



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **215 591 A1**

3(51) D 01 D 5/12

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP D 01 D / 251 045 7	(22)	19.05.83	(44)	14.11.84
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71)	VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“, 1832 Premnitz, Friedrich-Engels-Straße 1, DD
(72)	Hartig, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Schöning, Klaus-Jürgen, Dipl.-Ing.; Wolf, Klaus-Friedrich, Dr. Dipl.-Chem.; Peter, Eberhard, Dipl.-Chem.; Tretner, Walter; Ulbricht, Armin; Glatz, Manfred, Dipl.-Chem.; Radigk, Rudolf, DD

---

**(54) Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Filamenten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Filamenten, die als Ausgangsstoffe für voroxydierte und wärmostabilisierte Acrylfasern oder Kohlenstofffasern verwendet werden. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, nach dem sich hochfeste Filamente aus konventionellen Acrylnitrilpolymerisaten auf energiegunstige Weise ohne großen zusätzlichen apparativen Aufwand herstellen lassen. Durch gleichzeitiges Trocknen, Nachrecken und Stabilisieren in einer Prozeßstufe wird diese Aufgabe gelöst. Die erhaltenen Filamente sind als Ausgangsmaterialien für voroxydierte Acrylfasern oder Kohlenstofffasern geeignet.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Filamenten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Filamenten, die sich durch hohe Festigkeiten auszeichnen und als Ausgangsstoffe für wärmestabilisierte Acrylfasern und/oder Kohlenstofffasern verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, aus Polymeren des Acrylnitrils durch Trocken- oder Naßverspinnung Filamente herzustellen, die als Ausgangsstoffe für wärmestabilisierte Acrylfasern oder Kohlenstofffasern verwendet werden. Die mechanischen Eigenschaften dieser Fasern, wie z.B. die Festigkeit und der Elastizitätsmodul hängen u.a. vom Orientierungsgrad der diese Fasern aufbauenden Strukturelemente ab, wobei eine Korrelation zu dem Orientierungsgrad, den die Strukturelemente in den Polyacrylnitril-Ausgangsfilamenten aufweisen, besteht.

Der Orientierungsgrad dieser Filamente wiederum ist hauptsächlich eine Funktion des Reckfaktors, so daß letztlich die Höhe der Filamentreckung das Niveau der mechanischen Eigenschaften der Kohlenstofffasern bestimmt.

Die Reckbarkeit der Polyacrylnitril-Filamente ist von mehreren Faktoren abhängig, z.B. von der Zusammensetzung des Polymeren, der Qualität der Lösung, dem Spinnverzug, dem Polymerisationsgrad (DD-PS 100 980, DD-PS 135 509, DD-PS 151 079) sowie von der Recktemperatur und dem

Reckmedium an sich.

Die DE-OS 2 156 884 beschreibt ein Verfahren, bei dem die naßgerekten Fäden unter Zulassung von freiem Schrumpf in erhitztem Gas getrocknet und anschließend einer Trockenheißbreckung um 40 % unterzogen werden. Die dabei erreichten Einzelfadenfestigkeiten von maximal 42 cN/tex sind für die Herstellung hochwertiger Kohlenstoffasern ungeeignet. Prinzipiell ähnliche Verfahrensschritte werden auch in DE-PS 2 836 075, US-PS 3 135 812, US-PS 3 097 053 vorgeschlagen.

In der DE-OS 3 027 844 werden hochfeste und hochmodulige Fäden beansprucht, die nach der technologischen Reihenfolge Naßrecken, Heißwalzentrocknung und Kontaktnachreckung um mindestens 15 % bei einem Gesamtreckverhältnis von über 900 % hergestellt werden.

Dagegen werden in DE-OS 2 851 273 die Fäden nach der Naßreckung in einer Dampfzone bei Temperaturen von 110 bis 140°C unter Einwirkung von Sattedampf und Druck nachgerekkt und anschließend getrocknet. Eine Dampfnachreckung vor dem Trocknen beschreibt auch die DD-PS 151 079.

In der EP-PS 61 117 werden die ersponnenen Fäden vor oder nach dem Waschen naßgerekkt, unter Spannung getrocknet, bei 140-200°C trockenhitzenachgerekkt und schließlich bei 180-250°C unter Spannung trockenhitzeffixiert. Hierbei werden spezielle, für die konventionelle Fasererspinnung nicht übliche Acrylnitrilpolymerisate verwendet.

Weitere Varianten der Kombinationen Nachrecken/Trocknen bzw. Trocknen/Nachrecken sind in JP-PS 7 222 664, 7 245 618, 7 328 986 und 7 447 622 beschrieben.

Die verschiedenen Varianten des Heißluft- oder Dampfnachreckens vor oder nach der Trocknung zur Herstellung von Filamenten mit hohen Festigkeiten haben den Nachteil, daß energieaufwendige Prozeßstufen und ein zusätzlicher hoher

apparativer Aufwand notwendig sind, um die erforderlichen Reckgrade und Festigkeiten zu erhalten. Die angewandten Verfahrensschritte können außerdem dazu führen, daß an den Filamentoberflächen Mikrodefekte entstehen, die Fadenbrüche und Flusigkeit bei der späteren Verarbeitung zur Folge haben.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Polyacrylnitril-Filamente mit verbesserten Festigkeiten auf energiebewußte und ökonomisch vorteilhafte Weise aus konventionellen Polymerisaten herzustellen.

Das Verfahren soll technisch einfach sein.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Möglichkeiten aufzuzeigen, aus Acrylnitrilpolymerisaten mit geringstmöglichen Prozeßstufen Filamente mit hohen Festigkeiten herzustellen.

Die Filamente sollen im Kabel keine Elementarfadenbrüche aufweisen und zur weiteren Verarbeitung zu thermostabilisierten Acrylfasern oder zu Kohlenstofffasern geeignet sein.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß naßersponnene Polyacrylnitril-Filamente naßgereckt, gewaschen und gegebenenfalls nochmals naßgereckt werden und anschließend während 20 bis 300 s bei Temperaturen von 130 bis 280°C in erhitztem Gas oder auf rotierenden Formkörpern gleichzeitig getrocknet und um 25 bis 55 % nachgereckt und stabilisiert werden.

Die Gesamtreckung der Filamente mit Endelementarfadenfeinheiten von 0,5 bis 5 dtex beträgt 1000 bis 1600 %.

Das gleichzeitige Trocknen, Nachrecken und Stabilisieren kann dabei als letzte Verfahrensstufe bei der Herstellung von hochfesten Polyacrylnitril-Filamenten für technische Einsatzzwecke, wie Verstärkungsmaterialien oder Nähfäden zur Anwendung kommen.

Für die Weiterverarbeitung zu voroxydierten bzw. thermostabilisierten Acryl- oder Kohlenstofffasern kann das gleichzeitige Trocknen, Nachrecken und Stabilisieren vorteilhafterweise in die erste Voroxydationsstufe integriert werden, so daß das konventionelle Nachrecken und Trocknen der Ausgangsmaterialien gänzlich entfällt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet, mit vermindertem Energie- und apparativem Aufwand, Filamente mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften herzustellen.

Die apparativen Ausrüstungen entsprechen denen, die zur Erspinnung herkömmlicher Fasern für textile Einsatzgebiete üblich sind.

Die erhaltenen Fäden können in bekannter Weise aufgespult, zu Stapelfasern geschnitten oder z.B. als Verstärkungsmaterial kurz geschnitten oder aber auch direkt weiteren Voroxydationsprozessen zugeführt werden.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel 1

Eine 23,2 %ige Lösung eines Acrylnitrilpolymeren, bestehend aus 93,4 Masse-% Acrylnitril, 5,3 Masse-% Acrylsäuremethylester und 1,3 Masse-% Natriumallylsulfonat, in Dimethylformamid wurde durch eine 3000 Lochdüse in ein je 50 Masse-% Dimethylformamid und Wasser enthaltendes Koagulationsbad zu einem Filamentverband versponnen und in einem Reckbad gleicher Konzentration bei 100°C um 900 % gereckt.

Nach Auswaschen des Lösungsmittels wurden die Filamente in einem Mehrwalzenwerk bei Walzenoberflächentemperaturen von  $195^{\circ}\text{C}$  getrocknet, gleichzeitig in zwei Stufen um 36 % nachgereckt und stabilisiert.

Die insgesamt um 1224 % gereckten Filamente wurden im Anschluß an die Trocknungsreckung in bekannter Weise aufgespult.

Die Filamente sind durch folgende mechanische Eigenschaften charakterisiert:

Elementarfadenfeinheit:	0,202 tex
Reißfestigkeit:	68,8 cN/tex
Reißdehnung:	10,6 %
Knotenfestigkeit:	11,2 cN/tex
Schlingenfestigkeit:	6,8 cN/tex
Anfangsmodul:	2025 cN/tex

### Beispiel 2

Die Lösung eines Acrylnitrilcopolymeren entsprechend Beispiel 1 wurde durch eine 3000 Lochdüse in ein je 50 Masse-% Dimethylformamid und Wasser enthaltendes Koagulationsbad zu einem Filamentverband versponnen und anschließend in einem Reckbad bei  $100^{\circ}\text{C}$  um 900 % gereckt. Nach Auswaschen des Lösungsmittels wurde das feuchte Kabel in einen Voroxydationsofen eingeführt, in der ersten Temperaturzone bei  $245^{\circ}\text{C}$  in Luft in einer Stufe um 1,3 nachgereckt, gleichzeitig getrocknet und stabilisiert. Das Kabel wurde noch 35 min auf einer Temperatur von  $245^{\circ}\text{C}$  gehalten und anschließend bei  $270^{\circ}\text{C}$  im Luftstrom unter einer solchen Spannung, die sowohl eine weitere Dehnung als auch eine Schrumpfung verhindert, über einen Zeitraum von 120 min weiterbehandelt.

Die erhaltenen thermostabilisierten Fäden sind flexibel, brennen bei Berührung mit einer Flamme nicht und sind durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

Elementarfadenfeinheit:	0,135 tex
Reißfestigkeit:	22 cN/tex
Reißdehnung:	11,5 %
Anfangsmodul:	820 cN/tex
Feuchteaufnahme:	12,5 % (bei 81 % rel. Luftfeuchte)
LOI-Wert:	58
Dichte:	1,41 g/cm <sup>3</sup>

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril-Filamenten für die Weiterverarbeitung zu wärme-stabilisierten Acrylfasern und/oder Kohlenstofffasern mit Elementarfadenfeinheiten von 0,5 bis 5 dtex durch Naßverspinnen von Polymeren des Acrylnitrils, Recken, Waschen und gegebenenfalls nochmaligem Recken der Filamente, gekennzeichnet dadurch, daß die Filamente während 20 bis 300 s bei Temperaturen von 130 bis 280°C in erhitztem Gas oder auf rotierenden Formkörpern gleichzeitig getrocknet, um 25-55 % nachgereckt und stabilisiert werden und die Gesamtreckung der Filamente 1000 bis 1600 % beträgt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das badgereckte gelfeuchte Kabel in der ersten Stufe eines Voroxydationsofens bei Temperaturen von 180 bis 280°C in einer Gasatmosphäre gleichzeitig getrocknet, nachgereckt, stabilisiert und in weiteren Temperaturstufen in oxydierender Atmosphäre zu thermisch stabilen Fasern weiterbehandelt wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Nachreckung in einer oder mehreren Stufen erfolgen kann.