



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.08.75 (P. 182748)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 28.02.77

Opis patentowy opublikowano: 17.09.1979

Int. Cl.² D01F 11/04
D01F 6/92

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: E.I. du Pont de Nemours and Company,
Wilmington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania wyrobów, zwłaszcza włókien o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów, zwłaszcza włókien o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie, z aromatycznego lub cykloalifatycznego poliestru drogą obróbki cieplnej.

Znane jest zwiększanie wytrzymałości włókien z liniowych polimerów takich jak poliamidy i poliestry przez rozciąganie.

Sposób wytwarzania typowych, handlowych poliestrów odpowiednich do wytwarzania kordów opon opisał Riggert w Modern Textiles, str. 21—24, listopad 1971. Istotną cechą opisanego przez Riggerta sposobu jest potrzeba stosowania politereftalanu etylowego o dużym ciężarze cząsteczkowym i utrzymywania na niskim poziomie stopnia wstępnego zorientowania politereftalanu etylenowego zaraz po przedzeniu, aż do zakończenia zestalania i snucia. Tak więc, istotne jest poddanie włókna z politereftalanu etylenowego naprężeniom rozciągającym dopiero po zakończeniu tego etapu i rozciągnięciu zestalonego już włókna w celu zorientowania i zwiększenia jego wytrzymałości. Z tego względu, w przypadku konieczności otrzymania włókien z politereftalanu etylenowego o dużej wytrzymałości, politereftalan etylenowy o wysokim ciężarze cząsteczkowym przedzie się do ogrzewanej przestrzeni w celu opóźnienia procesu orientacji. Ponadto, gwoźli zapobieżenia degradacji w wysokich temperaturach, niezbędnych do obniżenia lepkości stopu i, tym samym, ułatwienia wy-

2

tlaczania, polimer ogrzewa się najpierw do niższej temperatury, po czym przetłacza się do otworów filiiery przez specjalny filtr, w którym następuje wzrost temperatury stopu (przemiana energii mechanicznej w ciepłą) do wartości pożądanej dla przepływu przez otworki filiiery i utworzenia włókienek.

Dotychczas jednak w praktyce nie wytwarzano przemysłowo włókien o wytrzymałości na rozciąganie znacznie większej niż 10 g/denier.

Stosunkowo niedawno pojawiły się w handlu, w ograniczonych ilościach, dużo mocniejsze włókna aryloamidowe. Chociaż te włókna są niezwykle mocne i użyteczne, to jednak wymagają przedzenia z roztworu. Nadal więc pożądane było uzyskanie mocnych włókien z polimerów syntetycznych, które można by było prząść ze stopu. Ważne jest zatem, aby temperatura topnienia polimeru wyjściowego nie była za wysoka, aby możliwe było przedzenie go ze stopu. Istotne jest także, aby temperatura płynięcia każdego włókienka była na tyle wysoka, żeby ich wytrzymałość nie zmniejszała się podczas dalszej obróbki i dlatego dla takich włókien pożądana byłaby temperatura płynięcia co najmniej 200°C, korzystnie co najmniej 250°C. Stosowany tu termin „temperatura płynięcia” zdefiniowano dokładnie w dalszej części opisu.

W równoległym polskim zgłoszeniu patentowym Nr P 182 749 opisano nowe poliestry o niezwykle interesujących i użytecznych własnościach, tworzą-

ce anizotropowe stopy, z których można prąść zorientowane włókna.

Istotną cechą struktury poliestrów stanowiących przedmiot tego zgłoszenia (P — 182 749) jest głównie pierścieniowa (aromatyczna lub cykloalifatyczna) budowa jednostek łańcuchów polimerycznych. Temperatura topnienia homopoliestrów o zupełnie niepodstawionych układach pierścieniowych jest z reguły za wysoka, aby były one przydatne, na przykład do przedzenia ze stopu. Należy przypuszczać, że w celu otrzymania użytecznego stopu anizotropowego należy wytworzyć związek o sztywnym łańcuchu zawierającym głównie pierścienie aromatyczne lub cykloalifatyczne, o temperaturze obniżonej, w sposób kontrolowany do pożądanego zakresu.

Stwierdzono, że można uzyskać polimer o pożądaną temperaturę topnienia nie tracąc sztywności takiego pierścieniowego poliestru, wymaganej dla otrzymania stopu anizotropowego, jeżeli następująco zmodyfikuje się pierścieniową strukturę poliestru: (1) w ograniczonym stopniu podstawia się pierścienie atomami chloru lub bromu, bądź też, korzystnie niższymi rodnikami alkilowymi i/lub (2) zastosuje się w ograniczonej ilości dodatek kopolimeryzujący, tzn. wystąpi więcej niż jeden rodnik R_1 i/lub korzystnie, więcej niż jeden rodnik R_2 i/lub (3) zwiększy się, w ograniczonym zakresie giętkość połączenia między pierścieniami, na przykład przez wprowadzenie wiązań eterowych i/lub łańcuchów alifatycznych o ograniczonej długości.

W przeciwieństwie do włókien przemysłowych, tzn. charakteryzujących się dużą wytrzymałością, przedzonych ze stopu poliestru, głównie politereftalanu etylenowego, kiedy to uzyskuje się materiał zawierający cząsteczki polimeru ułożone przypadkowo, tzn. nieorientowane, wymagający rozciągania w celu zorientowania cząsteczek poliestru, nowe poliestry można prąść ze stopu, otrzymując zorientowane włókna, pod warunkiem odpowiedniego wyciągania ich z otworków filiiery, na ogół takiego, aby współczynnik rozciągu wynosił 10.

Przypuszcza się, iż zdolność stopu do wytwarzania zorientowanych włókienek wynika z anizotropowego charakteru stopu, z którego przedzie się włókienka, a ponadto, że anizotropia stopu spowodowana jest zorientowaniem wydłużonych łańcuchów cząsteczek poliestru w lokalnych obszarach w stopie, orientowanych z kolei podczas wytłaczania. Cząsteczki pozostają zapewne zorientowane po opuszczeniu filiiery.

Sugerowano uprzednio, na przykład w pracy Rowlanda Hilla "Fibers from Synthetic Polymers", Elsevier Publishing Company, 1953, że chociaż teoretycznie, włókna z polimeru o wyższym ciężarze cząsteczkowym winny odznaczać się lepszą wytrzymałością na rozciąganie, to w praktyce własności włókien ze znanych poliestrów dążą do stałej wartości ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego. Nie jest jednak praktyczne wytwarzanie włókien z poliestrów o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym, ponieważ jak to wykazano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 216 187, duża jest wówczas lepkość stopu i trudne jest jego przetwórstwo ze względu na tendencję takich znanych poliestrów do

degradacji w wysokich temperaturach, niezbędnych do uzyskania stopu dającego się wytłaczać. W praktyce istnieje zatem optymalny ciężar cząsteczkowy, po przekroczeniu którego nie można otrzymać włókien poliestrowych o lepszej wytrzymałości na rozciąganie. Poprzednio nie można było znacznie zwiększyć wytrzymałości na rozciąganie zwiększając ciężar cząsteczkowy polimeru, na przykład politereftalanu etylenowego, już po przedzeniu ze stopu polimeru o odpowiedniej lepkości i ciężarze cząsteczkowym. Wprawdzie można było zwiększyć ciężar cząsteczkowy politereftalanu etylenowego już po wyprzedzeniu włókien, jednak nie następował znaczący wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Przypuszcza się, iż podczas ogrzewania łańcuchy cząsteczek politereftalanu etylenowego ulegały zaginaniu i następowało zmniejszenie stopnia zorientowania, jak to zauważył Wilson, Polymer, 15, 277—282, maj 1974.

W przeciwieństwie do powyższego, stosując poliestry będące przedmiotem równoległego zgłoszenia patentowego P — 182 749 można sposobem według wynalazku prąść nowe polimery z anizotropowego stopu o odpowiedniej lepkości i, po uzyskaniu włókien, zwiększyć ich wytrzymałość na rozciąganie przez ogrzewanie. Wzrostowi wytrzymałości na rozciąganie towarzyszy zwiększenie ciężaru cząsteczkowego i, często, wzrost stopnia zorientowania.

Należy przypuszczać, że w przypadku prawidłowej kombinacji giętkości i sztywności łańcucha polimeru, takiej, że polimer tworzy stop anizotropowy, ogrzewanie włókien przedzonych ze stopu prowadzi do wzrostu ciężaru cząsteczkowego i utrzymania lub zwiększenia stopnia zorientowania, zamiast zaginania łańcuchów polimeru, co ma miejsce w przypadku politereftalanu etylenowego. Ważne jest, aby temperatura płynięcia poliestru była dostatecznie wysoka w celu umożliwienia takiej obróbki cieplnej. Istotne jest ponadto wykonywanie tej obróbki wtedy, gdy możliwa jest jeszcze dalsza polimeryzacja, ponieważ zamykanie łańcuchów polimeru, na przykład przez utlenianie, wpływa ujemnie na skutki obróbki cieplnej. Korzystne jest poddanie włókna obróbce cieplnej w możliwie najwyższej temperaturze, tzn. jak najbliższej temperaturze płynięcia, a w praktyce około 20°C poniżej temperatury płynięcia. Jeżeli takiej obróbce poddać włókna z politereftalanu etylenowego, znacznie zmniejszyłaby się ich wytrzymałość na rozciąganie, jak to wykazał Wilson (ibid.).

W praktyce przemysłowej należy oczekiwać, że temperatury, w których prowadzić się będzie obróbkę cieplną korzystnych poliestrów wyjściowych będzie wyższa od temperatury topnienia politereftalanu etylenowego, na przykład będzie wynosić 280—320°C.

Mechanizm poprawiania własności nowych poliestrów podczas obróbki cieplnej różni się całkowicie od występującego podczas konwencjonalnej obróbki cieplnej znanych włókien przedzonych ze stopu, takich jak nylonowe lub uzyskiwane z politereftalanu etylenowego, a polegającego na usunięciu naprężeń z włókienek.

W rzeczywistości nieoczekiwane jest tak znaczne

polepszenie, wskutek obróbki cieplnej, pożądanych właściwości włókien przedzonych z takich anizotropowych stopów. Stwierdzono też, że syntetyczne polimery inne niż te nowe poliestry są również zdolne do tworzenia anizotropowych stopów, z których można prząść włókna, i odznaczają się tymi samymi cechami, a mianowicie, że można poprawić ich własności drogą obróbki cieplnej włókien po wytłoczeniu. Przypuszcza się, że jest to właściwość samego polimeru w postaci uformowanego przedmiotu, raczej nie wynikająca z faktu, że przedzenie prowadzono ze stopu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów, zwłaszcza włókien o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie z aromatycznego lub cykloalifatycznego poliestru drogą obróbki cieplnej, polegającej na tym, że zorientowaną przędzę włóknistą z optycznie anizotropowego stopu aromatycznego lub cykloalifatycznego poliestru o wytrzymałości co najmniej 1 g/den poddaje się obróbce cieplnej w atmosferze neutralnej w zasadzie w stanie bez napinania przy ciągłym odprowadzaniu uformowanych produktów w temperaturze poniżej temperatury płynięcia włókna do momentu wzrostu wytrzymałości włókna co najmniej o 50% do wartości większej niż 10 g/den.

Korzystne jest, aby temperatura płynięcia takich polimerów wynosiła ponad 200°C, a zwłaszcza ponad 250°C. Wartości te, mierzone opisanym dalej sposobem, dotyczą polimeru poddawanego obróbce cieplnej. Temperatura płynięcia traktowanych włókienek może być o około 50°C wyższa od temperatury płynięcia polimeru.

W celu uniknięcia nieporozumień należy podkreślić, że sposób według wynalazku różni się od przedstawionych w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3778410 i nr 3804905, w których opisano sposób wytwarzania finalnego kopoliestru drogą reakcji poliestru z acyloksyaromatycznym kwasem karboksylowym, kopoliestry wytwarzane z politereftalanu etylenowego i kwasu aryloksybenzoesowego, przedzenie stopów ze stopów takich kopoliestrów, rozciąganie i dalszą obróbkę znanymi sposobami. Z zamieszczonych w tych opisach przykładów I i II wynika niezbicie, iż odprężająca obróbka cieplna nie powoduje znacznego wzrostu wytrzymałości włókien na rozciąganie. Ponadto, choć można otrzymać anizotropowe stopy z takich kopoliestrów, jak na przykład zawierający 60% molowych reszt kwasu p-acetoksybenzoesowego i 40% molowych reszt politereftalanu etylenowego, jak to podano w cytowanym przykładzie I, lub kopolimerów o innych proporcjach, jak na przykład zawierające 87% molowych reszt kwasu p-acetoksybenzoesowego, i prząść z nich zorientowane włókienka, to jednak w przeciwieństwie do włókien opisanych dalej w przykładzie I, nie osiąga się znacznego wzrostu wytrzymałości na rozciąganie po poddaniu tych włókien obróbce cieplnej. Nie wiadomo, dlaczego znane włókna nie są odpowiednimi materiałami do obróbki cieplnej sposobem według wynalazku, lecz przypuszcza się, że jedną z przyczyn może być bardzo znaczna zawartość reszt politereftalanu etylenowego, w których występuje wiele wiązań etylenowych znajdu-

jących się w powtarzalnej jednostce o wzorze 1.

Należy zaznaczyć, że ta powtarzalna jednostka zawiera łańcuch składający się z 6 atomów, nie tworzących pierścienia i nie ma dominującego charakteru pierścieniowego. Można się więc spodziewać, iż jej giętkość będzie wystarczająca, aby występowało zaginanie łańcuchów, co jest typową cechą politereftalanu etylenowego, opisaną przez Wilsona (loc. cit.), w przeciwieństwie do powtarzalnych jednostek poliestrów opisanych w podanych dalej przykładach, takich jak jednostki o wzorach 2—5.

Trzeba podkreślić, że najdłuższy łańcuch znajdujący się w tych układach między pierścieniami, zawiera 4 atomy, w przypadku kopolimeru o wzorze 4, w którym nie każda jednostka ma to długie giętkie wiązanie. Polimery nadające się dobrze do obróbki cieplnej sposobem według wynalazku zawierają co najwyżej 4 niepierścieniowe atomy w łańcuchu. Oczywiście, niektóre rodniki nadają mniejszą giętkość niż inne i można oczekiwać, że maksymalna liczba atomów w łańcuchu zależy w dużym stopniu od kombinacji giętkości i sztywności łańcuchów w cząsteczce. Należy też stwierdzić, że powtarzalne jednostki złożone są głównie z układów pierścieniowych. Istotne jest również, że polimer stanowiący surowiec może dalej polimeryzować w temperaturach poniżej temperatury płynięcia. Wydaje się, że polimery otrzymywane w dwustopniowym procesie fragmentacji i narastania z politereftalanu etylenowego i acyloksyaromatycznego kwasu karboksylowego, nie są zdolne do dalszej polimeryzacji w takich warunkach.

Korzystne polimery, stanowiące surowiec otrzymuje się przez polikondensację fenoli dwuwodorotlenowych z aromatycznymi i/lub cykloalifatycznymi kwasami dwukarboksylowymi. Obróbka cieplna następuje przed zakończeniem łańcuchów, na przykład przez utlenienie. W razie potrzeby, jak to pokazano w przykładzie X, można poddawać kondensacji acyloksyaromatyczny kwas karboksylowy z fenolem lub fenolami dwuwodorotlenowymi oraz aromatycznym i/lub cykloalifatycznym kwasem lub kwasami karboksylowymi, otrzymując kopoliester, z którego formować można artykuły o podobnej zdolności do poprawiania wytrzymałości na rozciąganie podczas obróbki cieplnej. Należy również zaznaczyć, iż niezdolność znanych włókien do wzmacniania podczas obróbki cieplnej sposobem według wynalazku może wynikać z samego sposobu ich wytwarzania, jak na przykład z faktu, że otrzymuje się polimery zawierające powtarzalne jednostki politereftalanu etylenowego w łańcuchach, bądź też otrzymuje się polimery o łańcuchach zakończonych grupami hydroksylowymi połączonymi z rodnikami alifatycznymi.

Warunki obróbki cieplnej zależą od rodzaju polimeru poddawanego obróbce i poddano je przykładowo w odniesieniu do włókien poliestrowych przedzonych ze stopów anizotropowych. Dane te zawarte są w przykładach.

Na ogół obróbka cieplna przebiega szybciej jeżeli temperaturę podnosi się w pożądanym obszarze. Zwykle jednak, niepożądana jest na tyle wysoka temperatura, aby nastąpiło nadtapianie włókienek,

bowiem utrudnia to przewijanie przędzy. Może się to również zdarzyć w nieco niższych temperaturach, w których włókiénka mogą się sklejać. Włókna można poddawać obróbce cieplnej w takich temperaturach, jeżeli powlecze się je uprzednio cienką warstwąk obojętnej substancji, takiej jak drobno zmielony talk, grafit lub tlenek glinowy. Sposobem tym osiągnięto dobre wyniki w przykładach IVD i IVG.

Niezwykle istotne jest stałe przedmuchiwanie próbki azotem. Stwierdzono, że azot wypływający z pieca zawiera uboczne produkty polimeryzacji, takie jak kwas octowy przy stosowaniu dwuocianu 1,4-fenylenowego jako substratu. Przypuszcza się zatem, iż obróbka cieplna powoduje kontynuowanie polimeryzacji cząsteczek polimeru nie wpływając na kształt traktowanego artykułu, jako że utrzymuje się ją poniżej temperatury płynięcia.

Ważne jest usunięcie z polimeru ubocznych produktów polimeryzacji, a to w celu umożliwienia dalszej polimeryzacji podczas obróbki cieplnej. Zamiast azotu, w obróbce cieplnej można także stosować inne gazy obojętne lub w celu usunięcia produktów ubocznych można ogrzewać polimer pod zmniejszonym ciśnieniem. Dogodnym sposobem określania momentu, w którym należy przerwać obróbkę cieplną jest badanie zawartości dwutlenku węgla w gazie odlotowym. Długość włókieńk zasadniczo nie ulega zmianie podczas obróbki cieplnej, w przeciwieństwie do znanych poliestrów, które ogrzewane w podobnych warunkach poniżej temperatury płynięcia wykazują silną tendencję do kurczenia się.

Korzystnie jest poddawać włókna obróbce cieplnej zasadniczo w warunkach odprężenia, tzn. włókna nie powinny podlegać żadnym znacznym naprężeniom. W praktyce może być pożądana obróbka cieplna na szpuli, jak to opisano w niektórych przykładach, w których włókiénka utrzymywano naciągnięte pod niewielkim naprężeniem, pozwalając jednak na ekspansję lub kontrakcję podczas obróbki cieplnej, dzięki elastycznej powierzchni szpuli.

Stwierdzono, że włókna ulegają zerwaniu, jeżeli poddawane są obróbce pod znacznym naprężeniem, a w innych korzystnych warunkach, a mianowicie w stosunkowo wysokiej temperaturze poniżej temperatury płynięcia, na ogół o 20°C poniżej tej temperatury. Stwierdzono jednak, że praktyczna jest obróbka cieplna przy niewielkich naprężeniach, ograniczonych wytrzymałością włókieńk w warunkach takich, jak na przykład temperatura i/lub czas. Wprawdzie przędze można wzmacniać drogą obróbki cieplnej przy niewielkich naprężeniach, zazwyczaj znacznie niższych od 1 g/denier, nie osiąga się jednak znacznego polepszenia wytrzymałości na rozciąganie.

Włókiénka powinny być zorientowane przed poddaniem ich obróbce cieplnej, tzn. kąt orientacji promieni X winien być poniżej około 65°C. Na ogół korzystne jest poddawanie obróbce cieplnej włókień, których wytrzymałość na rozciąganie wynosi co najmniej 1 gpd.

Ważną cechą sposobu według wynalazku jest możliwość wykonywania takiej obróbki cieplnej

włókień poliestrowych przędzonych ze stopu, aby ich wytrzymałość na rozciąganie przekraczała 10 g/denier. Korzystne są właśnie te poliestry, a zwłaszcza takie, których włókna odznaczają się znacznie większą wytrzymałością na rozciąganie, na przykład co najmniej 15 g/denier lub co najmniej 20 g/denier.

Należy zaznaczyć, że wskutek obróbki cieplnej często wzrasta moduł, jak również wytrzymałość włókna na rozciąganie. Korzystne wyroby otrzymywane sposobem według wynalazku, to włókna posiadające po obróbce cieplnej moduł co najmniej 100 g/denier, a zwłaszcza włókna, których moduł wynosi co najmniej 300 g/denier, tzn. jest porównywalny z odpowiednimi wartościami szkła.

Sposób według wynalazku opisano dalej w przykładach, które dla uproszczenia i wygody przedstawiono w postaci tabelarycznej. Większość z polimerów poddawanych w tych przykładach obróbce cieplnej stanowią nowe poliestry opisane także w przykładach równoległego zgłoszenia (Schaeffen i inni), w których podano więcej szczegółów. Poniżej przedstawiono dodatkowe polimery poddawane obróbce cieplnej w następujących przykładach.

W przykładzie IF stosowano homopolimer otrzymany z podstawionego atomem chloru dwuocianu 1,4-fenylenu i kwasu etylenodwuoksydnu/2,6-dwumetylobenzoesowego-4/.

W przykładach VIIIB i VIIC stosowano kopoliestry zawierające reszty hydrochinonu, podstawionego jednym lub dwoma atomami chloru, i kwasu p-karboksyfenoksyoctowego (VIIIB) oraz kwasu metylenodwuoksy-4,4'-dwubenzoesowego (VIIC). Należy zaznaczyć, że w przykładzie VIIIB uzyskano dobre rezultaty dla poliestrów otrzymanych z kwasu dwukarboksylowego z jedną grupą karboksylową przyłączoną bezpośrednio do pierścienia aromatycznego, a drugą oddzieloną od pierścienia krótkim łańcuchem $-O-CH_2-$, co oznacza, że najdłuższym łańcuchem między pierścieniami w tym polimerze jest rodnik o wzorze $-O-CH_2-COO-$, w którym znaczny udział ma grupa estrowa.

W przykładzie IIID stosowano ester zawierający grupy pochodzące od p-merkaptofenolu, kwasu oksy-4,4'-dwubenzoesowego i kwasu tereftalowego.

W przykładzie X stosowano kopolimer zawierający 82% molowych rodników p-oksybenzoiłowych oraz 18% molowych rodników oksydwu-1,4-fenylenu/oksy/ i tereftaloilowych, stanowiący przykład kopoliestru otrzymanego na drodze reakcji acyloksy-aromatycznego kwasu karboksylowego z mieszaniną pochodnych fenoli dwuwodorotlenowych i wspomnianych wyżej aromatycznych i/lub cykloalifatycznych kwasów dwukarboksylowych.

Polimeryzację prowadzi się w konwencjonalnych warunkach stosowanych w takich przypadkach, a znaczenie sposobu według wynalazku polega na nieoczekiwanych własnościach materiałów formowanych, zwłaszcza zorientowanych włókień, które można otrzymać ze stopów takich polimerów. Stopy te charakteryzują się anizotropią, a ich temperatura topnienia znajduje się w obszarze stosowanym w praktyce przemysłowej. Konwencjonalne są także warunki przędzenia ze stopu wyjąwszy fakt, że we wszystkich przykładach zorientowane włók-

na przedzie się poddając rozciąganiu włókienka wylaniające się z filiiery, przy współczynniku rozciągu wynoszącym ponad 10. Dalej opisano sposoby testowania omawianych materiałów.

Grupy R_1 w związkach opisanych w przykładzie 1, zestawionym w tablicy 1, są pierścieniami 1,4-fenylenowymi podstawionymi atomem chloru (A i B), bromu (C) lub rodnikiem metylowym (D i E), a wprowadzane są do polimeru drogą reakcji dwu-octanu 1,4-fenylenu, podstawionego atomem chloru, bromu lub rodnikiem metylowym z równomolową ilością odpowiedniego kwasu dwukarboksylowego, stanowiącego źródło grupy R_2 . Reakcję prowadzi się konwencjonalnym sposobem, na przykład w reaktorze z bocznikiem, zaopatrzonym w króciec doprowadzający azot lub gaz obojętny, mikronasadkę, mieszadło i odbieralnik destylatu.

Przykładowo poniżej omówiono warunki polimeryzacji w przykładzie IA. Reaktor wraz z zawartością ogrzewa się najpierw, mieszając, w ciągu 1 godziny (60 minut), w temperaturze 283°C, w obecności bezwodnego octanu sodowego jako katalizatora, a po oddestylowaniu kwasu octowego, stanowiącego produkt uboczny całość utrzymuje się w ciągu 10 minut w temperaturze 283°C, pod ciśnieniem zmniejszonym do 0,2 mm Hg i w ciągu dalszych 25 minut, w temperaturze 305°C pod tym samym ciśnieniem, 0,2 mm Hg.

Następnie uzyskany stop anizotropowy chłodzi się i wyodrębnia się polimer, którego logarytmiczna liczba lepkościowa, oznaczona przy użyciu rozpuszczalnika 2 wynosi 3,4. Zazwyczaj reagenty miesza się mieszadłem mechanicznym, zwłaszcza w pierwszym etapie, ewentualnie przepuszczając azot albo gaz obojętny ewentualnie przy użyciu tworzącego się produktu ubocznego oddestylowującego z mieszaniny reakcyjnej, szczególnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Katalizator nie jest na ogół niezbędny i zastosowano go tylko w przykładzie VD (trójtlenek antymonu) oraz VIIID i XA (octan sodowy).

Pod nagłówkiem „polimeryzacja” w tabl. 1 poda-

no temperaturę (lub zakres temperatur) i czas(y) ogrzewania (jak na przykład w przykładzie IA, ogrzewanie w temperaturze 283°C w ciągu 60 minut) oraz ciśnienie (w mm Hg), jednak tylko wtedy, gdy różni się od atmosferycznego. Z reguły mierzono logarytmiczną liczbę lepkościową polimeru. Wyniki pomiarów dla włókna oznaczono symbolem F.

Sposób pomiaru i stosowany rozpuszczalnik omówiono w dalszej części opisu. Symbol „insol” oznacza, że nie można było oznaczyć logarytmicznej liczby lepkościowej, ponieważ polimer nie rozpuszczał się w zastosowanym rozpuszczalniku lub rozpuszczalnikach, co oczywiście nie wyklucza możliwości rozpuszczenia go w innych rozpuszczalnikach.

Włókna poddaje się obróbce cieplnej następującymi sposobami, oznaczonymi odpowiednimi literami.

(a) Pasma przędzy zawieszają się w piecu i przedmuchuje ciągłym strumieniem azotu. Piec i obróbkę ogrzewa się w cyklu temperaturowo-czasowym, podanym w tablicy 1.

(b) Przędzę nawija się na perforowaną szpulę pokrytą płatem izolacji ceramicznej w celu stworzenia miękkiej, termoodpornej powierzchni, poddającej się pod działaniem niewielkich naprężeń; całość umieszcza się w piecu i traktuje w sposób (a).

(c) Przędzę nawija się luźno na perforowany kosz metalowy, który umieszcza się w piecu i traktuje w sposób (a), lub na szklaną rurkę ogrzewaną w podanym cyklu temperaturowo-czasowym i przez włókna przepuszcza się ciągły strumień azotu.

Cykl temperaturowo-czasowy określono w tablicy 1. W przykładzie IA piec i próbkę ogrzewano w strumieniu azotu w ciągu 1 godziny w temperaturze 170°C, następnie w ciągu 1 godziny w temperaturze 230°C, w ciągu 2 godzin w temperaturze 260°C i wreszcie w ciągu 3/4 godziny w temperaturze 290°C. Zazwyczaj temperaturę zmieniano na tyle szybko, że piec i obróbka znajdowały się zasadniczo cały czas w temperaturze podanej w tablicy 1. W przypadku wolniejszych zmian tempera-

Tablica 1

Przykład I — Homopolimery o powtarzalnej jednostce o wzorze $/O-R_1-O-CO-R_2-CO-/$

Związek	R_1	R_2	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przędzenia °C
A	wzór 6	wzór 7	283/60; 283/10/0,2 305/25/0,2	3,4(2)	328	316—322
B	wzór 6	wzór 8	290—326/41; 326—339/19/∞ 1	0,51(2)	321	350
C	wzór 9	wzór 7	255/55; 283/30	2,8(1)	299	306
D	wzór 10	wzór 8	305/15; 305/15/0,8—1,2 265—279/10; 279—283/20 280—310/10; 310/22; 310/5/3	0,54(1)	346	322—328
E	wzór 10	wzór 11	283/30; 305/8; 305/40/ < 1	(F) 2,85(2)	powyżej 225	300
F	wzór 6	wzór 12	305—308/13; 295—298/59; 295—310/36/0,45—0,01 310—320/22/0,01	0,93(1)	284	290

Tablica 1 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi*—Y/F—OA° (arc°)	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi—Y/F—OA° (arc°)
A	4,7/2,1/174 — F — 11/18/	170/1; 230/1, 260/2; 290/0,75/a/	7,1/2/ — 11/2,8/249 — F — 11/18
B	3,5/5,2/121 — F — 16/20,2/	25 → 310/0,7; 310/4/b/	1,6/2/ — 16/3,3/321 — Y — 11/20,0/
C	2,7/2,2/150 — F — 12/20,6/	215/2; 255/1,5/a/	— — 6,8/6,9/111 — F — 14/14,7/
D	2,9/5,7/101 — F — 35/18,9/	283/0,5; 300/1; 310/0,7/b/	nierozp. — 9,9/4,5/169 — F — 20/19,2/ /1/
E	5/3,1/189 — F — 17/17,7/	300/4 — 5/b/	— — 12/4,7/248 — F
F	4,1/4,8/188 — F — 31/15,9/	150/0,5; 170/1; 220/1,25 250/2; 260/1,25/a/	— — 9,0/5,1/200 — F

*) T oznacza wytrzymałość na rozzerwanie (kg/cm²)

E „ wydłużenie (%)

M_i „ moduł początkowy

Tablica 2

Przykład II — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R₁ oznacza [rodnik o wzorze 6] _(1-y) i [rodnik o wzorze 8] _y, zaś R₂ oznacza rodnik o wzorze 13

Związek	Y	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
A	0,15	265/98; 265—274/32 274—330/15; 330/8/760— —1,0 330—335/30/0,9—1,0	1,16/4/	335	365—370
B	0,20	265/40; 278—280/30, 278—335/10; 335/30/02— —0,8	1,63/4/	333	365—375
C	0,25	265—280/115; 280—340/ /45, 330—340/20/0,9—1,0	1,3/4/	309	352
D	0,30	270—280/135; 280—320/ /25 320—324/15/1—1,5	1,2/4/	301	332—336
E	0,40	260—265/65; 275—280/77; 280—325/15; 325/34/0,7	1,0/4/	337	370—382

Tablica 2 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	2,6/0,8/405 — F — 13/17,7	300/1; 310/1; 320/1; 330/1/b/	— — 13/2,8/382 — Y — 11/17,7/
B	5,0/1,9/362 — F — 15/17,8/	295/1; 305/1; 315/1 325/1/b/	— — 14/3,4/337 — Y — 11/17,8/
C	5,0/2,4/275 — F — 30/18,0/	280/1; 290/1; 300/1; 310/1/b/	— — 17/4,6/279 — Y — 17/19,2/
D	3,8/2,3/275 — F — 24/18,6/	280/1; 290/1; 300/1, 310/1/b/	— — 20/5,3/246 — Y — 20/19,2/
E	3,0/2,8/151 — F — 45/19,4/	290/1; 300/1, 310/1; 320/1/b/	— — 13/5,4/190 — Y — 26/19,2/

Tablica 3

Przykład III — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza [rodnik o wzorze 10] $(1-y)$ i [rodnik o wzorze 8] y , zaś R_2 oznacza rodnik o wzorze 13

Związek	Y	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przędzenia °C
A	0,15	265—270/67; 270—280/43; 280—336/34; 325—338/26/0,5	1,4/4/	327	340—342
B	0,30	265—280/60; 280—320/75; 320/35/10—15	0,85/4/	307	328—340
C	0,40	265—280/90; 280/30; 280—315/15; 315/35/0,9	1,2/4/	307	360
D*)	0,30	265/35; 265—280/12; 280/20; 280—320/23; 320/20/0,6— —0,7	2,0/4/	326	325—330
E*)	0,30	235—275/15; 275/15; 275—280/60 280—60; 280—315/30; 315—320/35/4—2	1,3/4/	298	300—318

*) W związku IIID R_1 oznacza rodnik o wzorze 14, a w związku IIIE R_1 oznacza rodnik o wzorze 15

Tablica 3 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	3,5/1,4/261 — F — 14/19,2/	/1/ 280/1, 290/1, 300/1, 310/1, 315/0,5/b/ /2/ jak wyżej + 290/1, 300/1, 310/1, 320/1/b/ 280/1, 290/1, 300/1/b/	— /1/ 9,5/2,3/418 — Y — 12/19,3/ — /2/ 14/2,6/461 — Y — 12/19,5/ — 9,9/3,6/248 — Y — 22/19,3/
B	3,2/2,7/187 — F — 35/18,8/	290/1, 300/1, 310/1,25/b/ 280/1, 290/1, 300/1, 310/1/c/	— 9,8/5,8/146 — Y — 30/19,3/ próbki o rozmiarach 5 cali/127 mm/ — 12/2,1/553 — Y — 15/19,4/
C	3,3/5,7/94 — F — 48/19,3/	280/1, 290/1, 300/1, 310/1/c/	— 9,5/3,8/261 — Y — 17/19,1/
D	3,8/0,8/505 — F — 17/19,2/		
E	2,7/1,8/212 — Y — 34/18,1/		

tury zaznaczano to strzałką. Podany w przykładzie IB symbol (25 → 310/0,7) oznacza, iż temperaturę zmieniano wolniej. Podany w przykładzie VC symbol (150 do 160/1,5) oznacza, że temperaturę utrzymywano w tych granicach stale ją zwiększając, zaś podany w przykładzie VA symbol (235—265/1,5) oznacza, że temperaturę podnoszono stopniowo w ciągu początkowych 10—30 minut, zaś w pozostałym czasie próbkę utrzymywano w najwyższej temperaturze. Należy zaznaczyć, że czasami piec oziębiano, po czym ponownie ogrzewano, jak to miało miejsce w przykładzie IIIA.

Korzystne są niektóre poliestry o ogólnym wzorze $-O-R_1-O-CO-R_2-CO-$, w którym $-O-R_1-O-$ stanowi dwuwartościowy rodnik pochodzący od fenolu dwuwodorotlenowego, zaś $-CO-R_2-CO-$ stanowi dwuwartościowy rodnik pochodzący od dwu-

50 karboksylowego kwasu aromatycznego lub cykloalifatycznego. Do pierwszej grupy takich poliestrów zalicza się związki, w których co najmniej około 95% molowych rodników R_1 stanowią grupy chloro-1,4-fenylene, i co najmniej około 95% molowych rodników R_2 stanowią grupy trans-1,4-55 -cykloheksylene, jak na przykład poli(chloro-1,4-fenylene trans-cykloheksanokarboksylan-1,4).

W drugiej grupie znajdują się związki, w których R_2 pochodzi od eteru 4-hydroksyfenylenowego, zaś R_1 oznacza rodnik chloro- lub metylo-1,4-fenylene, lub mniej korzystnie bromo-1,4-fenylene, przy czym, na przykład, do 20% i do 60 100% molowych całkowitej ilości jednostek R_1 i R_2 jest zastąpiona innymi rodnikami. Do 20% molowych R_1 może być zastąpione grupą 1,4-fenylene, 65 dwuchloro-1,4-fenylene, 4,4'-dwufeny-

Tablica 4

Przykład IV — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza rodnik o wzorze 6, a R_2 oznacza [rodnik o wzorze] $(1-z)$ i [rodnik o wzorze 16] z

Związek	Z	z	Polimeryzacja °C/min/mm	winh	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
A	wzór 17	0,20	295—318/10; 317—321/85, 330—335/25; 332—335/33/0,2	nierozp. /2/	325	330—334
B	wzór 17	0,30	303—315/3; 315—320/61 315—325/60/0,1—0,5	nierozp. /2/	299	318
C	wzór 18	0,30	340/42; 340/7/1,7	nierozp. /2/	285	332
D	wzór 19	0,30	300/129; 330/39/25—380; 330/10/1,3—2,0	2,6/4/	302	325
E	wzór 8		275—300/38; 300/111; 300—325/21; 325/10; 325/18/633—1; 325/4/1	1,0/4/	289	328
F*)	wzór 19	0,30	280—300/42; 300—320/27, 320—330/36; 330/23/0,25	1,6/1B/	306	380—385
G*)	wzór 19	0,30	300/33; 315/63; 345/20/25—680; 345/35/0,8	2,8/4/	301	335
H*)	wzór 19	0,30	280—300/5; 300—310/55; 310—330/8; 330/14/ < 200 330—340/20/0,3	2,0/4/	292	336—338

*) W związku IVF R_1 oznacza rodnik o wzorze 20, w związku IVG R_1 oznacza rodnik o wzorze 10, a w związku IVH R oznacza rodnik o wzorze 21

lenową, oksy-1,4-dwufenylenową, tio-1,4-dwufenylenową lub 3,3',5,5'-czterometylo-4,4'-dwufenylenową i/lub do 20% molowych R_2 może być zastąpione grupą 1,4-fenylenową, 1,4-cykloheksylenową, 2,6-naftylenową, 4,4'-dwufenylenową, etyleno-
dwuoksyd-1,4-fenylenową/ lub, mniej korzystnie, 1,3-fenylenową, chloro- i/lub bromo-1,4-fenylenową. Do trzeciej grupy zalicza się związki, w których 20—80% molowych R_2 stanowi rodnik dwu/4-fenyleno-
oksy/etylenowy, a 80—20% molowych stanowi rodnik 1,4-fenylenowy, 1,4-cykloheksylenowy lub 4,4'-
dwufenylenowy, 20—100% molowych R_1 stanowi rodnik metylo- lub chloro-1,4-fenylenowy, a do 80% molowych stanowi rodnik 1,4-fenylenowy. W
czwartej grupie znajdują się kopolimery przedstawione w przykładach II i III, w których 85—60%,
korzystnie 70% molowych R_1 stanowi rodnik chloro- lub metylo-1,4-fenylenowy, 15—40% korzystnie
30% molowych R_1 pochodzi do eteru oksyd-1,4-fenylenowego/, zaś R_2 oznacza rodnik 1,4-fenyle-
nowy. W piątej grupie znajdują się związki, w których 20—80% molowych R_2 stanowi rodnik 1,4-
fenylenowy, 80—20% molowych R_2 stanowi rodnik 4,4'-dwufenylenowy i/lub 2,6-naftylenowy i/lub
1,4'-cykloheksylenowy i/lub oksyd-1,4-fenylenowy/, zaś R_1 oznacza rodnik chloro- lub metylo-1,4-

-fenylenowy, mniej korzystnie rodnik bromo-1,4-fenylenowy.

Oczywiście poza wieloma polimerami wymienionymi w przykładach, sposobem według wynalazku można obrabiać inne polimery nie będące kopoli-
estrami, np. tioloestry. Ze względów handlowych
45 preferować się będzie zapewne stosowanie stosunkowo prostych i/lub niekosztownych reagentów w
stosunkowo prostych kombinacjach. Należy jednak podkreślić, że wynalazek dotyczy odkrycia poli-
estrów o zupełnie nowych właściwościach i można
50 przewidywać, iż nie opisane tu dokładnie, szczególnie kombinacje będzie można poddać obróbce cieplnej w celu poprawienia ich właściwości.

Z poliestrów otrzymanych sposobem według wynalazku można wytwarzać następujące wyroby
55 inne niż włókna.

/A/ Z anizotropowego stopu poli(chloro-1,4-fenyleno-trans-cykloheksanodwukarboksyianu-1,4/ otrzymano mocną folię o kącie orientacji względem kra-
wędzi wynoszącym około 20°. Produkt ten uzyska-
60 no drogą wytlaczania stopu z wytłaczarki Sterlinga ze szczelną o rozmiarach 8 cm × 0,8 mm na
bęben, chłodzenia wodą i nawijania. Po obróbce
cieplnej w strumieniu azotu w temperaturze 170°C
65 /3 godziny/, 230°C /16 godzin/, 260°C /22 godziny/,

Tablica 4 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej Tinh — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	3,6/1,1/392 — F — 13/18,0/	30 → 280/2,3; 280/4/a/	— — 10/3,3/381 — F
B	7,7/2,5/433 — F — 19/18,8/	25 → 155/0,5/ 155—175/0,5 175/05; 175—220/1; 220/1, 220—270/05; 270—280/1,5; ziębieńie, 70—280/1/ 280/1/b/	nie- 18/5,6/423 — F rozp. /2/
C	3,9/0,8/518 — F — 18/18,3/	25—218/1; 218—246/1,3; 246—272/2; 75 → 294/0,5; 294/1,5/b/	— 9,5/2,3/472 — F
D	6,6/1,8/547 — Y — 21/17,7/	14 → 260/2; 260/0,75; 260 → 280/0,3; 280/1,5; 280 → 290/0,1; 290/13/b/	— 30,4/4,7/527 — Y — 18/22,
E	4,7/1,1/504 — Y — 11/20,4/	25 → 260/0,6; 260/1,4; 260 → 270/0,3; 270/0,7; 270 → 300/0,4; 300/1,6/b/	— 15/2,5/528 — Y — 9/20,4/
F	4,9/1,6/418 — F — 35/16,4/ próbki o rozmiarach 10 cali /254 mm/	25 → 300/0,7; 300—305/0,3; 305—315/0,8; 315—320/1; 320/1,3/c/	5,4/4/ 16/3,4/483 — F — 17/16,5/ próbki o rozmiarach 10 cali /254 mm/
G	5,5/1,6/430 — Y — 24/19,4/	295—300/4,5/c/	— 20/4,4/355 — Y — 22/19,3/
H	3,2/0,8/470 — F — 25/19,5/ próbki o rozmiarach 10 cali /254 mm/	235/1; 270/1,5; 280/4; 300/7,5/c/	— 12/3,9/366 — F

Tablica 5

Przykład V — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza [rodnik o wzorze 6] $[(1-y)]$ i [rodnik o wzorze 22] y zaś R_2 oznacza rodnik o wzorze 7

Związek	Y	y	Polimeryzacja °C/min/mm	Tinh	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
A	*) wzór 23	0,05	260—290/20; 290/30; 290—315/10/1,0; 315/30/0,8—1,0	2,3/1/	299	302
B	wzór 24	0,05	283/60; 283/10/0,2; 305/25/0,2	3,6/3/	312	310
C	wzór 25	0,05	283/18; 283/4/0,7; 305/20/0,3	1,2/2/	305	305
D	wzór 26	0,10	255/79; 283/180; 283/127/ ~ 1	2,4/1/	250	285

*) W związku VA Y obejmuje 20% molowych 2,3-dwuchloro-1,4-fenyleny i 80% molowych 2,5-dwuchloro-1,4-fenyleny

285°C /7 godzin/ i 260°C /64 godziny/ grubość folii wynosiła 0,04 mm, jej wytrzymałość na rozciąganie wynosiła 7700 kg/cm², wydłużenie wynosiło 3,5%, a moduł — 207000 kg/cm².

/B/ Z poliestrów otrzymanych sposobem według wynalazku wytłaczano pręty o dobrej sztywności, ocenianej na podstawie pomiarów modułu sprę-

żystości przy zginaniu /FM/ i dobrej odporności na obciążenia dynamiczne, ocenianej na podstawie pomiarów uderności według Izoda /nI/.

Na przykład FM prętów z poli(chloro-1,4-fenylene-cykloheksanodwukarboksylanu-1,4/ wynosi 41000 kg/cm², zaś nI wynosi 0,12 kg · cm/cm.

Pręty te można poddawać obróbce cieplnej, pod

Tablica 5 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	4,4/2,1/203 — F — 13/17,7/	25 → 230/1; 230—235/0,5; 235—265/1,5; 265—285/0,75; 285—305/0,75/b/	9,9/2/ — 20/3,3/403 — Y — 11/17,8/
B	6,3/2,4/236 — F — 11/17,7/	170/1; 230/1; 260/2 290/0,75/a/	— — 15/3,4/291 — F
C	3,6/2,3/159 — F — 12/17,8/	150 do 160/1,5; 200 do 220/1,5; 250/2; oziębiony do 150/0,5; ponownie ogrzany do temperatury 270—280/1/a/	— — 13/4,2/264 — F — 11/18,0/
D	3,3/2,3/192 — F — 1718,9/	202/1; 222/1; 255/2/b/	— — 7,2/4,0/148 — F

Tablica 6

Przykład VI — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza rodnik o wzorze 6, a R_2 oznacza [rodnik o wzorze 7]_(1-z) i [rodnik o wzorze 16]_z

Związek	Z	z	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
A	wzór 27	0,05	283/22; 305/15/1,5	2,1/2/	314	293
B	wzór 27	0,10	283/16; 305/20/0,2	1,8/1/	263	290

Tablica 6 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	4,3/2,4/187 — F — 14/21	140—150/0,3; 150→215/0,3; 215—220/1; 220—250/0,7; 250—270/2,3; oziębiony 50 → 300/0,3; 300/1,2/b/	— — 13/5,2/209 — F — 15/18/
B	3,2/2,5/171 — F — 17/18,0/	150 do 160/1,5; 200 do 220/1,5; 250/2; oziębiony do 150/0,5; ponownie ogrzany do 270—280/1/a/	— — 13/11/101 — F

warunkiem usuwania ubocznych produktów polimeryzacji, co w przypadku masywnych przedmiotów stanowi problem większy niż przy stosunkowo cienkich włóknach lub foliach. Można się spodziewać, że ogrzewanie wewnętrzne, na przykład dielektryczne, będzie w niektórych przypadkach

korzystne, ponieważ pozwala na uniknięcie polimeryzacji najpierw powierzchniowej, powodującej powstanie szczelnej warstwy hamującej lub utrudniającej usuwanie produktów ubocznych.

Obróbce cieplnej poddawano pręty z poli(chloro-1,4-fenylenotereftalanu/2,6-naftalanu/70/30/ uzysku-

Tablica 7

Przykład VII — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza [rodnik o wzorze 6] $(1-y)$ i rodnik o wzorze 8

Związek	Y	y	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przędzenia °C
A	wzór 8	0,10	270—282/75; 282/20/0,4 oziębiony, zmielony 275—280/30/0,4 ciało stałe	0,9/1/	316	350
B*)	wzór 23	0,06	265—275/37; 265/50; 265—267/75/0,1—1,4	0,60/1/	247	250
C*)	wzór 23	0,05	225—290/12; 290—303/9; 295—305/23; 295—307/60/0,15—0,35	nierozp. /2/	271	300

*) W związkach VIIB i C, Y oznacza mieszaninę izomerów dwuchloro-1,4-fenyleny, zaś R_2 oznacza rodnik o wzorze 28 w związku VIIB i rodnik o wzorze 29 w związku VIIC

Tablica 7 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przędzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	4,7/9,0/97 — F — 35/19,2/	300/1; 315/1; 325/1 330/1/b/	nie- — 14/11/102 — F — 11/17,4/ rozp. /1/
B	4,0/1,8/352 — F — 26/19,2/	150/0,5; 170/1, 220/1,25/b/	1,0/5/ — 16/3,2/442 — F — 10/23,0/
C	1,5/3,3/87 — F — 65/18,4/	25 — 220/2 220—250/3 250—270/2/b/	— — 5,2/10/71 — F

Tablica 8

Przykład VIII — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza [rodnik o wzorze 6] $(1-y)$, zaś R_2 oznacza [rodnik o wzorze 8] $(1-z)$ i rodnik o wzorze 16 z

Związek	Z	z	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przędzenia °C
A	wzór 13	0,20	293—317/72; 317—320/13/760—99; 319—320/6/99—52; 319/2/52—760	0,7/1B/	306	320
B	wzór 7	0,20	300/100; 300—320/7; 320/82; 320/36/52—198; 320/6/52	0,8/2/	305	320
C	wzór 19		300/95; 330/16/734—125	0,7/2/	304	312
D*)	wzór 13	0,30	255/30; 283/60; 283/5/0,75—0,9	0,9/6/	304	293

*) W związku VIID rodnik $[-O-R_1-O-]$ oznacza rodnik o wzorze 30 zamiast rodnika o wzorze 31

jąc około 250% wzrost udarności z karbem według Izoda.

Własności wyrobów otrzymanych sposobem według wynalazku mierzono niżej opisanymi sposobami. Anizotropia optyczna — TOT, test termooptyczny/.

Wiadomo dobrze, że przeświecające materiały op-

tycznie anizotropowe powodują polaryzację światła 60
wpadającego do układów optycznych zaopatrzo-
nych w skrzyżowane polaryzatory, podczas gdy
transmisja światła w materiale izotropowym w
tych samych warunkach teoretycznie winna być
równa zeru. Tę właściwość wykorzystano w teście
termooptycznym /TOT/ w celu identyfikowania ani- 65

Tablica 8 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	3,1/2,5/200 — Y — 14/20,1/	255/1,25; 270/3/b/	1,4/2/ — 10/4,5/185 — Y — 11/20,0/
B	2,5/3,1/148 — Y — 34/19/	250/1; oziębiono do 25; 260/1; oziębiono do 25; 270/1/b/	— — 15/5,9/142 — Y —
C	2,9/7,1/100 — F — 45/18,6/	160/0,75; 200/0,75; 240/1; 270/1/b/	2,4/2/ — 12/6,0/149 — Y — 17/17,2/
D	1,4/5,7/48 — Y — 55/19,2/	222/0,5; 255/0,5;	— — 5,3/4,5/106 — Y — 10/20,2/

Tablica 9

Przykład IX — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-CO-R_2-CO-]$, w którym R_1 oznacza [rodnik o wzorze 6] $_{(1-y)}$ i [rodnik o wzorze 21] $_y$ zaś R_2 oznacza [rodnik o wzorze 13] $_{(1-z)}$ i [rodnik o wzorze 16] $_z$

Związek	Y_y	Z_z	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Temperatura płynięcia °C	Temperatura przedzenia °C
A	wzór 13 (50)	wzór 17 (50)	290—318/10; 318—324/60; 318—324/60/0,1	nierozp. /2/	286	340
B	wzór 8 (10)	wzór 8 (10)	305/35; 305/30/1	nierozp. /2/	339	346
C	wzór 32 (5)	wzór 17 (30)	295—320/6; 315—320/60; 315—322/60/0,1—0,5	nierozp. /2/	229	318

Tablica 9 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	5,5/2,2/357 — F — 15/19,5/	/1/ 25 → 155/0,5; 155—175/1, 175—220/2; 220—274/1,5, 274—280/0,5/b/ /2/ jak wyżej + 70 → 280/1, 280/1/b/	/1/ — 9/3,2/352 — F /2/ — 11/3,7/398 — F
B	2,8/0,8/393 — F — 14/20,4/	280/1,5; 300/3/a/	— — 17/3,8/432 — F
C	7,7/2,5/433 — F — 19/18,8/	/1/ 25 → 155/0,5; 155—175/1, 175—220/2; 220—274/1,5; 274—280/0,5/b/ /2/ jak wyżej + 70 → 280/1, 280/1/b/	/1/ — 13/5,2/306 — F /2/ — 18/5,6/423 — F

Tablica 10

Przykład X — Kopoliestry o wzorze $[-O-R_1-O-]_{(1-x)} [-CO-R_2-CO-]_{(1-x)} [-O-fenylen-CO-]_x$

Związek	R ₁	R ₂	x	Polimeryzacja °C/min/mm	η_{inh}	Tempe- ratura płynięcia °C	Tempe- ratura przędzenia °C
A	wzór 8	wzór 13	0,82	25—305/15; 305/15, 320/10; 320/10/0,5—1	1,6/2/	316	330

Tablica 10 (ciąg dalszy)

Związek	Własności po przedzeniu T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/	Obróbka cieplna °C/godz.	Własności po obróbce cieplnej η_{inh} — T/E/Mi — Y/F — OA° /arc°/
A	2,5/2,2/149 — F — 26/19,9/	270/0,5; 300/0,5; 310/1; 320/2,5/b/	4,4/4/ — 9,1/6,9/75 — F — 26/19,5/

zotropii stopów poliestrów według wynalazku. Bada-
nia te wykonano za pomocą urządzenia zasadni-
czo podobnego do opisanego przez I. Kirshenbauma,
R. B. Issacsona i W. C. Feista w Polymer Letters,
2, 897—901/1974/, lecz zawierającego dostępne nam
części. Sposób ten opracowano szczególnie do ba-
dania poliestrów i może wymagać modyfikacji w
przypadku innych polimerów.

Test termooptyczny /TOT/ wymaga mikroskopu
polaryzacyjnego z odprężonymi szklami o dosta-
tecznie dużej ekstynkcji ze skrzyżowanymi /90°/
polaryzatorami, aby umożliwić opisaną niżej trans-
misję podstawową. W niniejszych badaniach stosowa-
no mikroskop Leitz Dialux-Pol, wyposażony w
polaryzatory Polaroid, okular dwuoczny i urzą-
dzenie grzejne. Na górze tulei mikroskopu przy-
twierdzony był fotodetektor. Mikroskop ten po-
większa 32 razy, wyposażony jest w obiektyw
o długiej ogniskowej i płytkę Red I, stosowaną
tylko w przypadku obserwacji wizualnych przy
skrzyżowanych polaryzatorach, umieszczoną pod
kątem 45° w stosunku do każdego polaryzatora.
Światło kieruje się od źródła, przez polaryzator,
próbkę znajdującą się na urządzeniu grzejnym
i analizator do fotodetektora lub okularu. Suwak
umożliwia przeniesienie obrazu z okularu do foto-
detektora.

Urządzenie grzejne pozwala na podgrzanie próbki
do temperatury 500°C. Zastosowano próżniowe
urządzenie grzejne „Unitron”, model MHS, pro-
dukcji Unitron Instruments Co., 66 Needham St.,
Newton Highlands, Massachusetts 02161. Sygnał
fotodetektora wzmacniano i rejestrowano na osi
Y rejestratora X—Y. Odpowiedź układu w stosun-
ku do natężenia światła winna być liniowa, z błędem
pomiaru w granicach ± 1 mm na karcie wy-
kresowej. Urządzenie grzejne zaopatrzone jest w 2
termoelementy. Jeden z nich podłączony jest do osi
X rejestratora X—Y w celu rejestrowania tempe-
ratury grzejnika, zaś drugi połączony jest z pro-
gramowym regulatorem temperatury. Mikroskop
ogniskuje się wizualnie /ze skrzyżowanymi polary-
zatorami/ przy użyciu próbki polimeru przygoto-

wanej i zainstalowanej w sposób opisany poniżej.
Próbkę usuwa się z drogi optycznej pozostawiając
na niej przesuwne wieczko.

Następnie z drogi optycznej usuwa się analiza-
tor Polaroid, przesuwa się wieczko tak, aby prze-
puścić obraz do fotodetektora i układ tak się regu-
luje, żeby cała skala odchyła /18 cm na stosowa-
nych kartach wykresowych/ na osi Y rejestratora
X—Y odpowiadała 36% sygnału fotometru. Wartość
transmisji podstawowej rejestruje się dla skrzyżo-
wanych /90°/ polaryzatorów, z przesuwным wiecz-
kiem, lecz bez próbki, na drodze optycznej. Trans-
misja podstawowa w zastosowanym układzie po-
winna być niezależna od temperatury i nie po-
winna przekraczać około 0,5 cm na karcie wykre-
sowej.

Próbkę o grubości 5 mikronów korzystnie jest
ściąć mikrotomem z nożem diamentowym ze stałego
skrawka czystego polimeru o dobrze połączonych
ziarnach, takiego jak przygotowano w przykładach
i umieścić w żywicy epoksydowej. Mniej korzystny
sposób, lecz szczególnie użyteczny w przypadku
materiałów o niskim ciężarze cząsteczkowym, roz-
padających się podczas mikrotomowania, polega na
ogrzewaniu na gorącej płycie próbki drobno zmie-
lonego polimeru znajdującego się na przesuwным
wieczku na suwaku mikroskopu. Temperaturę go-
rącej płyty, początkowo o około 10°C wyższej od
temperatury płynięcia polimeru, podnosi się aż do
osiągnięcia koalescencji do cienkiej warstewki
o grubości zasadniczo równoważnej grubości war-
stewki ścinanej mikrotomem, tzn. około 5 mikro-
nów.

Gładką próbkę prasuje się na płask między
dwoma przesuwnymi wieczkami. Następnie jedno
z nich się usuwa, a próbkę na pozostałym wieczku
umieszcza się na grzejniku szklą do dołu. Mierzy
się transmisję podstawową, po czym próbkę usta-
wia się w takiej pozycji, aby zasadniczo całe światło
wpadające do fotodetektora przechodziło przez
próbkę. Dla próbki znajdującej się między skrzy-
żowanymi /90°/ polaryzatorami mierzy się, w atmo-

sferze azotu, natężenie światła i temperaturę, zapisując je na rejestratorze X—Y.

Temperaturę podnosi się od 25 do 450°C z szybkością około 14°C/min. Temperaturę próbki wyznacza się na podstawie zarejestrowanej temperatury, przy użyciu odpowiedniej krzywej kalibracji.

W dalszej części opisu omówiono zastosowanie testu TOT w odniesieniu do załączonego rysunku, na którym pokazano wykresy zależności natężenia światła od temperatury dla politereftalanu etylenowego, tworzącego stop izotropowy /krzywa A/ i poliestru otrzymanego sposobem według wynalazku, zn. poli(chloro-1,4-fenyleno-trans-cykloheksanodwukarboksylanu-1,4/, tworzącego stop anizotropowy /krzywa B/.

Na rysunku T_p oznacza transmisję podstawową, a T_A i T_B oznaczają odpowiednio temperatury płynięcia polimeru tworzącego stop izotropowy (A) i polimeru tworzącego stop anizotropowy (B).

Dla stopów izotropowych /próbka winna być zupełnie stopiona/ umieszczonych między skrzyżowanymi /90°/ polaryzatorami natężenie światła przepuszczanego przez analizator jest zasadniczo równe transmisji podstawowej, mierzonej tylko z wieczkiem, bez próbki w polu widzenia ze skrzyżowanymi /90°/ polaryzatorami. Gdy powstaje stop, natężenie przechodzącego światła równe jest /1/ zasadniczo transmisji podstawowej lub /2/ zmniejsza się do takiej wartości co wartości większej, jak na krzywej A na rysunku, ilustrującej natężenie światła dla politereftalanu etylenowego, tworzącego stop izotropowy.

Polimery, które można poddać obróbce cieplnej sposobem według wynalazku, tworzą stopy anizotropowe, jeżeli próbkę umieszczoną między skrzyżowanymi /90°/ polaryzatorami ogrzeje się powyżej temperatury płynięcia. Natężenie przechodzącego wówczas światła, zarejestrowane na karcie wykresowej o wysokości co najmniej dwukrotnie większej od wysokości wykresu dla transmisji podstawowej, jest co najmniej o 0,5 cm większe niż dla transmisji podstawowej. Po utworzeniu stopu wartość /wysokość/ śladu przechodzącego światła /1/ jest co najmniej o 0,5 cm większa niż dla transmisji podstawowej i co najmniej dwukrotnie większa niż dla transmisji podstawowej lub /2/ rośnie co najmniej do tej wartości. Krzywa B na rysunku jest krzywą drugiego typu i jest charakterystyczna dla układów tworzących anizotropowe stopy według wynalazku.

Poliestry otrzymane sposobem według wynalazku często wykazują anizotropię optyczną w całym badanym obszarze temperatur, tzn. od temperatury płynięcia do temperatury rozkładu polimeru lub maksymalnej temperatury testu, tzn. 450°C. W przypadku niektórych polimerów część stopu może stać się izotropowa, gdy zaczyna się jego rozkład termiczny. Dla jeszcze innych polimerów charakter stopu może się całkowicie zmieniać ze wzrostem temperatury od anizotropowego do izotropowego.

Wzrost /logarytmiczna liczba lepkościowa/ określa się sposobem podanym w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3827998, przy użyciu poniższych

układów rozpuszczalnikowych, których składy podano w procentach objętościowych:

- /1/ kwas trójfluorooctowy 60% i chlorek metylenu 40%;
- 5 /1B/ kwas trójfluorooctowy 30% i chlorek metylenu 70%;
- /2/ wodzian 1,3-dwuchloro-1,1,3,3-czterofluoroacetonu;
- /3/ rozpuszczalnik /2/ 50% i czterochloroetylen 50%;
- 10 /4/ p-chlorofenol
- /5/ kwas trójfluorooctowy 15% chlorek metylenu 35% rozpuszczalnik /2/ 25% i czterochloroetylen 25%

- /6/ rozpuszczalnik /5/ 50% rozpuszczalnik /4/ 50%
- 15 Zakres odpowiednich logarytmicznych liczb lepkościowych zależy bardzo od giętkości cząsteczki polimeru, a ponadto logarytmiczne liczby lepkościowe wyznaczano tylko dla polimerów rozpuszczalnych. Polimery o logarytmicznej liczbie lepkościowej do 0,3 mogą być użyteczne jako powłoki. Warunkiem łatwego przetworstwa polimerów rozpuszczalnych jest, aby logarytmiczna liczba lepkościowa była mniejsza niż 4,0. Jak dobrze wiadomo, stopy o zbyt dużej lepkości trudno przetwarzać, na przykład prząść z nich włókna. Nierozpuszczalne włókna, płynące w temperaturze mieszczącej się w podanym zakresie, mogą być użyteczne jako produkty handlowe.

Temperatura płynięcia jest to temperatura, w której polimer płynie. Ze wzrostem lepkości stopu przejawia się to w ostrych krawędziach cienkiego skrawka polimeru lub ścianki włókna o przekroju kołowym. Temperaturę płynięcia określa się drogą wizualnej obserwacji próbki znajdującej się na przesuwym wieczku umieszczonym między skrzyżowanymi /90°/ polaryzatorami na grzejniku, tzn. w zestawie przedstawionym w opisie testu TOT.

Odpowiednia szybkość ogrzewania wynosi zazwyczaj 14°C/min, ale w niektórych przypadkach, kiedy następuje szybsza polimeryzacja, próbkę ogrzewa się szybciej, z szybkością około 50°C/min.

Temperatura płynięcia każdej próbki zależy od jej historii. Na przykład, temperatura płynięcia uformowanych wyrobów różni się czasami od temperatury płynięcia polimeru, z którego wyprodukowano te artykuły. Skokowe podgrzewanie powoduje zazwyczaj wzrost temperatury płynięcia i umożliwia stopniowe zwiększanie temperatury powyżej początkowej temperatury płynięcia podczas obróbki cieplnej, jak to pokazano w niektórych przykładach.

Lepiej przetwarzalne są poliestry płynące w temperaturach znacznie niższych od temperatury gwałtownego rozkładu. W przeciwnym przypadku nadanie pożądanego kształtu wymagałoby stosowania zmiekczaczy, rozpuszczalników i innych zabiegów. Czasami korzystne może być przetwarzanie niektórych polimerów o temperaturze płynięcia na przykład do 450°C, jednak korzystne są polimery o temperaturze płynięcia poniżej 400°C, na przykład 200—370°C, a zwłaszcza 250—350°C.

Współczynnik rozciągu oznacza stosunek prędkości wytłaczanej przędzy (mierzonej przy nawijaniu) do prędkości przepływu stopu przez filierę, obliczanej jako objętość stopu wytłaczanego w cią-

gu minuty, dzieloną przez powierzchnię przekroju poprzecznego 1 otworka pomnożoną przez liczbę otworków.

Własności włókien podawano dla włókien świeżo przędzionych, jak również poddanych obróbce cieplnej. Wytrzymałość na rozciąganie mierzono sposobem podanym w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3827998, a symbolami „Y” lub „F” oznaczono, czy własności dotyczą wielowłóknowej przędzy /Y/, czy włókienek /F/. $OA^\circ/\text{arc}^\circ$ dotyczy kąta orientacji, a $/2\text{-specific arc/}$ — jak w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3671542. Własności te mierzono sposobem /2/ podanym w tym opisie.

Zastrzeżenia patentowe

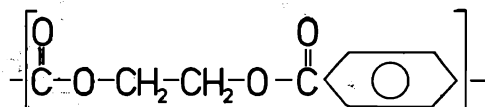
1. Sposób wytwarzania wyrobów, zwłaszcza włókien o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie z aromatycznego lub cykloalifatycznego poliestru drogą obróbki cieplnej, **znamienny tym**, że zorien-

towaną przędzę włóknistą z optycznie anizotropowego stopu aromatycznego lub cykloalifatycznego poliestru o wytrzymałości co najmniej 1 g/den poddaje się obróbce cieplnej w atmosferze neutralnej korzystnie w stanie bez napinania, przy ciągłym odprowadzaniu uformowanych produktów w temperaturze poniżej temperatury płynięcia włókna do momentu wzrostu wytrzymałości włókna co najmniej o 50% do wartości większej niż 10 g/den.

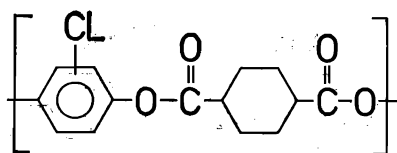
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbkę cieplną prowadzi się w temperaturze nie więcej niż o 20°C niższej od temperatury płynięcia włókna.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że podczas obróbki cieplnej temperaturę podnosi się w sposób ciągły w miarę wzrostu temperatury płynięcia ukształtowanego włókna.

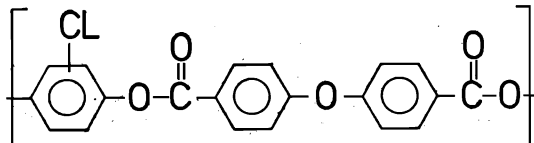
4. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że do obróbki cieplnej stosuje się włókno, którego temperatura płynięcia przed obróbką cieplną wynosi co najmniej 200°C .



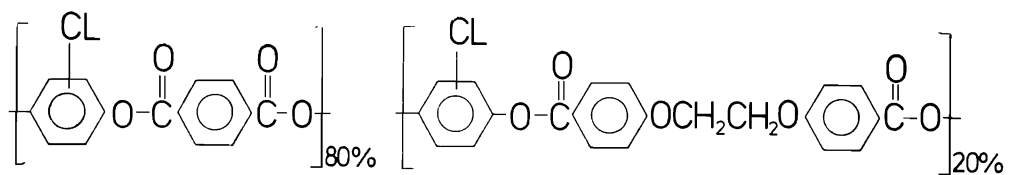
Wzór 1



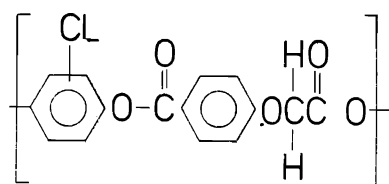
Wzór 2



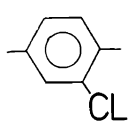
Wzór 3



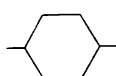
Wzór 4



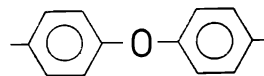
Wzór 5



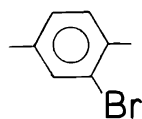
Wzór 6



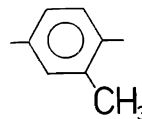
Wzór 7



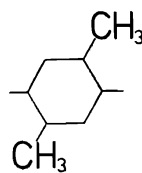
Wzór 8



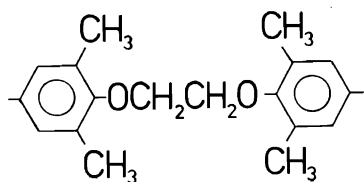
Wzór 9



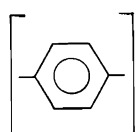
Wzór 10



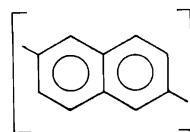
Wzór 11



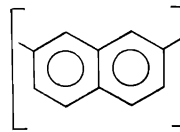
Wzór 12



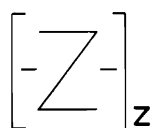
Wzór 13



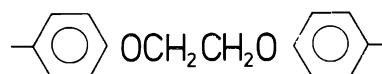
Wzór 14



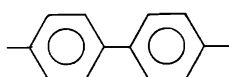
Wzór 15



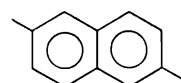
Wzór 16



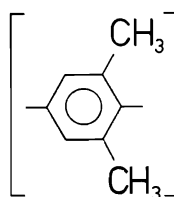
Wzór 17



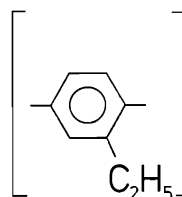
Wzór 18



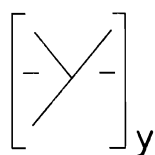
Wzór 19



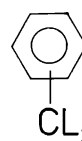
Wzór 20



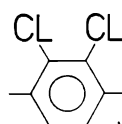
Wzór 21



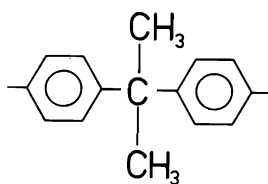
Wzór 22



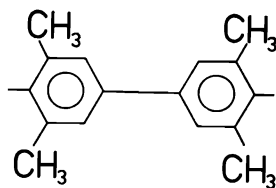
Wzór 23



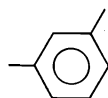
Wzór 24



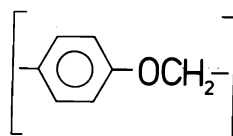
Wzór 25



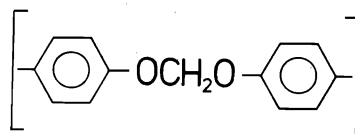
Wzór 26



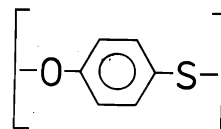
Wzór 27



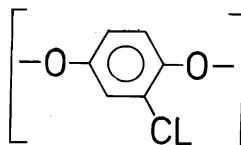
Wzór 28



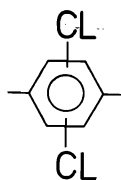
Wzór 29



Wzór 30



Wzór 31



Wzór 32

