

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

87261

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.11.73 (P. 166569)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1978

MKP D06m 11/04

Int. Cl.² D06M 11/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaszkiewicz, Barbara Pabin

Uprawniony z patentu: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wstępnej karbonizacji włókien poliakrylonitrylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wstępnej karbonizacji włókien poliakrylonitrylowych.

Karbonizacja włókien poliakrylonitrylowych powoduje zmiany ich budowy, która dzięki reakcji cyklizacji wolnych grup nitylowych prowadzi do otrzymania polimeru zbudowanego głównie ze skondensowanych pierścieni pirydynowych. Reakcja cyklizacji niezależnie od środowiska w jakim przebiega, jest procesem egzotermicznym, w związku z czym zachodzi konieczność kontrolowania tego procesu, zwłaszcza gdy musi być zachowana włóknista budowa karbonizowanego produktu. W przeciwnym wypadku reakcja ta może przebiegać gwałtownie, prowadząc do niepożądanego destrukcji wyjściowego produktu, a nawet jego przerwania czy zwęglenia.

Znane sposoby wstępnej karbonizacji włókien poliakrylonitrylowych, między innymi z patentów RFN nr 2 053 471 i 2 026 019, polegają na ogrzewaniu włókien w środowisku tlenowym. Niedogodnością tego sposobu jest długi czas ogrzewania włókien, dochodzący do 24 godzin.

Znane są także sposoby stabilizacji włókien poliakrylonitrylowych, na przykład z opisu patentowego USA nr 3 592 595 oraz opisu patentowego RFN nr 1 929 849, polegające na ogrzewaniu włókien poliakrylonitrylowych w roztworze kwasu Levisa, zwłaszcza w roztworze S_nCl_4 i Fe_2O_3 w temperaturze 150–220°C.

Sposób wstępnej karbonizacji włókien poliakrylonitrylowych według wynalazku polega na tym, że włókno poddaje się działaniu, w temperaturze pokojowej, bezwodnymi kompleksowymi roztworami trójfluorku boru, zwłaszcza $BF_3 \cdot O/C_2H_5/2$, $BF_3 \cdot CH_3OH$ i $BF_3 \cdot C_2H_5OH$, w którym trójfluorek boru tworzy połączenie kompleksowe w stosunku stechiometrycznym 1 : 1, przy czym jako rozpuszczalnik związków kompleksowych stosuje się bezwodny benzen i aceton. Czas działania roztworu trójfluorku boru na włókno wynosi 0,5–2,5 godziny w zależności od zawartości w nim związku kompleksowego. Następnie włókno suszy się, na przykład w suszarce próżniowej, w temperaturze 50–60°C i tak przygotowane włókno poddaje się właściwej karbonizacji, ogrzewając je stopniowo do temperatury 300°C z szybkością nie przekraczającą 20°C/minutę.

Zastosowanie bezwodnych kompleksowych roztworów trójfluorku boru powoduje łagodny przebieg procesu tworzenia się w polimerze poliakrylonitrylowym układu sprzężonych wiązań $-C=N-$, przy czym przemiana ta zachodzi w dużym przedziale temperatur. Ponadto zastosowanie trójfluorku boru do karbonizacji zapewnia prowadzenie kontroli procesu cyklizacji oraz powoduje usunięcie krytycznej egzotermii w czasie ogrzewania włókna, tym samym zapobiega gwałtownej fragmentaryzacji łańcucha polimeru.

Na podstawie badań termooanalitycznych procesu karbonizacji oraz na podstawie obserwacji wizualnej i badań w podczerwieni stwierdzono, że we włóknach karbonizowanych znanymi sposobami występuje wyraźne ostre pasmo egzotermiczne, zaś w sposobie według wynalazku pasmo to jest rozmyte i posiada zmniejszoną różnicową temperaturę procesu cyklizacji. Z punktu widzenia otrzymywania włókien węglowych, zachowanie się krzywych termogravimetrycznych jest również korzystniejsze w przypadku obecności we włóknie kompleksowych roztworów trójfluorku boru, gdyż gwałtowny ubytek masy włókna w momencie niekontrolowanego procesu cyklizacji ustępuje stopniowemu procesowi ubywania masy, co w konsekwencji sprzyja zachowaniu budowy włóknistej produktu karbonizowanego.

Obserwowanie barwy włókien w czasie procesu karbonizacji pozwoliło stwierdzić, że w obecności kompleksowych związków BF_3 szybciej następuje zmiana barwy włókien z białej na żółtą, brązową i dalej czarną aniżeli we włóknach karbonizowanych znanymi sposobami. Ponieważ zmiana barwy jest odbiciem postępującej reakcji cyklizacji i tworzenia się budowy usieciowanej polimeru, stwierdzono, że użyte związki trójfluorku boru ułatwiają powstawanie karbonizowanego włókna poliakrylonitrylowego.

Ponadto analiza w podczerwieni wykazała, że produkt karbonizowany sposobem według wynalazku zawiera w temperaturze 200 lub 250°C mniejszą pozostałość wolnych grup —C=N w paśmie 2240 cm^{-2} . Zamiast tej absorpcji pojawia się absorpcja przy częstotliwości 1600 cm^{-1} świadcząca o obecności układów sprzężonych wiązań —C=N— .

Niżej podane przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

W poniższych przykładach barwa włókna karbonizowanego została porównana z jasnożółtą barwą włókna karbonizowanego bez udziału kompleksowych związków trójfluorku boru, zaś temperatura różnicowa egzotermii została odniesiona do temperatury różnicowej włókna karbonizowanego bez udziału związków BF_3 , którą przyjęto za 100%.

Przykład I. Odpreparowane włókno poliakrylonitrylowe typu anilana w postaci włókien ciągłych zanurzono w temperaturze pokojowej w bezwodnym roztworze benzenowym kompleksu $\text{BF}_3 \cdot \text{O/C}_2\text{H}_5/$, który zawierał 6% wagowych kompleksu trójfluorku boru. Włókno przetrzymywano w roztworze w czasie 1,5 godziny. Następnie wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Tak przygotowane włókno poddano właściwej karbonizacji, czyli obróbce termicznej, podczas której temperatura wzrastała z szybkością 16°C/minutę od temperatury pokojowej do 250°C.

Barwa włókna karbonizowanego była ciemnożółta, zaś temperatura różnicowa egzotermii została zmniejszona o 64%.

Przykład II. Do wstępnej karbonizacji użyto włókno i roztwór analogicznie jak w przykładzie I. Włókno przetrzymywano w roztworze w czasie 2,5 godziny, po czym poddano je suszeniu i właściwej karbonizacji jak w przykładzie I. Barwa otrzymanego włókna była ciemnożółta, a zmniejszenie temperatury procesu egzotermicznego wynosiło 77%.

Przykład III. Odpreparowane włókno poliakrylonitrylowe, typu „anilana” w postaci przędzy zanurzono w temperaturze pokojowej w bezwodnym roztworze acetonowym związku kompleksowego $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, który zawierał 7% wagowych trójfluorku boru. Włókno przetrzymywano w roztworze w czasie 0,5 godziny, a następnie wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 55°C oraz poddano właściwej karbonizacji w temperaturze 250°C. Barwa otrzymanego włókna była ciemnobrązowa, zaś temperatura różnicowa egzotermii została zmniejszona o 73%.

Przykład IV. Włókno jak w przykładzie I zanurzono w temperaturze pokojowej w bezwodnym roztworze benzenowym związku kompleksowego $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, który zawierał 7% trójfluorku boru. Włókno przetrzymywano w roztworze w czasie 1,5 godziny, po czym wysuszono i poddano właściwej karbonizacji jak w przykładzie I. Barwa otrzymanego włókna była ciemnożółta, zaś temperatura różnicowa egzotermii została zmniejszona o 56%.

Przykład V. Do wstępnej karbonizacji użyto włókno i roztwór analogicznie jak w przykładzie IV. Włókno przetrzymywano w roztworze w czasie 2,5 godziny, po czym poddano je suszeniu i właściwej karbonizacji, w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymane włókno posiadało barwę brązową, przy czym temperatura różnicowa egzotermii została zmniejszona o 68%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wstępnej karbonizacji włókien poliakrylonitrylowych, z n a m i e n n y t y m, że włókno poddaje się działaniu, w temperaturze pokojowej, bezwodnych roztworów kompleksowych trójfluorku boru, zwłaszcza $\text{BF}_3 \cdot \text{O/C}_2\text{H}_5/2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ i $\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, w których trójfluorek boru tworzy połączenie kompleksowe

w stosunku stechiometrycznym 1 : 1, a jako rozpuszczalnik związków kompleksowych stosuje się bezwodny benzen i aceton, przy czym czas działania roztworu na włókno wynosi 0,5–2,5 godziny, następnie włókno suszy się, na przykład w suszarce próżniowej w temperaturze 50–60°C, po czym ogrzewa się stopniowo do temperatury 300°C z szybkością nie przekraczającą 20°C/minutę.