



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235001
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 06 02 80
(21) [PV 810-80]
(32) [31] [33] Právo přednosti od 08 02 79
(7900990) Nizozemsko

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 02 87

(51) Int. Cl.³
D 01 F 6/04
D 01 D 5/06
D 01 D 5/12
D 02 J 1/22

(72)
Autor vynálezu

SMITH PAUL ing., SITTARD, LEMSTRA PIETER JAN ing., BRUNSSUM,
PENNINGS ALBERTUS JOHANNES, NORG (Nizozemsko)

(73)
Majitel patentu

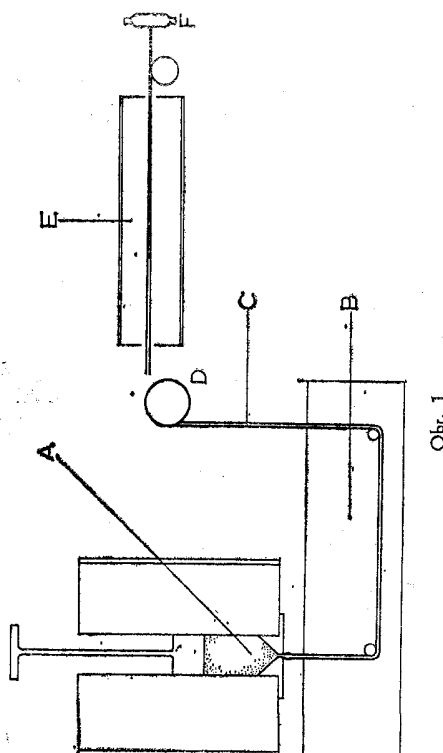
STAMICARBON B. V., GELEEN (Nizozemsko)

(54) Způsob výroby polyolefinových vláken s vysokou pevností v tahu
a vysokým modulem pružnosti v tahu

1

Způsob výroby polyolefinových vláken s vysokou pevností v tahu a vysokým modulem pružnosti v tahu zvlákněním roztoku polyolefinu s následným dloužením získaného vlákna, vyznačující se tím, že se roztok polyolefinu o koncentraci 1 až 5 % hmot. zvlákněje a vzniklé vlákno se ochladí pod minimální teplotní rozpuštění polyolefinu v použitém rozpouštědle bez podporování odpaření rozpouštědla za vzniku gelového vlákna, které se dlouží s alespoň částečným odpařováním rozpouštědla.

2



Vynález se týká způsobu výroby polyolefinových vláken o vysoké pevnosti v tahu a vysokým modulem pružnosti v tahu.

Vlákna se vyrábějí zvlákněním lineárních polymerů. Při pracovním postupu se polymer uvede do kapalného tvaru (tavenina, roztok) a zvláknuje se. Nahodile orientované řetězce molekul v takto získaném vlákně musí být pak ve vlákně podélně orientovány dlužením. I když také jiné látky mohou být zvláknovatelné, jsou makromolekuly ve tvaru řetězce důležitou podmínkou zvláknitelnosti. Postranní větve mají nepříznivý účinek na tvorbu vláken a na mechanické vlastnosti. Z toho důvodu je výroba vláken založena na použití polymerů, které jsou pokud možno lineární, i když omezený stupeň rozvětvení bude ve většině případů nevyhnutelný a tedy přípustný.

Dlužením vláken se makromolekuly řetězce orientují podélně a pevnost vláken vzrůstá. Avšak v mnoha případech zůstává pevnost daleko pod hodnotou, kterou by bylo lze teoreticky očekávat. Bylo již učiněno mnoho pokusů vyrobit vlákna, jejichž pevnost v tahu a modul pevnosti se přibližují více hodnotám, které jsou teoreticky možné. Tyto pokusy, jejichž přehled je podán v pojednání Juyna v *Plastica* **31** (1978) 262 až 270 a Bigga v *Polymer Eng. Sci.* **16** (1976) 725 až 734, neposkytly uspokojivé výsledky. V četných případech bylo možné dostatečně zlepšit modul pružnosti v tahu, avšak nikoliv pevnost v tahu, zatímco kromě toho je tvoření vláken tak pomalé, že hospodárná výroba je nemožná.

Bylo nyní zjištěno, že polyolefinová vlákna o vysoké pevnosti v tahu a vysokém modulem pružnosti v tahu mohou být vyrobena dlužením polyolefinického vlákna, které obsahuje značné množství rozpouštědla polymeru, a to při teplotě mezi teplotou, při níž obsahuje nabobtnaný polymer 10 % rozpouštědla („teplota bobtnání“) a mezi teplotou tání.

Předmětem vynálezu je tedy způsob vytváření polyolefinických vláken s vysokou pevností v tahu a vysokým modulem pružnosti v tahu zvlákněním roztoku polyolefinu s následným dlužením získaného vlákna, vyznačující se tím, že se roztok polyolefinu o koncentraci 1 až 5 hmotnostních % zvláknuje a vzniklé vlákno se ochladí pod minimální teplotu rozpouštění polyolefinu v použitém rozpouštědle bez podporování odpaření rozpouštědla za vzniku gelového vlákna, které se dluží s alespoň částečným odpařováním rozpouštědla.

U postupu zvaného zvláknování za sucha, což je obecně známý postup používaný v technickém měřítku, se roztok zvláknovatelného polymeru zvláknuje v šachtě, kterou se dmýchá vzduch, obvykle zahřátý pro odpaření celého množství nebo většiny rozpouštědla z vlákna. Teplota v šachtě je pod teplotou tání polymeru, takže polymer se srazí, když se rozpouštědlo odpaří; to zvýší

mechanickou pevnost vlákna, která je ještě velmi nízká na výstupu ze zvláknovacího otvoru. Pevnost se dále zvýší v následujícím dlužícím ději při teplotách pod bodem tání polymeru.

Podle vynálezu se odpařování rozpouštědla z vlákna těsně po zvláknění nepodporuje v průběhu chladicího období. Vlákno může být ochlazen pod teplotu rozpouštění a zejména pod teplotu bobtnání polymeru v rozpouštědle, a to jakýmkoliv vhodným způsobem, například vedením vlákna vodní lázní nebo šachtou, přičemž se šachtou nedmýchá žádný, nebo téměř žádný vzduch. Určité odpaření rozpouštědla z vlákna často nastává spontánně a nelze mu zabránit. To však vůbec nevadí, pokud odpařování není aktivně podporováno a množství rozpouštědla ve vlákně se nesníží na nízkou hodnotu, například na méně než 25 hmotnostních procent rozpouštědla ve vztahu k polymeru, s výhodou nikoliv na méně než na stejná hmotnostní množství rozpouštědla a polymeru. Je-li zapotřebí, lze odpařování rozpouštědla snížit nebo potlačit prováděním zvláknování v atmosféře obsahující páru rozpouštědla.

Při chlazení pod teplotu rozpouštění, zejména pod teplotu bobtnání polymeru v rozpouštědle, se polymer z roztoku vysráží a vytvoří se gel. Vlákno sestávající z tohoto polymerového gelu má dostatečnou mechanickou pevnost pro další zpracovávání, například za pomoci vedení, válců atd., jak se jich obvykle používá ve zvláknovacích technikách. Vlákno tohoto druhu se zahřeje na teplotu mezi bodem bobtnání vlákna v rozpouštědle a mezi bodem tání polymeru a dluží se při této teplotě. To lze provádět tím, že se vlákno vede do pásma obsahujícího plynné nebo kapalné prostředí udržované na žádané teplotě. Velmi vhodnou je trubková sušárna se vzduchem jako plynným prostředím, avšak je také možné použít kapalně lázně nebo jakéhokoliv jiného vhodného zařízení. S plynným prostředím lze snadněji manipulovat, a proto je mu třeba dát přednost. Když je vlákno dluženo, nastává odpaření rozpouštědla nebo — užije-li se kapalného prostředí — nastane rozpouštění rozpouštědla v kapalině. S výhodou se odpaření podporuje vhodnými opatřeními, například odstraněním páry rozpouštědla, například vedením proudu plynu nebo vzduchu kolem vlákna v dlužícím pásmu. Měla by se odpařit alespoň část rozpouštědla, avšak s výhodou se odpaří nejméně převážná část rozpouštědla, takže na konci dlužicího pásma je ve vlákně obsaženo nejvýše malé množství — například nejvýše několik málo procent, počítáno na bázi pevné látky — rozpouštědla. Vlákno případně získané musí být prosto rozpouštědla a je výhodné použít takových podmínek, že vlákno je prosto nebo prakticky prosto rozpouštědla již v dlužícím pásmu.

Proti očekávání se mohou způsobem podle vynálezu vyrobit vlákna, která jsou značně pevnější než vlákna ze stejného materiálu vyrobená jakýmkoliv z obvyklých známých postupů zvláknování za sucha, to znamená vlákna o značně vyšší pevnosti v tahu a modulu. Za pomoci postupů popsaných ve shora uvedených pojednáních od Juyna a Bigga bylo snad dosaženo vláken s vyšším modulem, avšak pevnost v tahu je stále nedostatečná. Kromě toho je produktivita těchto postupů nízká.

Způsob podle vynálezu se liší od postupů zvláknování za sucha v tom, že vlákno obsahující značné množství rozpouštědla zvláknovatelného materiálu se dluží při teplotě, při které zvláknovatelný materiál v rozpouštědle alespoň bobtná za současného odstraňování rozpouštědla, kdežto v obvykle používaných zvláknovacích postupech jsou dlužení vystavována vlákna prostá rozpouštědla.

Požadavek zvláknování za sucha záleží v tom, aby lineární polymer byl rozpustný ve vhodném rozpouštědle. Pro kterýkoliv rozpustný polymer je známa celá řada rozpouštědel. Odborník může z nich bez nesnázi vybrat vhodné rozpouštědlo, jehož teplota varu není tak vysoká, aby bylo odpaření rozpouštědla z vlákna dostatečné, a zase nikoliv tak nízká, aby se stalo příliš těkavým a zabránilo vytvoření vlákna v důsledku rychlého odpaření nebo muselo být použito pod tlakem, aby se tomu zabránilo.

Rozpuštění polymeru ve vhodném rozpouštědle zahrnuje bobtnání. Zatímco se rozpouštědlo absorbuje a objem vzrůstá, vytvoří se silně zbobtnalý gel, který však vzhledem k jeho konzistenci a stabilitě tvaru může být stále považován za jakýsi druh pevné látky. Obecně se předpokládá, že polymer je složen z uspořádaných (krystalických) a méně uspořádaných (amorfních) oblastí. Předpokládá se, že uspořádané oblasti působí jako zakotvovací body a tak propůjčují gelu stálost v tvaru. Vytvoření gelu a rozpuštění jsou závislé na čase. Daný polymer může být rozpuštěn v daném rozpouštědle pouze nad danou teplotou. Pod touto teplotou rozpuštění nastává pouze bobtnání a čím je teplota nižší, tím je bobtnání menší, až v určitém bodě je zanedbatelné. Bod bobtnání nebo teplota bobtnání se považuje za tu teplotu, při které nastává znatelné zvětšení objemu a znatelná absorpce rozpouštědla — 5 až 10 % hmotnosti polymeru. Pro jednoduchost je teplota bobtnání, nad níž se má provádět dlužení, ta teplota, při které je 10 % rozpouštědla absorbováno v bobtnajícím polymeru.

U postupů zvláknování za sucha, jak se jich obvykle používá, se z technických a hospodárných důvodů užívá většinou roztoků o koncentraci 5 až 30 hmotnostních procent. Takové roztoky jsou vhodné také pro způsob podle vynálezu, i když se bude obvykle používat roztoků o nižší koncentraci.

S výhodou se použije roztoků o koncentraci 1 až 5 hmotnostních procent. Někdy lze užít ještě nižších koncentrací, ačkoliv tyto koncentrace nemají žádné výhody a jsou nehospodárné.

Vhodné dlužicí poměry lze snadno určit pokusem. Pevnost v tahu a modulu vláken jsou uvnitř určitých mezí přibližně úměrné dlužicímu poměru. Podle toho, mají-li být vlákna pevnější, bude třeba zvolit vyšší dlužicí poměr.

Dlužicí poměr je nejméně 5, s výhodou nejméně 10, a zejména 20. Vysokých dlužicích poměrů 30 až 40 a ještě vyšších lze bez námitek užít, přičemž se obdrží vlákna, jejichž pevnost v tahu a modul jsou značně vyšší než u vláken vytvořených obvyklými postupy.

U postupů zvláknování za sucha, jak se jich obvykle používá, jsou průměry zvláknovacích otvorů ve zvláknovacích tryskách obvykle malé. Obecně jsou tyto průměry řádu 0,02 až 1,0 mm. Zejména užije-li se malých zvláknovacích otvorů ($\leq 0,2$ mm), jeví zvláknovací postup vysokou citlivost na přítomnost nečistot ve zvláknovacím roztoku, takže tento roztok musí být pečlivě zbaven nečistot a udržován bez pevných nečistot. Ve většině případů se na zvláknovací trysky umístí filtr. Vzdor tomu se ukazuje, že zvláknovací trysky musí být po krátké době čištěny a že při tom ještě často dochází k ucpání. U způsobu podle vynálezu lze užít větších zvláknovacích otvorů, více než 0,2 milimetru, například 0,5 až 2,0 mm nebo více, jelikož lze užít značně vyšších dlužicích poměrů a kromě toho se užívá obecně nižších koncentrací polymeru ve zvláknovaném roztoku.

Polyolefiny jako polyethylen, polypropylen, kopolymery ethylenu a propylenu a vyšší polyolefiny mohou být bez nesnázi rozpuštěny v uhlovodících, jako jsou nasycené, alifatické a cyklické, jakož i aromatické uhlovodíky nebo jejich směsi, například frakce minerálního oleje. Velmi vhodné jsou alifatické nebo cyklické uhlovodíky, jako nonan, dekan, undekan, dodekan, tetralin, dekalin atd., nebo frakce minerálních olejů s odpovídajícím rozsahem varu. Polyethylen nebo polypropylen se s výhodou rozpustí v dekalínu nebo dodekalínu. Způsob podle vynálezu je zvláště vhodný pro přípravu vláken z polyolefinů, s výhodou polyethylenů.

Vlákna podle vynálezu jsou použitelná pro mnoho účelů. Lze jich použít pro vyztužení celé řady materiálů, u kterých je známo vyztužování fibrilami nebo vlákny, například jako kordů do pneumatik a pro veškeré možné aplikace, kde je žádoucí nízká hmotnost v kombinaci s vysokou pevností. Ovšem rozsah možných aplikací není omezen na aplikace shora uvedené.

Vynález bude nyní vysvětlen na následujících příkladech, na které však není omezen.

Příklad 1

Polyethylen o vysoké molekulární hmotnosti, s $\bar{M}_w \cong 1,5 \times 10^6$ byl rozpuštěn v dekalínu při teplotě 145 °C pro vytvoření roztoku o koncentraci 2 hmotnostní procenta. Tento roztok byl zvlákňován zvlákňovací tryskou se zvlákňovacím otvorem o průměru 0,5 mm při 130 °C. Vlákno bylo vedeno do vodní lázně, kde bylo chlazeno. Ochlazené vlákno o tloušťce 0,7 mm, které mělo gelovitý vzhled a stále obsahovalo přibližně 98 procent rozpouštědla, bylo vedeno trubkovou pecí zahřátou na 120 °C a dlouženo za použití různých dloužicích poměrů. Tento postup je znázorněn schematicky na obr. 1.

Na obr. 1 je znázorněn roztok A polymeru, chladicí lázeň B, vlhké vlákno C, podávací váleček D, sušárna E a dloužicí váleček F.

Obr. 2 a 3 znázorňují pevnost v tahu a mo-

dul nanesené proti dloužicímu poměru. V obou těchto vyobrazeních jsou znázorněny hodnoty uvedené v další tabulce. V obr. 2 značí **a** pevnost v tahu vyjádřeno v GPa, a **b** dloužicí poměr. V obr. 3 značí **a** modul vyjádřený v GPa a **b** dloužicí poměr.

Znázorňuje tedy obr. 2 pevnost v tahu a obr. 3 modul nanesené proti dloužicímu poměru.

Lze dosáhnout modulu vyššího než 60 GPa a pevnosti v tahu téměř 3 GPa, kdežto modul polyethylenových vláken zhotovených obvyklým způsobem je 2 až 3 GPa a pevnost v tahu přibližně 0,1 GPa. Hodnoty modulu a pevnosti v tahu vláken vytvořených s různými dloužicími poměry, jak jsou nanesené v obr. 2 a 3, jsou sestaveny v tabulce 1.

Polyethylenová vlákna s pevností v tahu vyšší než 1,2 GPa mohou být snadno vyrobena způsobem podle vynálezu.

TABULKA 1

Pokus	Dloužicí poměr	Modul GPa	Pevnost v tahu GPa
1	1	2,4	0,09
2	3	5,4	0,27
3	7	17,0	0,73
4	8	17,6	0,81
5	11	23,9	1,32
6	12	37,5	1,65
7	13	40,9	1,72
8	15	41,0	1,72
9	17	43,1	2,11
10	25	69,0	2,90
11	32	90,2	3,02

Příklad 2

Postupem popsaným v příkladu 1 byl roztok o koncentraci 2 hmotnostní procenta směsi stejných dílů vysokomolekulárního polyethylenu s hodnotou $\bar{M}_w \cong 1,5 \times 10^6$ a vysokomolekulárního polypropylenu s $\bar{M}_w \cong 3,0 \times 10^6$ zvlákňován při teplotě 140 °C a dloužen při teplotě 130 °C za použití dloužicího poměru 20. Vlákna měla pevnost v tahu 1,5 GPa.

Příklad 3

Způsobem popsaným v příkladu 1 byl roztok 25 hmotnostních procent isotaktického polypropylenu s hodnotou $\bar{M}_w \cong 3,0 \times 10^6$ zvlákňován při 140 °C a dloužen při 130 °C za použití dloužicího poměru 20. Pevnost v tahu výsledných vláken byla 1 GPa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby polyolefinových vláken s vysokou pevností v tahu a vysokým modulem pružnosti v tahu zvlákněním roz-toku polyolefinu s následným dloužením získaného vlákna, vyznačující se tím, že se roz-tok polyolefinu o koncentraci 1 až 5 % hmot. zvlákněje a vzniklé vlákno se ochla-dí pod minimální teplotu rozpouštění poly-olefinu v použitém rozpouštědle bez podpo-rování odpaření rozpouštědla za vzniku ge-lového vlákna, které se dlouží s alespoň čas-tečným odpařováním rozpouštědla.

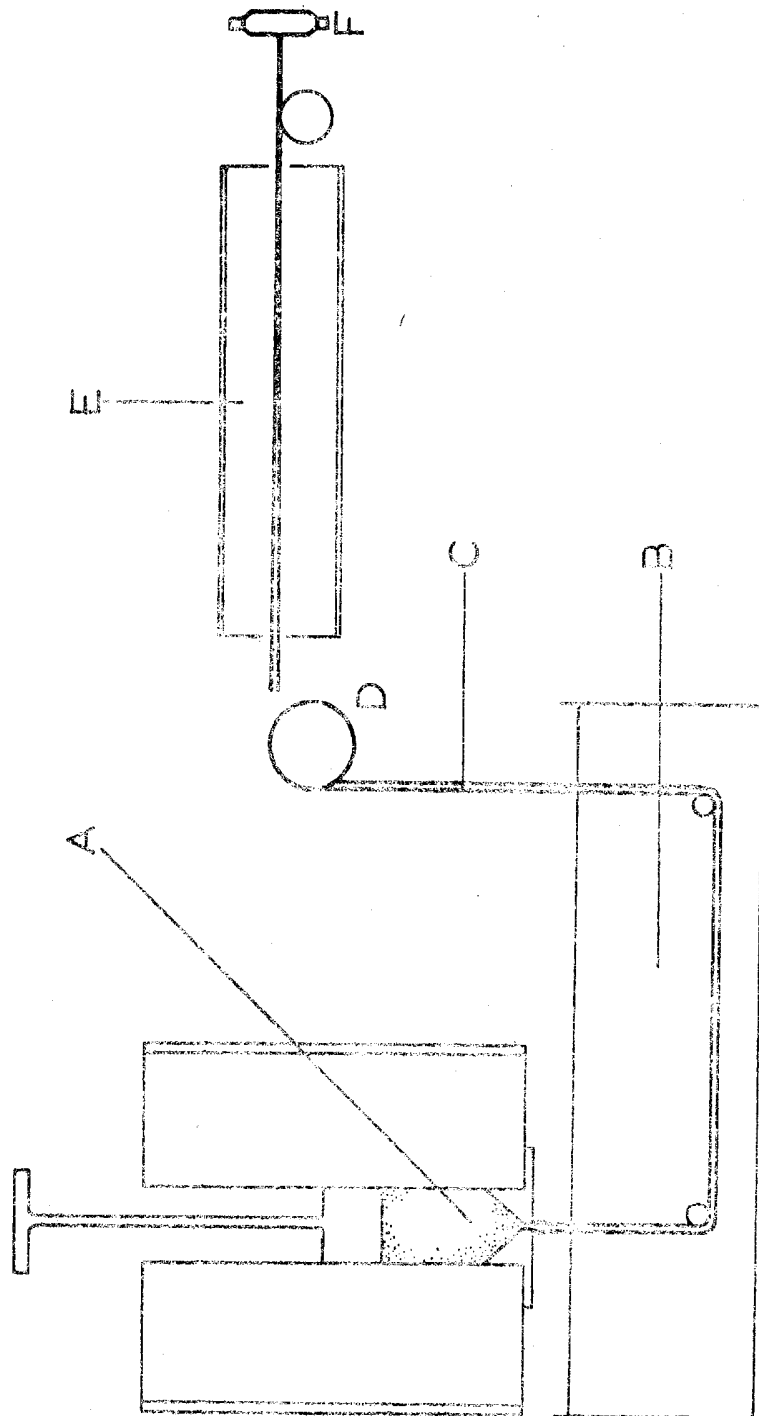
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že zvlákněné vlákno se ochladí pod tep-lotu, při které obsahuje nabobtnaný poly-mer 10 % rozpouštědla a pak se dlouží při teplotě mezi uvedenou teplotou a mezi tep-lotou tání.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se dlouží vlákno obsahující nejméně 100 hmotnostních procent rozpouštědla, vzta-ženo na polymer.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že dloužicí poměr je nejméně 10.

3 listy výkresů

235001



Obt. 1

