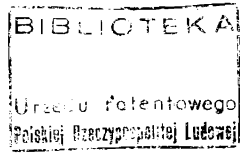


CO8f 3/86



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47219

64,3/76
Kl. 39 ~~25/04~~
Kl. internat. C 08 f

Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych*)
Łódź, Polska

Ciągły sposób wytwarzania polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu o regulowanym ciężarze cząsteczkowym

Patent trwa od dnia 17 maja 1962 r.

Wytwarzanie polimerów lub kopolimerów akrylonitrylu o żądanych właściwościach i w sposób ekonomiczny wymaga zastosowania ciągłego procesu polimeryzacji, przy czym jedną ze znanych metod jest ciągła metoda roz-
tworowo-wytrąceniowa przy zastosowaniu inicjatora typu redoks. Metodą tą prowadzi się polimeryzację w środowisku wodnym, z którego polimer wytrąca się w postaci nierozpuszczalnej zawiesiny. Inicjatorem polimeryzacji jest układ redoks, składający się z nieorganicznego nadtlenu, np. nadsiarczanu potasowego, chlora-
nu potasowego, z soli Mohra (lub innej soli zawierającej Fe^{+2} oraz z czynnika redukującego, np. pirosiarczynu potasowego lub tiosiarczanu sodowego).

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr Maciej Bero, mgr Ryszard Kobylański, dr Marcei Łączkowski, mgr inż. Henryk Pstrocki i mgr Janusz Płoszajski.

Polimeryzację metodą ciągłą prowadzi się w reaktorze przepływowym typu rury lub cysterny.

Metody takie są znane od kilku lat, jednakże uzyskanie polimeru lub kopolimeru o żądanych właściwościach, a jednocześnie w sposób ekonomiczny i łatwy do opanowania technicznego, nie jest problemem prostym.

Najtrudniejszym zagadnieniem jest wytwarzanie jednorodnego produktu polimeryzacji o żądanym ciężarze cząsteczkowym, który umożliwiałby wytwarzanie włókien o wysokiej jakości. Przy zastosowaniu dotychczasowych znanych metod ciągłej polimeryzacji akrylonitrylu, inicjowanej układem redoks nieuniknione są zmiany stężenia w środowisku reakcji takich jonów jak Fe^{+2} , Fe^{+3} , HSO_3 — (powstających w wyniku reakcji pomiędzy składnikami układu redoks). Zmiany te są wywoływane najczęściej przez utlenianie tlenem powietrza soli Mohra i pirosiarczynu potasowego, podczas przechowywania ich roztworów i doprowadza-

nia do środowiska reakcji. Zmiany te mogą również wynikać z nierównomiernego działania pomp dozujących roztwory do środowiska reakcji, co pociąga za sobą zmianę wielkości średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru otrzymanego w czasie trwania procesu.

Jedynym dotychczas znanym sposobem kontroli prawidłowości przeprowadzanego procesu polimeryzacji ciągłej jest pomiar ciężaru cząsteczkowego polimeru lub kopolimeru opuszczającego reaktor.

Pomiar ciężaru cząsteczkowego trwa stosunkowo długo, wobec czego należyte zmiany prędkości w dozowaniu inicjatora reakcji są dokonywane zbyt późno, co wpływa ujemnie na jednorodność produktu polimeryzacji. Poza tym jest rzeczą ważną otrzymywanie polimeru lub kopolimeru nie tylko jednorodnego, lecz również o żądanym ciężarze cząsteczkowym. Dotychczas żądany ciężar cząsteczkowy uzyskuje się przez dobranie szybkości wprowadzania inicjatora do środowiska reakcji. Wadą tego sposobu jest uzależnienie prędkości reakcji od ciężaru cząsteczkowego polimeru lub kopolimeru, wskutek czego stosując tę metodę nie zawsze można prowadzić proces z prędkością optymalną.

Istotą wynalazku jest wytwarzanie metodą ciągłą polimeru akrylonitrylu lub kopolimeru akrylonitrylu, np. z metakrylanem metylu o żądanym ciężarze cząsteczkowym oraz zapewnienie maksymalnej jednorodności produktu, otrzymywanego w czasie prowadzenia procesu na drodze kontrolowanego w sposób ciągły doprowadzania reduktora do środowiska reakcji.

Zmiany ciężaru cząsteczkowego otrzymywanego produktu polimeryzacji uzyskuje się przez zmianę stężenia jonu HSO_3^- w środowisku reakcji, przy pozostałych stałych parametrach procesu. W warunkach prowadzenia procesu w sposób ciągły, przy dynamicznej równowadze reagentów w środowisku reakcji, bezpośrednie określenie stężenia (HSO_3^-) jest praktycznie rzeczą niemożliwą.

Stwierdzono, że stężenie jonów (HSO_3^-) może być ustalane metodą pośrednią przez pomiar wielkości potencjału układu redoks w środowisku reakcji, który jest ściśle zależny od stężenia tych jonów, przy niezmiennych pozostałych parametrach procesu.

Wprowadzając więc ciągły pomiar potencjału układu redoks, ustala się w danej chwili stężenie jonów (HSO_3^-). Umożliwia to wprowadzenie automatyzacji procesu przez włączenie po-

tencjometru kontrolnego do samoczynnego układu regulującego dopływ czynnika redukującego. Przy prowadzeniu procesu polimeryzacji lub kopolimeryzacji akrylonitrylu potencjał redoks mierzy się w układzie $Ag/AgCl$, KCl/Fe^{+2} , Fe^{+3}/Pt znanymi sposobami.

Wielkość potencjału układu redoks waha się w szerokich granicach, lecz do wytwarzania włóknotwórczego polimeru akrylonitrylu lub jego kopolimerów wielkość potencjału układu redoks należy utrzymywać w granicach 80—300 mV.

Zależność pomiędzy lepkością istotną (η) otrzymywanego produktu, określającą wielkość ciężaru cząsteczkowego, a wielkością potencjału, dają się ustalić doświadczalnie i wyrazić równaniem empirycznym. Np. dla kopolimeryzacji akrylonitrylu (94%) i metakrylanu metylu (6%) równanie takie ma postać następującą:

$$(\eta) = -1,72 \cdot 10^{-3} \cdot E + 2,10$$

dla $2 \leq (\eta) \leq 1,5$, gdzie (η) = lepkość istotna roztworu kopolimeru w dwumetyloformamidzie w temperaturze 25°C, E = potencjał redoks w miliwoltach.

Potencjał E / a stąd i (η) według wynalazku można zmieniać w dostatecznie szerokiej granicy przez zmianę szybkości wprowadzania czynnika redukującego do środowiska reakcji, przy czym szybkość reakcji polimeryzacji nie zmienia się. W ten sposób przy tej samej, optymalnej dla procesu szybkości reakcji, można uzyskiwać kopolimery o różnych ciężarach cząsteczkowych.

Polimeryzację ciągłą sposobem według wynalazku prowadzi się tak, aby utrzymać stały, poprzednio dobrany względem (η) potencjał redoks środowiska reakcji, likwidując ewentualne odchylenia przez zmianę szybkości wprowadzania czynnika redukującego.

Przykład I. Do reaktora przepływowego typu cysterny o pojemności roboczej 5 l, zaopatrzonego w mieszadło i płaszcz grzejno-chłodzący, wprowadza się w sposób ciągły przez otwory umieszczone w dolnej części reaktora mieszaninę zawierającą 94% akrylonitrylu i 6% metakrylanu metylu z szybkością 1 kg/godz, roztwór wodny nadsiarczuanu potasu, zawierający 4,5 g nadsiarczuanu w 1 litrze, z szybkością 1,333 l/godz, roztwór wodny zawierający 0,9 g soli Mohra i 2 ml kwasu siarkowego w 1 litrze, z szybkością 1,333 l/godz, oraz roztwór wodny pirosiarczynu potasu zawierający 2,88 g pirosiarczynu w 1 litrze, z szybkością 1,100—1,250 l/godz. Temperaturę 50°C w środowisku reakcji

utrzymywano stałą za pomocą termostatu. Potencjał redoks w środowisku reakcji kontroluje się stale i reguluje przy pomocy zmiany szybkości wprowadzania roztworu pirosiarczynu tak, aby wynosił on 148 mV. Przez przelew w górnej części reaktora odprowadza się w sposób ciągły wodną zawiesinę kopolimeru. Lepkość istotna roztworu produktu kopolimeryzacji w dwumetyloformamidzie wynosi 1,85. Wydajność procesu polimeryzacji wynosi 87%. Szybkość polimeryzacji wynosi 0,174 kg kopolimeru z 1 litra.

Przykład II. Zmieniając tylko szybkość wprowadzania pirosiarczynu potasowego do środowiska reakcji w ten sposób, że stężenie pirosiarczynu w dostarczonym do reaktora roztworze wynosiło 5,76 g/l, a szybkość wprowadzania tego roztworu do reaktora wahała się w granicach 1,200—1,300 l/godz, przy potencjale redoks w środowisku reakcji wynoszącym 262 mV otrzymuje się kopolimer o $(\eta) = 1,65$, przy tej samej jak poprzednio szybkości reakcji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania polimeru lub kopolimeru akrylonitrylu metodą ciągłą, w reaktorze typu cysterny, w środowisku wodnym, przy inicjowaniu tego procesu układem redoks, znamieny tym, że ciągle kontroluje się potencjał układu redoks w środowisku reakcji i utrzymuje się jego stałą, wymaganą wielkość przez doprowadzanie do środowiska reakcji z należytą do tego celu prędkością, jedynie czynnika redukującego układu redoks, mierząc potencjał redoks środowiska reakcji w układzie $Ag/AgCl, KCl/Fe^{+2}, Fe^{+3}/Pt$ znanymi metodami, przy czym przy wytwarzaniu włóknotwórczych polimerów lub kopolimerów, wielkość potencjału układu redoks utrzymuje się w granicach 80—300 mV.

Instytut Włókien Sztucznych
i Syntetycznych

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło
rzecznik patentowy