

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63709

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 29 b, 3/65

Zgłoszono: 30.XII.1968 (P 130 938)

Pierwszeństwo:

MKP D 01 f, 7/02

Opublikowano: 20.XII.1971

UKD

Twórca wynalazku: Edward Masłowski

Właściciel patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź
(Polska)

Sposób wytwarzania włókien z mieszanin polimerów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien z mieszanin polimerów.

Znane sposoby wytwarzania włókien z mieszanin polimerów ograniczają się do dwóch zasadniczych metod. Jedna metoda polega na wytwarzaniu włókien z roztworów mieszanin polimerów o stężeniu 15—30% zawierających rozpuszczone polimery we wspólnym rozpuszczalniku, druga natomiast metoda polega na formowaniu włókien ze stopu mieszaniny polimerów.

Stosując pierwszą metodę polimery rozpuszczają się razem lub oddzielnie, a roztwory łączą się bezpośrednio przed formowaniem włókna. Użyte roztwory przedziałnicze wytłacza się przez dysze przedziałnicze bądź do odpowiedniej kąpielii koagulacyjnej, w której następuje zestalenie się włókienek, bądź też do gorącego powietrza, w którym następuje szybkie odparowanie rozpuszczalnika. Zasadniczym warunkiem stosowania wymienionej metody jest wzajemna mieszalność użytych polimerów. Otrzymanie wystarczająco stabilnego, nie ulegającego rozwarstwieniu roztworu przedziałniczego dwóch różnych polimerów we wspólnym rozpuszczalniku sprawia duże trudności i w wielu przypadkach jest nawet niemożliwe.

Z drugiej zaś strony współmieszalność różnych polimerów we wspólnym rozpuszczalniku nie zawsze pociąga za sobą mieszalność tych polimerów w stanie stałym. Jak wynika ze znanych faktów, utworzenie wspólnego układu krystalicznego dla

2

różnych polimerów, co jest warunkiem mieszalności, jest z reguły niemożliwe i mieszaniny polimerów we włóknie uzyskane z makro- czy nawet mikrojnorodnych roztworów wykazują cechy niejednorodności. Zjawisko to odbija się niekorzystnie na właściwościach mechanicznych włókien, a przede wszystkim na obniżeniu ich wytrzymałości.

W związku z tym korzyści uzyskiwane w wyniku mieszania kilku różnych polimerów jak np. poprawa zdolności barwienia, zwiększenie chłonności wilgoci, zmniejszenie palności, kurczliwości itp. osiąga się kosztem zmniejszenia wytrzymałości włókien oraz kosztem pogorszenia innych wskaźników mechanicznych.

Według metody drugiej polimery w formie krawanki lub innej postaci miesza się ze sobą, topi w odpowiedniej temperaturze, a otrzymany stop mieszaniny polimerów wytłacza się przez dysze przedziałnicze do środowiska o niższej temperaturze, w którym następuje krzepnięcie polimeru. Metoda ta ma zasadniczą wadę, a mianowicie liczba polimerów dających się formować po stopieniu jest stosunkowo niewielka i ograniczona.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie długotrwałych i pracochłonnych operacji technologicznych związanych z uzyskaniem maksymalnie jednorodnych i niezbyt stężonych roztworów przedziałniczych, a co za tym idzie stosowania znacznych ilości rozpuszczalników oraz znalezienie spo-

sobu umożliwiającego wytwarzanie włókien nawet z polimerów nie mieszających się ze sobą jak np. z polichlorku winylu z innymi polimerami lub kopolimerami winylowymi lub octanem celulozy.

Cel ten osiągnięto stosując sposób według wynalazku, który polega na tym, że mieszaninę polichlorku winylu i innego polimeru lub kopolimeru winylowego lub octanu celulozy poddaje się w postaci proszku, płatków, krajanki lub innej, procesowi spęcznienia we wspólnym dla danych polimerów rozpuszczalniku lub w mieszaninie odpowiednio dobranych rozpuszczalników. Rozpuszczalnik dodaje się w takiej ilości aby łączna zawartość polimerów w masie przedziałniczej wynosiła co najmniej 30% wagowych.

Jako inne polimery winylowe stosuje się polichlorek winylu chlorowany, polichlorek winyliden, poliakrylonitryl, polietylen, polialkohol winylowy itp., a jako kopolimery winylowe stosuje się np. kopolimer chlorku winylu i octanu winylu, kopolimer chlorku winylu i akrylonitrylu, kopolimer etylenu i propylenu.

Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez okres około 30 minut wprowadzając do niej w zależności od potrzeb stabilizatory, barwniki, substancje smarujące lub inne dodatki. Uzyskaną w ten sposób splastyfikowaną masę przedziałniczą zawierającą występujące niezależnie od siebie cząstki spęczniałych polimerów wytłacza się w temperaturze powyżej 80°C przez dysze przedziałnicze do gorącego powietrza o temperaturze wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, lub do powietrza albo medium ciekłego o temperaturze niższej od temperatury masy przedziałniczej wypływającej z dyszy przedziałniczej.

Dla maksymalnego obniżenia lepkości masy przedziałniczej korzystne jest stosowanie możliwie wysokich temperatur. Temperatura masy przedziałniczej podczas wytłaczania jej z dyszy ograniczona jest jednak temperaturą wrzenia stosowanych rozpuszczalników oraz stabilnością termiczną użytych polimerów. Stosowanie wyższych temperatur od temperatury wrzenia rozpuszczalnika może spowodować zapęcherzenie włókna.

Sposób wytwarzania włókien z mieszanin polimerów według wynalazku pozwala na wytwarzanie nowych niepalnych włókien, których nie można było dotąd wytwarzać za pomocą znanych sposobów np. włókien z mieszaniny polichlorku winylu z polipropylenem, lub z polietylenem.

Włókna otrzymane sposobem według wynalazku, charakteryzują się większą wytrzymałością niż włókna otrzymane z mieszanin tych samych polimerów np. z mieszaniny polichlorku winylu z poliakrylonitrylem lub z mieszaniny polichlorku winylu z octanem celulozy znanymi sposobami. W znanych sposobach wytwarzania włókien z mieszanin polimerów, drugi polimer wprowadzony do masy włókna działa jedynie jako nieaktywny wypełniacz modyfikujący niektóre właściwości włókna lecz obniżający zarazem ich wytrzymałość. W tych warunkach, przy wzrastającym udziale drugiego polimeru obserwuje się depresję wytrzymałości włókna, której minimum leży zwykle przy stosunku polimerów wynoszącym 1:1.

Zwiększenie wytrzymałości włókien otrzymanych sposobem według wynalazku umotywowane jest tym, że wytłaczanie masy przedziałniczej zawierającej spęcznione uprzednio cząstki polimeru przez otworki dyszy przedziałniczej powoduje tworzenie się we włóknie trwałej struktury fibrylarnej, która jest nie spotykana we włóknach formowanych z roztworów znanymi sposobami. Elementarne włókienka zbudowane są z wzajemnie przenikających się siatek makrofibrilli poszczególnych polimerów wchodzących w skład włókna, przy czym makrofibrille zorientowane są wzdłuż osi włókna.

Konsekwencją takiej struktury jest addytywna wartość wytrzymałości włókna, uzależniona od wytrzymałości udziału procentowego w mieszaninie polimerów wyjściowych. Tak np. włókna otrzymane z mieszaniny polimerów zawierającej 70 części wagowych polichlorku winylu i 30 części wagowych poliakrylonitrylu sposobem według wynalazku, posiadają wytrzymałość ok. 3,5 G/den, podczas gdy wytrzymałość włókien otrzymanych z tej samej mieszaniny polimerów znaną metodą formowania z roztworu na mokro nie przekracza 1,5 G/den.

I analogicznie — włókna otrzymane sposobem według wynalazku z mieszaniny zawierającej 80 części wagowych polichlorku winylu i 20 części wagowych octanu celulozy posiadają wytrzymałość około 2,5 G/den, podczas gdy włókna z tej samej mieszaniny otrzymane znaną metodą formowania z roztworu na mokro charakteryzują się wytrzymałością około 1,2 G/den.

W związku z powyższym, szczególne korzyści uzyskuje się stosując sposób według wynalazku do wytwarzania włókien z mieszanin polimerów winylowych. Jak wiadomo — zastosowanie włókien polichlorowinylo-owych do celów tekstylnych ograniczają poważnie dwie podstawowe wady tych włókien, a mianowicie: niska stosunkowo odporność na działanie temperatury oraz wrażliwość na rozpuszczalniki organiczne. Włókna te stają się już plastyczne w temperaturze 60—70°C, a we wrzącej wodzie ulegają skurczowi do 50%. Podobny skurcz wykazują po traktowaniu rozpuszczalnikami stosowanymi do prania na sucho.

Wymienione wady włókien polichlorowinylo-owych można wyeliminować przez kombinację np. polichlorku winylu z poliakrylonitrylem przy zastosowaniu sposobu według wynalazku. Włókno otrzymane z takiej mieszaniny polimerów odznacza się niskim skurczem w temperaturze 100°C, dobrą wytrzymałością, odpornością na rozpuszczalniki stosowane do prania na sucho, a przy odpowiednim udziale procentowym polichlorku winylu również niepalnością.

Przykład I. Przygotowuje się mieszaninę sproszkowanych polimerów zawierającą 70 części wagowych polichlorku winylu suspensyjnego o liczbie $K=70$ oraz 30 części wagowych poliakrylonitrylu o lepkości istotnej 1,65. Do takiej mieszaniny polimerów dodaje się ochłodzony do temperatury 5°C dwumetyloformamid w ilości takiej aby jego zawartość w masie przedziałniczej wynosiła 50%.

Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 30 minut za pomocą mieszalnika z łopatkowym mieszadłem, po czym uzyskaną masę wytłacza się przez dyszę przedziałniczą z otworkami o średnicy 0,15 mm. Temperatura głowicy przedziałki podczas wytłaczania wynosi 140°C. Włókno wtłaczane jest do komory przedziałniczej, do której w przeciwnym kierunku jest powietrze ogrzane do temperatury 250°C. Następnie włókno odbierane jest na szpulę odbieralną z prędkością 350 m/min.

Po sześciokrotnym rozciągnięciu w wodzie o temperaturze 95°C otrzymane włókno charakteryzuje się następującymi właściwościami: wytrzymałość 2,2 G/den, wydłużenie przy zerwaniu 24%, skurcz po 10-minutowym gotowaniu w wodzie — 23,2%, a skurcz po 10-minutowym traktowaniu trójchlo-roetylenem o temperaturze 30°C — 5%. Włókno ponadto jest niepalne.

To samo włókno poddane po rozciągnięciu stabilizacji termicznej w stanie naprężonym w temperaturze 110°C nie wykazuje żadnego skurczu po 10 minutach gotowania w wodzie.

Przykład II. Włókno otrzymane jak w przykładzie I rozciąga się dziesięciokrotnie w wodnym 5%-owym roztworze cykloheksanonu o temperaturze 90°C, po czym stabilizuje się je termicznie w stanie naprężonym w temperaturze 110°C. Otrzymuje się włókno niepalne o wytrzymałości 3,5 G/den i wydłużeniu 16%. Skurcz włókna po 10 minutach gotowania w wodzie nie przekracza 2%.

Przykład III. Przygotowuje się mieszaninę sproszkowanych polimerów zawierającą 80 części wagowych suspensyjnego polichloroku winylu o liczbie K=70 i 20 części wagowych polipropylenu izotaktycznego o wskaźniku płynięcia 0,3. Do mieszaniny polimerów wprowadza się chlorobenzen w takiej ilości aby jego zawartość w masie przedziałniczej wynosiła 50%.

Mieszaninę homogenizuje się w temperaturze pokojowej przez 30 minut i wytłacza w temperaturze 160°C przez dyszę przedziałniczą z otworkami o średnicy 0,3 mm do komory przedziałniczej, do której przeciwnieprądowo jest tłoczzone powietrze ogrzane do temperatury 220°C. Włókno odbierane jest z prędkością 270 m/min i rozciągane pięciokrotnie w wodzie o temperaturze 95°C.

Otrzymane włókno jest niepalne, ma wytrzymałość 3,2 G/den i wydłużenie przy zerwaniu 12%.

Przykład IV. Przygotowuje się mieszaninę sproszkowanych polimerów zawierającą 80 części wagowych suspensyjnego polichloroku winylu o liczbie K=70 i 20 części wagowych octanu celulozy o stopniu acetylacji 60,5%. Do mieszaniny polimerów dodaje się cykloheksanon w takiej ilości aby jego zawartość w masie przedziałniczej wynosiła 50%.

Otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze pokojowej przez 30 minut, a następnie uzyskaną ciastowatą masę wytłacza się przez dyszę przedziałniczą z otworkami o średnicy 0,3 mm. Temperatura głowicy przedziałki podczas wytłaczania wynosi 145°C. Włókna wytłacza się do komory przedziałniczej, do której w przeciwnym kierunku jest tłoczzone powietrze ogrzane do temperatury 250°C i odbiera na szpulę odbieralną z prędkością 150 m/min. Surowe włókna rozciąga się siedmiokrotnie w temperaturze 110°C i suszy pod naprężeniem w temperaturze 100°C.

Otrzymane włókno charakteryzuje się następującymi właściwościami: wytrzymałość 2,5 G/den, wydłużenie przy zerwaniu 21,4%, skurcz po gotowaniu w wodzie 1,5% i higroskopijność 2,5%. Włókno barwi się dobrze barwnikami stosowanymi do barwienia octanu celulozy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien z mieszanin polimerów, **znamienny tym**, że mieszaninę polichloroku winylu i polimeru lub kopolimeru winylowego lub octanu celulozy w postaci proszku, płatków, krajanki lub innej poddaje się procesowi spęcznienia we wspólnym dla danych polimerów rozpuszczalniku lub w mieszaninie odpowiednio dobranych rozpuszczalników, a następnie splastifikowaną masę przedziałniczą wytłacza się w temperaturze powyżej 80° C przez dyszę przedziałniczą do gorącego powietrza o temperaturze wyższej od temperatury wrzenia rozpuszczalnika, lub do powietrza albo medium ciekłego o temperaturze niższej od temperatury masy przedziałniczej wpływającej z dyszy przedziałniczej.

2. Sposób według zastrz. 1., **znamienny tym**, że łączna zawartość polimerów w masie przedziałniczej wynosi co najmniej 30% wagowych.