



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11, 743586

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 15.07.77 (21) 2503812/23-05

(23) Приоритет - (32) 16.07.76

(31) 7622031 (33) Франция

(51) М. Кл.²

D 01 F 2/00

Опубликовано 25.06.80. Бюллетень № 23

(53) УДК 547.458.
.8(088.8)

Дата опубликования описания 25.06.80

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Анри Родье
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Рон-Пуленк-Текстиль"
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ

1

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к производству нитей, волокон пленок, мембран на основе целлюлозы.

Известен способ получения формованных целлюлозных изделий, включающий приготовление 1-8%-ного раствора целлюлозы в смеси диметилсульфоксида (ДМСО) с параформальдегидом, последующее формование этого раствора в метанольную осадительную ванну с образованием волокнистых изделий [1].

Однако известным способом получают волокна с низкими физико-механическими свойствами. Кроме того, способ не может быть реализован в промышленности, так как не обеспечивает быстрой коагуляции формируемых изделий.

Целью изобретения является улучшение технологии процесса и свойств сформованных изделий.

Поставленная цель достигается тем, что для формования изделий используют 7-10%-ный раствор целлюлозы со степенью полимеризации (СП) 400-1500 в смеси ДМСО с параформальдегидом при отношении параформальдегида к целлюлозе 0,2-0,6, формование прово-

2

дят при 2-80 °С и в качестве осадительной ванны используют 30-50%-ный водный раствор ДМСО.

Способ осуществляют следующим образом. Целлюлозу, предварительно высушенную, растворяют при повышенной температуре, например при 90-130 °С, в смеси ДМСО и параформальдегида в таком количестве, чтобы отношение параформальдегид:целлюлоза составляло 1-2. Затем это соотношение снижают до 0,2-0,6 путем удаления избытка параформальдегида любым известным способом - удалением безводным газом, дистилляцией и др. В случае необходимости количество ДМСО доводят до первоначальной величины, полученный раствор формируют в осадительную ванну.

Температура осадительной ванны должна быть меньше 10 °С, предпочтительно 2 °С. Однако следует избегать охлаждения раствора для формования. Это достигается либо теплоизоляцией фильеры, либо нагреванием раствора, либо совместным использованием этих приемов.

При необходимости свежесформованные изделия могут быть промыты перед вытяжкой.

Вытяжка производится один или несколько раз на воздухе или в водной ванне, или последовательно на воздухе и в ванне.

Получают волокна с хорошими физико-механическими показателями.

П р и м е р 1. 90 г сульфатной целлюлозы для вискозы с СП 450 при 5,5%-ной влажности высушивают, затем добавляют в 1000 см³ ДМСО, содержащего 106 г 96%-ного параформальдегида во взвешенном состоянии (отношение параформальдегид/целлюлоза 1,2). Температуру смеси доводят до 130°C за 1 ч при медленном помешивании, затем выдерживают раствор при этой температуре в течение 3 ч при помешивании. В поляризующий микроскоп наблюдают полное растворение целлюлозы.

В полученный раствор при 120°C пробулькивают поток сухого азота для устранения части формальдегида и снижения отношения формальдегид/целлюлоза до 0,27. Потери ДМСО компенсируют.

Раствор формуют сквозь фильеру с 200 отверстиями диаметром 0,06 мм в осадительную ванну, представляющую собой 30%-ный водный раствор ДМСО при 2°C. Во время формования температуру поддерживают 80°C, чтобы избежать забивания фильеры.

Нити проходят 100 см в ванне, а затем их извлекают из нее с помощью механического средства, на котором нити делают несколько витков, далее промывают противотоком в воде при 2°C.

Нити подвергают двум последовательным вытяжкам в воздухе, соответственно на 44% и на 30%, причем окружающая скорость последней пары цилиндров составляет 25 м/мин, затем замасливаются перед намоткой на бобину и высушиванием.

Полученные нити имеют следующие характеристики:

Номер, дтекс	3
Удельная крепость в кондиционированном состоянии, г/текс	20,8
Удлинение в кондиционированном состоянии, %	13
Удельная крепость в мокром состоянии, г/текс	12
Удлинение в мокром состоянии, %	14

П р и м е р 2. Проводят растворение, как и в примере 1, но берут 80 г массы на 1000 см³ ДМСО и 94 г 96%-ного параформальдегида (отношение параформальдегид/целлюлоза 1,19). Часть формальдегида удаляется непрерывным прохождением в испарителе тонким слоем в вакууме вплоть до достижения отношения формальдегид/целлюлоза 0,42. 65

Вязкость полученного раствора составляет 600 пз при 20°C. Потери ДМСО компенсируют.

Раствор при 75°C формуют сквозь фильеру с 3000 отверстиями диаметром 0,055 мм в осадительную ванну, представляющую собой 40%-ный водный раствор ДМСО при 2°C.

10 После выхода из осадительной ванны нити промывают водой, содержащей 10 г/л аммиака, противотоком на выходных цилиндрах коагуляционной ванны.

15 Нити затем подвергают вытяжке на 39% на воздухе при комнатной температуре, затем на 23% в воде при 95°C.

Прошедшие вытяжку нити затем промывают в холодной воде, замасливают и высушивают. Они имеют следующие характеристики:

Номер, дтекс	3,1
Удельная крепость в кондиционированном состоянии, г/текс	19,5
Удлинение в кондиционированном состоянии, %	13,5
Удельная крепость в мокром состоянии, г/текс	11
Удлинение в мокром состоянии, %	15

35 **П р и м е р 3.** 80 г белевой бумажной массы С-СП 1050 при 6% влажности высушивают и вводят в 1000 см³ ДМСО, содержащего 94 г 96%-ного параформальдегида (отношение формальдегид/целлюлоза 1,20) и растворяют в условиях, приведенных в примере 1.

40 Часть формальдегида удаляют при пробулькивании сухого азота при 120°C, чтобы довести отношение формальдегид/целлюлоза до 0,30. Полученный раствор имеет вязкость 2100 пз при 20°C.

45 Раствор выдерживает при 80°C и формуют сквозь фильеру с 200 отверстиями диаметром 0,055 мм в осадительную ванну при 2°C, состоящую из 30%-ного водного раствора ДМСО.

50 После извлечения из ванны нити промывают в воде при 2°C, затем дважды вытягивают на воздухе, сначала на 42%, затем на 15%. Они выходят со скоростью 19 м/мин, затем их промывают в воде при 15°C, замасливают и высушивают на нагревательной плите при 250°C.

Нити имеют следующие характеристики:

Номер, дтекс	2,6
Удельная крепость в кондиционированном состоянии, г/текс	23
Удлинение в кондиционированном состоянии, %	15

Удельная крепость
в мокром состоянии,
г/текс

14

Удлинение в мокром
состоянии, %

17

Пример 4. Раствор целлюлозы с вязкостью 1100 пз при 20°C, полученный как в примере 1, выливают на стеклянную плиту и разравнивают с помощью ракля.

Целлюлозу осаждают с помощью коагуляционной ванны, представляющей собой 30%-ный водный раствор ДМСО при 8°C.

Получают прозрачную пленку, которую промывают в холодной воде для удаления растворителя, затем погружают в 2%-ный водный раствор глицерина на 15 мин и высушивают на плите при 50°C.

Получают пленку толщиной 0,090 мм, прозрачную, светлую, бесцветную, имеющую вид и характеристики, близкие к виду и характеристикам целлофана.

Пример 5. 240 г сульфатной массы для вискозы, высушенной при 110°C в течение 12 ч, добавляют к 2472 г ДМСО и к 288 г параформальдегида (отношение параформальдегид/целлюлоза составляет 1,2). Температуру смеси доводят в течение 1 ч до 130°C при медленном перемешивании, а затем в течение 3 ч поддерживают температуру на уровне 130°C.

Полученный раствор барботируют потоком сухого азота при 120°C с тем, чтобы восстановить отношение формальдегид/целлюлоза, равное 0,31. Полученный раствор имеет вязкость, равную 1300 пз при 20°C, а число нерастворенных частиц составляет около 150.

Затем раствор фильтруют через никелевую сетку с размером ячеек 50 мк при давлении 2 кг/см², после чего выдерживают при 75°C. Затем раствор пропускают через воронку (расстояние между краями сброса составляет 14/100 мм) в осадительную ванну с температурой 2°C, содержащую смесь ДМСО/вода в пропорциях 30/70.

После перегонки 13,5 см³ в этой ванне (время контакта 4 с) механически унесенный гель промывают в воде, имеющей комнатную температуру. Высушивают его на гладкой поверхности.

Получают прозрачную пленку толщиной 18 мк. Вид этой пленки и ее свойства аналогичны свойствам целлофана.

Потеря в ширине и в степени набухания геля менее, чем в случае получения вискозы.

Пример 6. 70 г целлюлозного линтера со степенью полимеризации 1500 и влажностью 6% вводят в 1000 см³

диметилсульфоксида с 100 см³ воды и оставляют на ночь при комнатной температуре. Перегоняют часть диметилсульфоксида для удаления из него воды и восстанавливают объем. Снижают температуру до 130°C, затем добавляют 94 г 96%-ного параформальдегида (соотношение формальдегид/целлюлоза 1,37) при перемешивании. В этот раствор барботируют сухой азот при 120°C, чтобы удалить часть формальдегида и снизить отношение формальдегида к целлюлозе до 0,57. Поддерживают температуру в течение 3 ч 30 мин при перемешивании. Полученный раствор имеет вязкость 3300 пз при 20°C, число нерастворившихся частиц 100 и индекс забивания 83.

Раствор выливают на стеклянную пластинку, как в примере 4, но при температуре осадительной ванны 3°C и получают чистую прозрачную и бесцветную пленку.

Пример 7. 240 г сульфатной целлюлозы со степенью полимеризации 450, высушенной при 110°C в течение 12 ч добавляют к 2472 г диметилсульфоксида, что соответствует концентрации 10%, и 288 г параформальдегида (соотношение параформальдегид/целлюлоза 1,2).

Температуру смеси доводят до 130°C в течение 1 ч при медленном перемешивании, затем поддерживают температуру 130°C в течение 3 ч.

В этот раствор производят барботирование сухого азота при 120°C, чтобы удалить часть формальдегида и снизить отношение формальдегида к целлюлозе до 0,57.

Растворение целлюлозы наблюдается в поляризованном микроскопе. Число нерастворившихся частиц 150. Вязкость раствора 1200 пз при 20°C.

Раствор выливают на стеклянную пластинку, как в примере 4, в осадительную ванну с содержанием ДМСО 50% и температурой 2°C и получают чистую, прозрачную и бесцветную пленку.

Предложенный способ позволяет получить быстро и экономично целлюлозные формованные изделия, аналогичные по свойствам вискозным.

Формула изобретения.

Способ получения формованных изделий формованием раствора целлюлозы в смеси диметилсульфоксида с параформальдегидом в осадительную ванну с последующей вытяжкой свежеформованного изделия, отличающийся тем, что, с целью улучшения технологии процесса и свойств изделий, используют 7-10%-ный раствор целлюлозы со степенью полимеризации 400-1500 при отношении параформальдеги-

да к целлюлозе 0,2-0,6, в качестве осадительной ванны используют 30-50%-ный водный раствор диметилсульфоксида, а формование в ванне проводят при 2-8°C.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе
1. Johnson D., Nicholson M.,
Haigh F. JPS. Technical Paper, 1975,
№ 5 (прототип).

Составитель Т.Мартинская
Редактор С.Кузнецова Техред О.Легеза Корректор В.Бутяга

Заказ 3511/53 Тираж 502 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент" г.Ужгород, ул.Проектная, 4