

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.03.1971 (P. 1⁴ 6699)

Pierwszeństwo: _____

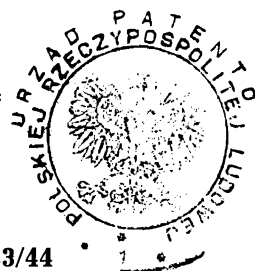
Zgłoszenie ogłoszono: 10.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1974

72078

Kl. 421,13/04

MKP G01n 33/44



CZYTELNIĄ

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Gabriel Włodarski, Aleksandra Ogorzałek, Maria Mirosławska, Eugeniusz Drzymulski, Wojciech Pietkiewicz

Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)

Sposób oznaczania jednorodności polimerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania jednorodności polimerów włóknotwórczych jak: poliamidów, kopoliamidów, poliestrów, poliakrylonitrylu i innych polimerów lub kopolimerów dających się przeprowadzić w stan roztworu.

Jednorodność polimerów włóknotwórczych jest podstawowym warunkiem dla prawidłowego przebiegu procesu formowania włókien, jak również dla uzyskania włókna o odpowiedniej jakości. Polimery niejednorodne zawierają cząstki różniące się od przeważającej masy polimeru np. cząstki usiecione, zasocjowane lub zanieczyszczenia mechaniczne. Niejednorodność polimerów, szczególnie kopolimerów może również wynikać z niejednorodności budowy chemicznej oraz z niejednorodności lepkości.

Znana metoda oznaczania makroniejednorodności poliamidów polega na tym, że określoną objętość 15—30%-owego roztworu poliamidu w trójkrezolu w temperaturze 30—100°C przetłacza się przez kapilarę o średnicy 0,2—0,6 mm z prędkością 0,1—0,3 ml na min. do wodnego roztworu metanolu lub etanolu. Ciężar właściwy wodnego roztworu metanolu oraz jego zdolność koagulacyjną są tak dobrane, aby wpływający do niego strumień roztworu polimeru ulegał stopniowemu pocienieniu na drodze co najmniej 15 cm, pozostając nadal w stanie ciekłym.

Zgrubienia strumyka roztworu polimeru wypływającego z kapilary zlicza się, a następnie znając objętość badanego roztworu przelicza się ilość zgru-

2

bień na 1 ml roztworu poliamidu, po czym ilość tę porównuje się z ilością zgrubień oznaczoną dla wzorcowego poliamidu.

Wymieniona metoda posiada tę wadę, że jest 5 metodą wizualną i w związku z tym obarczona jest dość dużym błędem.

Celem wynalazku jest uniknięcie tej niedogodności przez opracowanie automatycznej metody oznaczania jednorodności polimerów.

Sposób oznaczania jednorodności polimerów włóknotwórczych według wynalazku polega na tym, że 10 roztwór polimeru o stężeniu 0,5—15% w odpowiednio dobranych rozpuszczalnikach, wypływający pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze z kapilary o średnicy 0,2—0,6 mm wprowadza się do 15 ośrodka ciekłego powodującego rozkroplenie strumienia badanego roztworu polimeru. Gęstość ośrodka ciekłego oraz gęstość badanego roztworu polimeru są tak dobrane, żeby wpływający do ośrodka strumień uległ rozkropleniu w odległości co najmniej 4 cm od końca kapilary.

20 Odstęp czasu między opadającymi kroplami mierzy się w sekundach, a następnie oblicza się odchylenia odstępów czasowych od wartości mediany, obliczonej dla co najmniej 100 kropli, przy czym mediana jest to wartość środkowa, gdy dane liczbowe są uporządkowane według wielkości. Jest to 25 wartość, od której odchylenia dają najmniejszą sumę wartości bezwzględnych.

30 Jako rozpuszczalniki dla polikaproamidu i kopo-

likaproamidu stosuje się np. mieszaninę krezoli wrzącą w temperaturze 190–203°C, a dla poliestru np. mieszaninę fenolu i czterochloroetanu wziętych w stosunku wagowym 1:1. Przy oznaczaniu jednorodności poliakrylonitrylu stosuje się zwykle około 12%-owy roztwór poliakrylonitrylu w rodanku używany do przędzenia włókien, rozcieńczony ewentualnie rodankiem.

Jako ośrodek ciekły powodujący rozkroplenie strumyka stosuje się korzystnie olej parafinowy lub jego mieszaninę z benzenem, glicerynę lub jej mieszaninę z alkoholem metylowym lub etylowym, glikol etylenowy, mieszaninę n-heptanu z czterochlorkiem węgla itp.

Wartość odchyień odstępów czasowych od wartości mediany jest różna w zależności od miejsca pobrania próbki w procesie technologicznym, jak również dla każdej innej np. krajanki poliamidowej.

Oznaczanie jednorodności polimeru lub kopolimeru sposobem według wynalazku, przeprowadza się w znanym zestawie aparaturowym przedstawionym przykładowo na rysunku.

Rozwój polimeru wlewa się do szklanej rurki 1 zakończonej kapilarą 2. Rurka 1 umieszczona jest w płaszczu termostatującym 3. Koniec kapilary 2 zanurzony jest w ośrodku ciekłym znajdującym się w pojemniku 4 umieszczonym w płaszczu termostatującym 3'. Zarówno w płaszczu 3 jak i 3' cyrkuluje woda o temperaturze 5–100°C. Na płaszczu 3' pojemnika 4 zamocowany jest fotoelektryczny opornik 6 połączony z rejestratorem 7. Fotoelektryczny opornik 6 naświetlany jest umieszczoną po przeciwległej stronie płaszcza 3' żarówką 5.

Przepływające krople roztworu polimeru powodują powstawanie impulsów elektrycznych, które sterują rejestratorem 7. Działanie rejestratora 7 polega na dokonywaniu pomiarów czasu pomiędzy opadającymi kroplami, klasyfikowaniu ich wyników do odpowiednich przedziałów czasowych oraz rejestrowaniu pomiarów przez uruchomienie właściwych elektronicznych liczników impulsów, spośród 10 liczników reprezentujących poszczególne przedziały czasowe w wybranym zakresie rejestracji.

Przykład. Krajankę polikaproamidową po polimeryzacji ekstrahowano kilkakrotnie przez wytrząsanie z metanolem i suszono w eksykatorze próżniowym nad P_2O_5 przez okres 48 godzin. 8 g tak przygotowanej krajanki polikaproamidowej wprowadzono do kolby okrągłodennej z mieszadłem i chłodnicą zwrotną, dodając 92 g trójkrezolu i całość mieszało w temperaturze 70°C przez okres 5 godzin.

Następnie rurkę szklaną napełniono tak przygotowanym roztworem polikaproamidu w trójkrezolu, który wypływał pod wpływem własnego ciśnienia z kapilary i wpływał w postaci strumyka do oleju parafinowego zawartego w pojemniku gdzie ulegał rozkropleniu. Oznaczenie prowadzono w temperaturze 20°C.

Rozkład odstępów czasowych dla 200 kropli roztworu polikaproamidu ilustruje poniżej podana tabela, w której:

$\bar{x}$ — mediana lub średnia medialna

t_i — poszczególne odstępy czasowe

n_i — ilość odcinków czasowych w danym przedziale

N — łączna ilość kropli

t_i	n_i	$(\bar{x} - t_i)$	$(\bar{x} - t_i)^2$	$(\bar{x} - t_i)^2 \cdot n_i$	$\Sigma(\bar{x} - t_i)^2 n_i$
1	3	3,795	14,402025	43,206075	806,145
2	9	2,795	7,812025	70,308225	
3	33	1,795	3,222025	106,326825	
4	42	0,795	0,632025	26,545050	
5	44	0,205	0,042025	1,849100	
6	25	1,205	1,452025	36,300625	
7	15	2,205	4,862025	72,930375	
8	15	3,205	10,272025	154,080375	
9	9	4,205	17,682025	159,138225	
10	5	5,205	27,092025	135,460125	

806,145000

Odchylenie standardowe s od wartości mediany oblicza się według wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - t_i)^2 n_i}{N-1}} = \sqrt{\frac{(\bar{x} - t_1)^2 n_1 + \dots + (\bar{x} - t_{10})^2 n_{10}}{N-1}}$$

dla podanego przykładu

$$s = \sqrt{\frac{806,145}{199}} = \sqrt{4,0509798} = 2,0127$$

$s = 2,013$



Badana krajanka polikaproamidowa nadaje się do produkcji jedwabiu poliamidowego, ponieważ odchylenie standardowe $s = 2,013$ od wartości mediany mieści się w dopuszczalnym odchyleniu standardowym (stwierdzonym doświadczalnie) dla krajanki polikaproamidowej przeznaczonej do produkcji włókien poliamidowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania jednorodności polimerów włóknotwórczych jak poliamidów, kopoliamidów, poliestrów, poliakrylonitrylu i innych polimerów lub kopolimerów dających się przeprowadzić w stan roztworu, **znamienny tym**, że roztwór polimeru

o stężeniu 0,5—15% w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, wypływający pod stałym ciśnieniem i w stałej temperaturze z kapilary o średnicy 0,2 do 0,6 mm, wprowadza się do ośrodka ciekłego powodującego rozkroplenie strumienia roztworu polimeru, przy czym mierzy się odstępy czasu między opadającymi kroplami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ośrodek ciekły powodujący rozkroplenie strumienia roztworu polimeru stosuje się korzystnie olej parafinowy lub jego mieszaninę z benzenem, olej silikonowy lub jego mieszaninę z benzenem, glicerynę lub jej mieszaninę z alkoholem metylo-
wym lub etylowym, glikol etylenowy, mieszaninę n-heptanu z czterochlorkiem węgla itp.

