



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47799

Kl. 39 ~~25/01~~

Kl. internat. C 08 f

Zakłady Chemiczne „Oświęcim”*)

Oświęcim, Polska

Sposób wytwarzania włóknotwórczego polialkoholu winylowego

Patent trwa od dnia 27 lutego 1962 r.

Polialkohol winylowy jest polimerem, którego nie otrzymuje się bezpośrednio w procesie polimeryzacji, ponieważ monomeryczny alkohol winylowy nie jest znany, lecz przez hydrolizę polimeru octanu winylu.

Obszerna literatura, zwłaszcza patentowa, podaje sposoby polimeryzacji octanu winylu, a wśród nich polimeryzację w roztworze różnych alkoholi w obecności inicjatora np. nitrylu kwasu izomasłowego, sposoby jego zmydłania a wśród nich najprostsze zmydłanie wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, sposoby wyciągania włókien i folii, przedzenia włókien oraz utrwalania aby je uczynić nie rozpuszczalnymi i nie pęczniejącymi w wodzie bądź w rozpuszczalnikach. Wszystkie te dane z literatury omijają podstawowy warunek, który w

pewnych warunkach decyduje o możliwości wytworzenia włókna z danego polialkoholu winylowego, a w każdym razie decyduje o wartości otrzymanego włókna, a tym samym pomijają sposób dopełniania tego warunku. Warunkiem tym jest otrzymanie polioctanu o możliwie linearnej budowie makrocząsteczki. Wszystkie rodzaje polioctanu winylu uzyskane w znany sposób cechują się rozgałęzieniem makrocząsteczki spowodowanym dodatkową reakcją przeniesienia łańcucha na polimer. Podczas procesu hydrolizy w zależności od sposobu jej prowadzenia, polimer ulega mniejszej lub większej degradacji na skutek pękania łańcuchów bocznych w miejscu szczepienia. Wynikiem czego jest potęgowanie się polidispersyjności produktu.

Zadaniem pracy badawczej, która doprowadziła do wynalazku, było znalezienie warunków syntezy polioctanu winylu, w których otrzymuje się ten produkt w postaci liniowego polimeru szczególnie nadającego się jako pro-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Maria Tokarzewska, Jadwiga Jabłońska, Halina Pietkiewicz i Jan Miłoś.

dukt wyjściowy do wytwarzania włóknotworczego polialkoholu, oraz znalezienia najwłaściwszych warunków hydrolizy, która pozwala na wykorzystanie zalet danego polioctanu.

Przy badaniu struktury polimerów w trakcie polimeryzacji rozpuszczalnikowej octanu winylu w obecności inicjatora zwłaszcza dwunitrylu kwasu azoizomasłowego okazało się, że przy temperaturze 40–60°C w pierwszych stadiach polimeryzacji otrzymuje się polioctan linearny, w którym dopiero przy dalszej polimeryzacji powstają rozgałęzienia łańcucha. Wobec tego w sposób według wynalazku prowadzi się polimeryzację jedynie do 50–60% przereagowania monomeru. Jako rozpuszczalnik stosuje się według wynalazku metanol, który może być następnie użyty jako środowisko reakcji w procesie hydrolizy, a także służyć, dodany po reakcji w nadmiarze, zwłaszcza w postaci pary, jako składnik usuwający w sposób azeotropowy nieprzereagowany octan winylu ze środowiska reakcji. Przy procesie polimeryzacji stosuje się metanol w ilości 20–30% objętościowych na całą objętość substratów. Jako inicjator używany jest dwunitryl kwasu azoizomasłowego w ilości 0,05–0,15%, zależnie od temperatury reakcji. Proces polimeryzacji prowadzi się w atmosferze obojętnej np. azotu lub dwutlenku węgla. Okazało się korzystne utrzymywanie temperatury stałej z dokładnością do jednego stopnia z tym, że temperatura ta może być dobrana między 50 a 60°C w dostosowaniu do ilości użytego inicjatora. Zmiana ilości inicjatora i temperatury w podanych poniżej granicach, pozwala na osiągnięcie dowolnego stopnia spolimeryzowania np. od 1200–2400 przy małym stopniu rozgałęzienia, czyli strukturze praktycznie linearnej.

Nieprzereagowany w procesie octan winylu usuwa się z układu w sposób ciągły przez azeotropowe oddestylowanie z metanolem, do zawartości około 1% monomeru, rozcieńczając równocześnie uzyskany polimer metanolem do stężenia wymaganego przy opisanym poniżej procesie hydrolizy.

Zmydlenie polioctanu jak już zaznaczono na wstępie, posiada wpływ na jakość otrzymanego polialkoholu. Aby wykorzystać w całej pełni właściwości polioctanu otrzymanego w sposób według wynalazku, okazał się najkorzystniejszy następujący dobór warunków zmydlenia. Do zmydlenia stosuje się polioctan w roz-

tworze metanolem o stężeniu 10–20% polioctanu. Jako czynnik zmydlający stosuje się stężony ług sodowy np. 45% wodny roztwór wodorotlenku sodowego w ilości molarnej 0,1 – 0,2 w stosunku do octanu. Przy czym zarówno prowadzenie reakcji w jednym stadium w temperaturze 30–60°C jak i wstępne zmydlenie w niższej temperaturze w obecności małej części przyjętej ilości wodorotlenku sodowego, a następnie wykańczanie zmydlenia z dodatkiem reszty wodorotlenku sodowego zapewniają osiągnięcie stopnia hydrolizy powyżej 99% grup acetylowych bez niepożądanych komplikacji. Warunkiem osiągnięcia tego stopnia hydrolizy jest wytrącanie się polialkoholu z cieczy reakcyjnej w postaci proszku lub płatków, która to postać nadaje się do sporządzenia roztworów przedziałniczych. W innych warunkach zmydlenia istnieje niebezpieczeństwo powstawania żelu lub osadu zbrylonego zawierającego produkt częściowo niezmydlony, którego dalsze zmydlenie jest utrudnione i prowadzi do polialkoholu nie nadającego się do wytworzenia włókna.

Przykład I. Octan winylu zawierający powyżej 99% czystego produktu o zanieczyszczeniu aldehydem poniżej 0,01% i kwasem octowym poniżej 0,01% w ilości 100 części wagowych wprowadzono do 36,3 części wagowych czystego metanolu i dodano 0,15 części wagowych nitrylu kwasu azoizomasłowego. Roztwór ogrzewano do temperatury wrzenia, to jest do około 60°C pod chłodnicą zwrotną, kontrolując stopień przereagowania monomeru. Po przekroczeniu 55% przereagowania monomeru, co nastąpiło po upływie 2 godzin i 30 minut, mieszaninę reakcyjną przeprowadzono przez kolumnę rektyfikacyjną w przeciwnym kierunku do par metanolu. Otrzymano roztwór metanolem polimeru o zawartości poniżej 1% monomeru. Stopień polimeryzacji polioctanu wyniósł 1760. Badanie struktury wykazało makromolekuły prawie że wyłącznie linearne. Roztwór zawierający 10 części wagowych polioctanu na 90 części wagowych metanolu zadano 45%-owym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego w stosunku 0,93 części wagowych roztworu NaOH na 100 części roztworu polimeru. Zmydlenie prowadzono w ciągu 12 minut, podczas mieszania przy temperaturze 35°C po czym odwirowano wydzielony polialkohol, przemyto metanolem i wysuszono. Otrzymano biały pro-

szek o ciężarze nasypowym $0,3 \text{ g/cm}^3$. Stopień hydrolizy wyniósł 99,5%.

Przykład II. Polioctan winylu otrzymano jak w przykładzie I, z tą różnicą, że roztwór metanolowy zawierał 20 części wagowych polimeru na 80 części wagowych metanolu. 3 litry tego roztworu poddano dwustopniowemu zmydłaniu w mieszalniku typu Wernera i Pfeiderera. Zmydłanie w pierwszym etapie prowadzono przy temperaturze 17°C w ciągu 40 minut, przy zastosowaniu 0,02 mola 45%-owego roztworu wodnego NaOH na mol octanu, po czym dodano dalsze 0,18 mol wodorotlenku sodowego w roztworze jak poprzednio i przeprowadzono drugie stadium zmydłania przy temperaturze 35° w ciągu 20 minut. Otrzymany polialkohol winylowy w postaci drobnych płatków przemyto metanolem i wysuszono. Stopień hydrolizy wyniósł 99,5%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania włóknotwórczego polialkoholu winylowego z octanu winylowego przez polimeryzację w roztworze metanolowym w obecności nitrilu kwasu azoizomasłowego oraz hydrolizę polioctanu, znamienny tym, że polimeryzację prowadzi się nie przekraczając około 60% przereagowania monomeru, którego resztę usuwa się z mieszaniny reakcyjnej w postaci azeotropu z metanolem, a następnie polioctan otrzymany w roztworze metanolu zmydla się w tym roztworze do osiągnięcia zmydlenia powyżej 99% grup acetylowych.

Zakłady Chemiczne „Oświećim”

Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy