunkach i z takimi samymi ilościami reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że stężenie mrówczanu sodowego wynosiło 7% wagowych. Przy tym stężeniu mrówczanu, w temperaturze 20 °C i przy wartości pH = 10 (Indikal), stężenie formaldehydu w roztworze równowagowym w układzie trójfazowym wynosi 17,5%

Tablica 8

	Dni	Wydajność na godzinę na 100 g wyjściowego stałego polioksymetyleny	η zredukowana w temperaturze 150 °C (stężenie polimeru 0,5%)
okres wstępny	0	—	0,480
	2	0,950	0,478
	7	0,810	0,42
	12	0,680	0,42
okres stały	16	0,605	0,40
	22	0,386	0,35
	26	0,311	0,32
	31	0,295	0,31

wagowych. Dodawanie stężonego roztworu aldehydu regulowano tak, żeby utrzymać stałe stężenie aldehydu w roztworze $20,5\% \pm 0,5\%$ o 3% wyższe od stężenia równowagowego.

Stanu stałego nie osiąga się lecz występuje zmniejszenie ogólnej prędkości polimeryzacji i ciężaru cząsteczkowego utworzonego produktu. Wyniki jednomiesięcznego procesu podaje tablica 8.

Przykład IV. Próbe tę prowadzono w takich samych warunkach i z takimi samymi ilościami reagentów jak w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że mimo, że nie dodawano mrówczanu sodowego, po pewnym czasie mrówczan sodu pojawił się w układzie (około $0,3\%$), w wyniku reakcji Cannizzaro. W temperaturze 20°C przy wartości $\text{pH} = 10$ (Indikal) równowagowe stężenie formaldehydu wynosiło $18,5\%$ wagowych. Dodawanie stężonego roztworu aldehydu reguluje się tak, żeby utrzymać stałe stężenie formaldehydu w układzie równe $21,5\% \pm 0,5\%$ (o 3% wyższe od stężenia równowagowego).

Podobnie jak w przykładzie III nie osiągnięto w ciągu 26 dni stałej ogólnej prędkości polimeryzacji, co uwidoczniowo w tablicy 9. Ogólna prędkość polimeryzacji spada szybko. Osiągnięto jednak stały ciężar cząsteczkowy produktu.

Tablica 9

Dni	Wydajność na godzinę na 100 g wyjściowego stałego polioksymetyleny	η zredukowana w temperaturze 150°C
6	0,12	0,48
9	0,11	0,46
15	0,085	0,45
26	0,040	0,40

Przykład V. 2 kg zawiesiny składającej się z $575,6\text{ g}$ polioksymetyleny (η zredukowana = $0,81$, 82% kryształów ortorombowych przy badaniu promieniami X) i 1424 g wodnej zawiesiny zawierającej $37,2\%$ wagowych mrówczanu sodu i $13,3\%$ formaldehydu wprowadza się do 2-litrowego autoklawu zaopatrzonego w mieszadło i zanurzonego w kąpiel termostatycznej, o temperaturze 35°C . Co 2 godziny dodaje się $22,3\text{ g}$, $52,5\%$ -owego wagiowo wodnego roztworu formaldehydu i $7,9\text{ g}$ sproszkowanego mrówczanu sodu, usuwając równoważną ilość zawiesiny. Dodaje się również roztwór wodorotlenku sodowego w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH zawiesiny $9,0 \pm 0,2$ (papierek Indikal) w ciągu okresu trwania próby (około $0,59\text{ g/godzinę}$ roztworu wodorotlenku sodowego 10 n. Wartość pH wynosiła 10.

Z reaktora usunięto 370 g zawiesiny w ciągu 24 godzin. Z tej samej zawiesiny, po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu, otrzymuje się około 109 g polioksymetyleny co odpowiada około $0,7\text{ g}$ polimeru na godzinę na 100 g polimeru wyjściowego. Proces przerwano po 42 dniach, przy czym ilość otrzymywanego polimeru na 1 dzień była praktycznie stała. Zmiana właściwości polimeru w miarę upływu czasu podana jest w tablicy 10.

Tablica 10

Dni	η zredukowana	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,76	61
6	0,66	67
9	1,12	73
13	1,10	—
17	1,02	—
21	1,11	—
24	1,14	81
28	1,11	—
32	1,00	—
35	1,05	98
38	1,11	94
42	1,05	96

Przykład VI. 2 kg zawiesiny składającej się z $575,6\text{ g}$ polioksymetyleny (η zredukowana = $0,81$, 82% kryształów ortorombowych przy badaniu promieniami X) i 1424 g wodnej zawiesiny zawierającej $37,2\%$ wagowych mrówczanu sodu i $13,3\%$ formaldehydu wprowadza się do 2-litrowego reaktora zaopatrzonego w mieszadło, zanurzonego w kąpiel termostatycznej w temperaturze 35°C . Po usunięciu równoważnej wagowo ilości zawiesiny co godzinę dodaje się 24 g , $52,5\%$ -owego wagiowo wodnego roztworu formaldehydu i $8,6\text{ g}$ sproszkowanego mrówczanu sodu. Dodaje się również roztwór wodorotlenku sodowego w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH zawiesiny $9,0 \pm 0,2$ (Indikal) w ciągu okresu trwania próby (około $0,36\text{ g}$ na godzinę 10 n roztworu wodorotlenku sodowego).

Z reaktora usuwa się w ciągu 24 godzin 792 g zawiesiny i z tej zawiesiny otrzymuje się po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu około 228 g polioksymetyleny co odpowiada $1,4\text{ g}$ polimeru na godzinę na 100 g wyjściowego stałego polimeru. Próbe przerywa się po 30 dniach; ilość polimeru otrzymanego w ciągu 1 dnia jest praktycznie stała; zmiany właściwości polimeru zachodzącego w miarę upływu czasu podaje tablica 11.

Tablica 11

Dni	Właściwości polioksymetyleny	
	π zredukowana	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,81	82
2	0,71	82
6	0,78	73
9	0,80	76
13	0,77	92
16	0,79	—
20	0,72	94
24	1,81	81
30	0,80	—

Przykład VII. 2 kg zawiesiny zawierającej 532 g polioksymetyleny (η zredukowana = $0,55$, 87% kryształów ortorombowych przy badaniu pro-

mieniami X) i 1477 g wodnego roztworu zawierającego 44% wagowych mrówczanu sodu i $12\% \pm 0,3\%$ formaldehydu wprowadza się do 2-litrowego reaktora, zaopatrzonego w mieszadło i zanurzonego w kąpiel termostatycznej, o temperaturze 25°C . 57,5 g/godzinę 52,5%-owego wodnego roztworu formaldehydu dodaje się w sposób ciągły. Co godzinę dodaje się 27 g sproszkowanego mrówczanu sodu i roztwór wodorotlenku sodowego w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH zawiesiny $9,7 \pm 0,2$ (Indikal) w ciągu całej próby (około 1,6 g 10 n roztworu). Równowagowe stężenie formaldehydu wynosi 9,5% wagowych.

Z reaktora usuwa się co godzinę ilość zawiesiny równą całkowitej ilości wprowadzonych reagentów. W ciągu 24 godzin usuwa się całkowitą ilość to znaczy 2073 kg zawiesiny, z której po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się około 540,5 g polioksymetyleny co odpowiada 3 g polimeru otrzymanego/godzinę 100 g wyjściowego stałego polimeru. Próbę przerywa się po 11 dniach; ilość otrzymanego polimeru jest praktycznie stała. Zmiany właściwości polimeru zachodzące w miarę upływu czasu podano w tablicy 12.

Tablica 12

Dni	Właściwości polioksymetyleny	
	η zredukowana	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,55	87
3	0,68	77
5	0,66	77
6	0,65	85
9	0,65	80
11	0,64	82

Przykład VIII. 2 kg zawiesiny zawierającej 635 g polioksymetyleny i 1365 g wodnego roztworu zawierającego 38,8% wagowo mrówczanu sodu i $9,4\% \pm 0,2\%$ formaldehydu wprowadza się do 2 litrowego reaktora zaopatrzonego w mieszadło i zanurzonego w kąpiel termostatycznej o temperaturze 20°C . Do utworzonej zawiesiny dodaje się 11 g/godzinę 52,5%-owego wodnego roztworu formaldehydu, w sposób ciągły. Ponadto co godzinę dodaje się 3,85 g sproszkowanego mrówczanu sodu i roztwór wodorotlenku sodowego, w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH zawiesiny $10,1 \pm 0,2$ (Indikal) w ciągu całej próby (około 0,27 g 10 n roztworu). Równowagowe stężenie formaldehydu wynosi $9,4\% \pm 0,2\%$ wagowych.

Co godzinę wyładowuje się z reaktora ilość zawiesiny odpowiadającą sumie doprowadzonych reagentów. W sumie wyładowuje się 363 g zawiesiny w ciągu każdych 24 godzin. Z tej zawiesiny otrzymuje się po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu około 116 g polioksymetyleny (odpowiada to 0,7 g polimeru/godzinę/100 g wyjściowego stałego polimeru). Próbę przerywa się po 28 dniach; ilość otrzymanego dziennie polimeru jest praktycznie stała. Zmiany właściwości polimeru zachodzące w miarę upływu czasu podaje tablica 13.

Tablica 13

Dni	Właściwości polimeru	
	η zredukowano	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,61	83
3	0,51	81
5	0,63	—
8	0,64	85
12	0,65	83
16	0,66	80
21	0,59	79

Przykład IX. 2 kg zawiesiny zawierającej 450 g polioksymetyleny (η zredukowana = 0,75, 90% kryształów ortorombowych przy badaniu promieniami X) i 15,50 g wodnego roztworu zawierającego 35,1% wagowo mrówczanu sodu, oraz 18,4% formaldehydu wprowadza się do 2-litrowego reaktora, zaopatrzonego w mieszadło i zanurzonego w kąpiel termostatycznej, o temperaturze 50°C . Co godzinę wprowadza się 24 g 52,5% wodnego roztworu formaldehydu i 8,6 g sproszkowanego mrówczanu sodu, po usunięciu takiej samej ilości wagowej zawiesiny. Dodaje się wodorotlenek sodowy w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH = $9 \pm 0,2$ (Indikal) w ciągu całej próby (około 1,37 g/godzinę 10 n roztworu). Równowagowe stężenie formaldehydu wynosi 18,4 — 0,08% wagowych.

Z reaktora usuwa się 800 g zawiesiny w ciągu każdych 24 godzin i z tej zawiesiny, po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się 194 g polioksymetyleny (co odpowiada 1,4 g polimeru/godzinę/100 g wyjściowego stałego polimeru). Próbę przerywa się po 12 dniach. Zachodzące z biegiem czasu zmiany właściwości polimeru podaje tablica 14.

Tablica 14

Dni	Właściwości polioksymetyleny	
	η zredukowana	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,75	90
3	0,36	43
6	0,23	28
9	0,17	15
12	0,10	5

Przykład X. 2 kg zawiesiny zawierającej 406,6 g polioksymetyleny (η zredukowana = 0,73, 95% kryształów ortorombowych przy badaniu promieniami X) i 1593,4 g wodnego roztworu, zawierającego 34% formaldehydu wprowadza się do 2-litrowego reaktora zaopatrzonego w mieszadło i zanurzonego w kąpiel termostatycznej o temperaturze 60°C . Co godzinę dodaje się 23,3 g 52,5% wodnego roztworu formaldehydu i 8,3 g sproszkowanego mrówczanu sodu, po usunięciu równoważnej ilości zawiesiny. Dodaje się wodorotlenek sodowy w ilości odpowiedniej do utrzymania wartości pH zawiesiny $9 \pm 0,3$ (Indikal) w ciągu okresu trwania próby (około 1,40 g/godzinę 10 n roztworu wodorot-

tlenku sodowego). Równowagowe stężenie roztworu formaldehydu wynosi 20,95% — 0,06 wagowych.

W ciągu 24 godzin usuwa się z reaktora 794 g zawiesiny. Z tej zawiesiny po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się około 161 g polioksymetyleny (co odpowiada 1,4 g polimeru/godzinę/100 g wyjściowego polimeru). Próbkę przerywa się po 12 dniach; ilość polimeru otrzymanego każdego dnia jest praktycznie stała. Zmiany właściwości polimeru zachodzące w miarę upływu czasu podaje tabela 15.

Tabela 15

Dni	Właściwości polioksymetyleny	
	η zredukowano	Procentowa zawartość kryształów ortorombowych
0	0,73	95
2	0,53	55
6	0,28	20
9	0,12	5
12	0,10	1

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimerów formaldehydowych o ortorombowej postaci krystalograficznej, z wodnych roztworów formaldehydu o stę-

żeniu między stężeniem równowagowym a stężeniem trwałym, przez topochemiczną reakcję polioksymetyleny występującego w fazie stałej, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności wodnego roztworu mrówczanu sodowego o stężeniu powyżej 20% wagowych, korzystnie 40% wagowych, przy pH wyższym od 7, korzystnie w temperaturze 0—60 °C, przy czym utrzymuje się stałe stężenie mrówczanu sodowego w wodnym roztworze formaldehydu, i stałą wartość pH przez okresowe lub stałe wprowadzenie reagentów, zaś polimer i wodny roztwór formaldehydu są usuwane okresowo lub w sposób ciągły.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że usuwany stale z reaktora rozcieńczony roztwór formaldehydu wzbogaca się przez nasycanie gazowym formaldehydem i wzbogacony tak roztwór doprowadza się w sposób ciągły do reaktora polimeryzacyjnego razem z mrówczanem sodowym i wodorotlenkiem sodowym.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w dwóch stadiach, z których pierwsze stadium prowadzi się z dużą prędkością otrzymując polimer o stosunkowo niskim ciężarze cząsteczkowym, a w drugim stadium prowadzonym z mniejszą prędkością zwiększa się ciężar cząsteczkowy polimerów.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 35 °C.

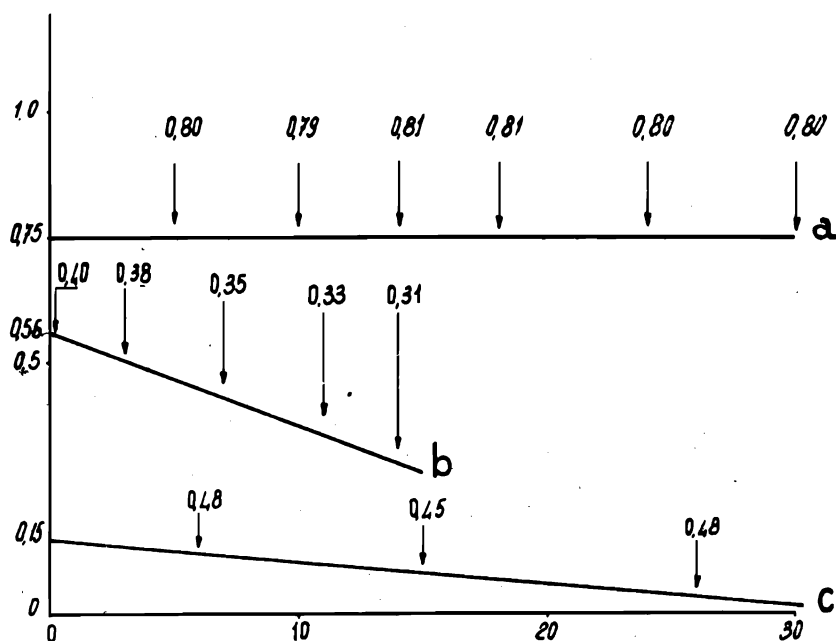


fig. 1

49887

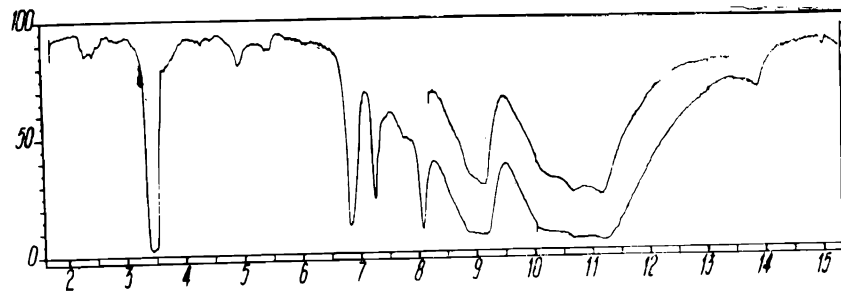


Fig 2

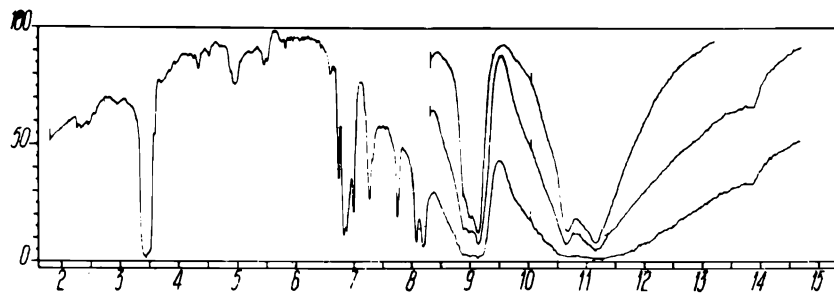


Fig 3