

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49 806

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 29 b, 5/04

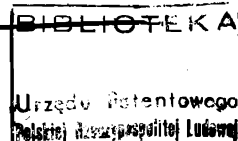
Zgłoszona: 25. VII. 1961 (P 97 018)

Pierwszeństwo: 27. VII. 1960 Wielka
Brytania

MKP

UKD

Opublikowano: 26. VI. 1965



Właściciel patentu: Courtaulds Limited, Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania karbikowanych włókien poliakrylonitrylowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania karbikowanego włókna poliakrylonitrylowego. Przez poliakrylonitryle rozumie się zarówno homopolimery jak i kopolimery, zawierające co najmniej 80% wagowych akrylonitrylu. Takie kopolimery mogą być produktami kopolimeryzacji akrylonitrylu z takimi monomerami jak styren, akrylan metylu, kwas itakonowy, kwas metyloallilosulfonowy i ich sole, octan winylu i winylopirydyna. Sposób według wynalazku można stosować zwłaszcza do kopolimerów zawierających 90 — 95% akrylonitrylu.

W celu ułatwienia przeprowadzenia ciętego włókna poliakrylowego w przędzę, zwykle włókno karbikuje się. Najczęściej stosowana do tego celu metoda karbikowania polega na zastosowaniu dławicy. Jednakże włókno karbikowane za pomocą metod, w których stosuje się dławicę, jest nietrwałe przy poddaniu dalszej obróbce, zwłaszcza przy ogrzewaniu, o ile nie podda się włókna specjalnej obróbce mającej na celu utrwalenie karbików.

Karbikowaniu poddaje się włókna poliakrylonitrylowe nie suszone po mokrym przędzeniu. Jeżeli włókna karbikuje się w tym wczesnym stadium produkcji, możliwe jest osiągnięcie trwałych karbików. Jednakże przez stosowanie dławicy do karbikowania włókien jeszcze znajdujących się w postaci żelu, można otrzymać w rezultacie włókno pogniecione. Ponadto wadą

2

metod karbikowania za pomocą dławicy jest to, że otrzymane karbiki są zasadniczo dwuwymiarowe.

Sposób według wynalazku usuwa powyższe wady. Polega on na przepuszczaniu niesuszonego, maksymalnie rozciągniętego w podwyższonej temperaturze, nad krawędzią włókna poliakrylonitrylowego przez wodną kąpiel o temperaturze 70 — 100°C w warunkach pozwalających na skurczenie się tego włókna.

Karbikowane włókna, otrzymane sposobem według wynalazku suszy się w warunkach minimalnego naprężenia, w celu uniknięcia zmniejszenia lub zniszczenia karbików. Korzystne naprężenie podczas suszenia nie powinno przewyższać 10 mG/denier. Temperatura suszenia może być w granicach od pokojowej do 150°C, w zależności od zawartości wody w mokrym włóknie i warunków suszenia. Niższe temperatury suszenia dają wyższe stopnie karbikowania określane liczbą karbików na jednostkę długości karbikowanego włókna. Z drugiej strony, ponieważ suszenie w niższych temperaturach wymaga znacznie dłuższego czasu, ze względów praktycznych, korzystnie jest prowadzić suszenie w temperaturach 70 — 150°C.

Temperaturę włókna podczas rozciągania nad krawędzią można zmieniać w granicach 50 — 100°C. Dolną granicę stanowi temperatura poniżej której zasadniczo niemożliwe jest rozciąga-

nie i wynosi ona 50°C, podczas gdy górną granicą jest ta, powyżej której włókno jest suche, to znaczy około 100°C. Odpowiedni sposób ogrzewania włókna polega na zanurzeniu go podczas rozciągania w parze lub w gorącej lub wrzącej wodzie, to znaczy w wodzie powyżej 80°C, w tym przypadku temperatura włókna będzie wynosić 80 — 90°C, w zależności od prędkości liniowej włókna przechodzącego przez strefę ogrzewania.

Gdy włókno przechodzi nad krawędzią, poddaje się je naprężeniu rozciągającemu. Trudno jest zbierać niesuszone włókno bez ewentualnego 2-krotnego rozciągnięcia go w stosunku do pierwotnej długości. Jednakże korzystnie jest rozciągać włókno do 8 — 14-krotnej pierwotnej długości. Wyższe naprężenia dają wyższe stopnie karbikowania, naturalnie w odpowiednich granicach.

Ogrzewanie włókna do temperatury, w której ma być rozciągane nad krawędzią, ewentualnie można prowadzić stadiami przeprowadzając włókno najpierw przez kąpiel w stosunkowo niskiej temperaturze, co najmniej 30°C, np. 60°C, przed procesem rozciągania na gorąco. Można również rozdzielić proces rozciągania włókna na dwa stadia. Na przykład rozciągać w kąpeli 2 — 3-krotnej długości, a następnie rozciągnąć do 4-krotnej długości nad krawędzią w parze.

Krawędź może być wykonana na przykład z nierdzewnej stali, z materiału ceramicznego lub sprasowanego azbestu. Wymiary krawędzi stanowią ważny czynnik regulujący tworzenie się karbików. Jeżeli krawędź jest zbyt tępa, można otrzymać mało karbików lub w ogóle ich nie otrzymać. Z drugiej strony, gdy krawędź jest za ostra lub jest zbyt mały kąt pomiędzy włóknami prowadzonymi w kierunku krawędzi i od krawędzi, powoduje to odrywanie się jednej lub kilku nici od pasma. Na ogół promień krzywizny krawędzi powinien korzystnie wynosić 50 — 1000 mikronów, najkorzystniej 100 — 750 mikronów.

Kąt krawędzi może wynosić poniżej 140 stopni, korzystnie powyżej 30 stopni. 90-cio stopniowy kąt daje całkowicie zadowalające wyniki. Jeżeli to jest pożądanie, element prowadzący krawędź może obracać się wokół osi równoległej do krawędzi oporu, tak, że włókna uszkodzone w paśmie włókna, które mogłyby zanieczyścić krawędź, same się usuwają lub zostają usunięte przez obsługującego urządzenie, przez obrócenie krawędzi.

Kąt pomiędzy włóknami zbliżającymi się do krawędzi i opuszczającymi ją, wynosi korzystnie 50 — 150 stopni, na ogół najkorzystniejsze są kąty 80 — 120 stopni.

Stopień karbikowania, otrzymywany w sposóbie według wynalazku, można poprawić przez poddawanie włókna oziębieniu natychmiast po przejściu nad krawędzią. Oziębianie można prowadzić przez wdmuchiwanie zimnego powietrza, lub spryskiwanie włókna zimną wodą, albo przez przeprowadzanie włókna przez kąpiel z zimnej wody. Powietrze lub woda mogą mieć temperaturę 20°C lub niższą. Oziębianie może być połączone z przemywaniem włókien w okresie po-

między stadiem rozciągania nad krawędzią i stadiem relaksacji.

Włókna kurczą się i karbikują w odpowiedniej wodnej kąpeli. Kurczenie się może zachodzić przy zanurzaniu włókna okresowo w kąpeli. Praktyczniej jest jednakże przeprowadzać włókna w sposób ciągły przez kąpiel, usuwając włókna z szybkością odpowiednio mniejszą od szybkości doprowadzania, ażeby umożliwić kurczenie się. Występujące w kąpeli kurczenie się jest zwykle znacznie mniejsze od pierwotnego rozciągnięcia i może być np. rzędu 20%.

Stwierdzono, że temperatura kąpeli, w której zachodzi relaksacja powinna wynosić 70 — 100°C. W tych granicach wyższe stopnie karbikowania występują w wyższych temperaturach, a wady związane z obróbką w wyższych temperaturach równoważą korzyść wynikającą z tego, że w wyższych temperaturach otrzymuje się włókno pozbawione niekorzystnego połysku.

Korzystna temperatura kąpeli wynosi 80 — 92°C.

Kąpiel, w której włókno odpręża się, może zawierać tylko wodę lub także i związki, które pożądanie są do obróbki włókna np. czynniki wykończające. Obecność czynników zwilżających może działać korzystnie, wskutek tego możliwe jest łączenie obróbki polegającej na odprężaniu z innymi formami obróbki, której zwykle włókno jest poddawane w trakcie wytwarzania. W szczególności przez odpowiednie dobranie warunków kąpeli i suszenia, można łączyć karbikowanie sposobem według wynalazku z obróbką mającą na celu polepszenie właściwości włókna, która jest opisana w brytyjskim opisie patentowym nr 910323.

Denier włókien poddawanych obróbce, jest dyktowany raczej przez zamierzone stosowanie włókna zwykłego lub ciętego, niż przez wymagania procesu. Jednakże włókna o mniejszym denierze np. 3 lub 6, na ogół łatwiej się karbikują i dają wyższy stopień karbikowania w podanych warunkach, niż włókna o wyższym denierze np. 9 lub 15.

Wynalazek i korzyści z niego wynikające nie ograniczają się do włókien ciągłych, które następnie przeprowadza się w włókna cięte. Wytwarzanie karbików w wczesnym stadium wytwarzania włókien prowadzi do łatwiejszej i bardziej jednolitej obróbki np. podczas suszenia. Jest rzeczą bardzo ważną, że wytwarzanie włókien i przędzy sposobem według wynalazku daje w wyniku włókna o jednolitych właściwościach.

Sposób według wynalazku jest prostszy od metod opartych na stosowaniu dławicy i nie wymaga skomplikowanych urządzeń. Karbiki otrzymane po suszeniu są bardziej trwałe od otrzymywanych przez większość metod stosujących dławicę. Jeżeli karbikowanie zostanie usunięte przez rozciąganie, często można je przywrócić przez poddanie włókna dalszej obróbce, której towarzyszy odprężanie, np. zanurzeniu lub kąpeli wodnej w stanie swobodnego kurczenia się.

W doświadczeniu mającym na celu badanie trwałości karbików, skarbikowane włókno w sposób opisany w przykładzie I, zanurzone we wrzącej wodzie na 5 minut, po czym osuszono w temperaturze 80 — 90°C. Nie stwierdzono widocznych ubytków w karbikowaniu. Inną próbkę włókna rozciągnięto do około 12% ażeby usunąć karbiki, po czym wystawiono na działanie pary i ciśnienia atmosferycznego w ciągu minuty, a następnie wysuszono w temperaturze 80 — 90°C. Karbiki zostały przywrócone w znacznym stopniu.

Wynalazek jest bliżej opisany w następujących przykładach. Sposób postępowania w każdym przypadku polegał na przedzeniu roztworu przedzalniczego poliakrylonitrylu w kąpeli przedzalniczej, z której włókno ciągnięto nad walcami zbierającymi i przeprowadzano najpierw przez kąpiel wstępnie ogrzewającą, o temperaturze 60°C, a następnie przez komorę parową. Na końcu wychodzące z komory parowej włókna przeprowadzano nad ostrym brzegiem krawędzi, a następnie nad walcami wyjściowymi, gdzie następowało rozciąganie, po czym przechodziły do wodnej kąpeli przemysłowej o temperaturze pokojowej.

Przemyte włókna wprowadzano za pomocą pary walców wyzymających do kąpeli, w której następowała relaksacja. Z kąpeli usuwała je druga para wyzymających walców, następnie zostawały poddane suszeniu. W przykładach I — IV stosowano okresowe suszenie, w przykładach V — VII włókna były suszone w postaci zwojów w sposób ciągły. Roztwór przedzalniczy w każdym przypadku składał się z polimeru zawierającego reszty akrylonitrylu i akrylanu metylu w stosunku wagowym 94:6, rozpuszczonych w roztworze tiocyjanianu sodowego, o stężeniu około 51% wagowych, stężenie polimeru wynosiło 12,2% wagowych. Kąpiel przedzalnicza zawierała 10% wagowych tiocyjanianu sodowego.

W przykładach I — IV stosowano krawędź ze sprasowanego azbestu, o kącie 120° i promieniu krzywizny 180 mikronów. Dwie drogi przędzy tworzyły kąt o 122°.

Przykład I. Roztwór przedzalniczy zawierający polimer o lepkości właściwej 1,5 przedzono przez dyszę przedzalniczą mającą 200 otworów o średnicy 75 mikronów każdy i włókna usuwano z kąpeli z prędkością 2,5 m/minutę. Po wstępnym ogrzewaniu i rozciąganiu nad krawędzią, włókno wprowadzano z szybkością 20 m/minutę do pierwszego przemylania, całkowite rozciągnięcie było 8-krotne.

Temperatura kąpeli odpężającej wynosiła 90°C i następujące w niej kurczenie, kompensowane przez bieg walców wyciągających, wolniejszy niż bieg walców zasilających, wynosiło około 20%. Czas zanurzenia — 20 sekund.

Otrzymane włókna o 200/3 denierach, po wysuszeniu w temperaturze 80—90°C miały atrakcyjny wygląd puszysty podobny do wełny. Poszczególne włókna posiadały głównie karbiki śrubowe o różnej amplitudzie i częstotliwości, zmiennej w granicach 2—5½ karbików na 1 cm.

Przykład II. Roztwór przedzalniczy sioso- wany w przykładzie I przedzono w takich samych warunkach i włókna ciągnięto z prędkością 2,5 m/minutę. Po wstępnym ogrzewaniu, włókna rozciągnięto nad krawędzią do 8-krotnej długości w stosunku do pierwotnej i poddane następnie przemylaniu w zimnej wodzie.

Przez zanurzenie na przeciąg 60 sekund w wodnej kąpeli odpężającej o temperaturze 100°C i następnie suszenie w temperaturze 80—90°C, otrzymano włókna o dużej masie, o karbikach śrubowych w ilościach 5½ — 10 karbików/cm.

Przykład III. Warunki były podobne do przykładu II, lecz prędkość usuwania włókien wynosiła 1,9 m/minutę, całkowite rozciągnięcie 10,5 w stosunku do poprzedniej długości. Rozciągnięte włókna odbierano z prędkością 20 metrów/minutę.

Relaksację otrzymywano przez zanurzenie w ciągu 30 sekund w kąpeli o temperaturze 90°C. Następnie włókna suszono w 80 — 90°C. Otrzymano włókno mające 2 — 4¼ karbików na 1 cm.

Przykład IV. W warunkach przedzenia podobnych do podanych w 3 poprzednich przykładach roztwór przedzalniczy przedzono otrzymując włókna o 200/3 denierach, które wyciągano z szybkością 1,9 m/minutę. Włókno zostało rozciągnięte 10,5-krotnie w stosunku do pierwotnej długości. Przez zanurzenie w ciągu 60 sekund w wodzie, o temperaturze 80°C, otrzymano włókno podobne do wełny. Włókno miało karbiki zmieniające się z częstotliwością wynoszącą 1½ — 3½ karbików/cm.

Przykład V. W warunkach przedzenia podobnych do opisanych w przykładach I — IV, wyciągano przędę o 600 denierach, składającą się z włókien o 3 — denierach z prędkością 2,5 m/minutę. Rozciągnięcie było 8-krotne w stosunku do pierwotnej długości. Otrzymane włókno prowadzono nad krawędzią z nierdzewnej stali o kącie 90°C i promieniu krzywizny 300 mikronów. Włókna nadchodzące do krawędzi z włóknami opuszczającymi krawędź tworzyłyby kąt 92°.

Następująca tablica podaje warunki relaksacji i suszenia w 3 oddzielnych procesach oraz otrzymane wyniki karbikowania.

Relaksacja	Temperatura	Czas (sekundy)	Temperatura suszenia (°C)	Karbiki/cm
	80	60	80	2¾
	90	60	80	3½-4
	100	60	80	6½-7

Przykład VI. Pasma o 600 denierach składające się z 3-denierowych włókien przedzono w warunkach podanych w przykładach I — V. Odbierano z prędkością 2,5 m/minutę. Rozciągnięcie było 8-krotne w stosunku do pierwotnej długości. Przeprowadzano je nad krawędzią z nierdzewnej stali o kącie 90°, mającą promień krzywizny 180 mikronów. Kąt włókna wynosił znowu 92°.

Następująca tablica podaje warunki prowadzenia procesu i otrzymane wyniki.

Relaksacja		Tempe- ratura suszenia (°C)	Karbiki/cm
Temperatura	Czas (sekundy)		
80	60	80	4 ³ / ₄
90	60	80	7-7 ¹ / ₂
100	60	80	9 ¹ / ₂

Przykład VII. Stosując warunki przedzenia i rozciągania z przykładu VI, lecz odmienną dyszę przedalniczą, pasmo 1800 denier, składające się z 9-denierowych włókien rozciągnięto do długości 8-krotnej w stosunku do pierwotnej nad krawędzią z nierdzewnej stali.

Następująca tablica podaje warunki relaksacji i suszenia oraz otrzymane wyniki.

Relaksacja		Tempe- ratura suszenia (°C)	Karbiki/cm
Temperatura	Czas (sekundy)		
90	30	80	2 ³ / ₄ -3 ¹ / ₂
100	30	80	5-5 ¹ / ₂

Załączony rysunek przedstawia schematycznie urządzenie do karbikowania włókien poliakrylonitrylowych sposobem według wynalazku.

Pasmo świeżo wyprzedzonych włókien 1 przechodzi między parą odbiorczych krążków 2 i naokoło prowadniczych krążków 3, 4, 5, 6 tak, aby przechodziło przez wstępnie ogrzewającą kąpiel 7. Po tej kąpieli pasmo przechodzi do rury 8, do której rozgałęzioną rurą 9 doprowadzana jest para. W rurze 8 umieszczona jest krawędź 10, po której pod ostrym kątem przechodzi pasmo włókien tuż przed wyjściem z rury 8. Kąt, jaki pasmo tworzy z krawędzią może być w niewielkiej mierze regulowany przez krążek 11, który jest przesuwany w kierunku pokazanym strzałkami. Para ciągnących krążków 12 reguluje stopień naprężenia pasma podczas jego przechodzenia przez kąpiel 7, rurę 8 i nad krawędzią 10. Po przejściu między ciągnącymi krążkami 12 włókna zostają odprężone i przechodzą do kąpieli odprężającej 13, przy czym pasmo prowadzą krążki 14, 15, 16. W kąpieli karbikowanie potęguje się. Karbikowane włókna usuwa z kąpieli para ciągnących krążków 17, po czym włókna się suszy i odpowiednio je nawija.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania karbikowanych włókien poliakrylonitrylowych przez ogrzewanie i rozciąganie włókien a następnie dopuszczenie do ich kurczenia się, **znamienny tym**, że niesuszone włókna przeprowadza się nad krawędzią w podwyższonej temperaturze i pod naprężeniem rozciągającym, po czym zanurza się w kąpieli o temperaturze 70 — 100°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas rozciągania włókna stosuje się temperaturę włókna wynoszącą 50 — 100°C.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że włókno rozciąga się podczas ogrzewania parą lub w trakcie zanurzenia w wodzie o temperaturze co najmniej 80°C.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że przeprowadzając włókno nad krawędzią rozciąga się je w granicach 8 — 14-krotnej długości pierwotnej.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, **znamienny tym**, że włókna oziębia się po ich rozciągnięciu nad krawędzią i przed ich zanurzeniem do kąpieli odprężającej o temperaturze 70 — 100°C.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że oziębianie prowadzi się za pomocą strumienia powietrza lub za pomocą wody o temperaturze poniżej 20°C.
7. Sposób według zastrz. 1 — 6, **znamienny tym**, że włókna doprowadza się do kąpieli odprężającej i usuwa z kąpieli w sposób ciągły, przy czym prędkość usuwania włókien z kąpieli jest mniejsza od prędkości ich doprowadzania do kąpieli.
8. Sposób według zastrz. 1 — 7, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę kąpieli wodnej odprężającej wynoszącą 80 — 92°C.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel wodną odprężającą zawierającą czynnik zwilżający.
10. Sposób według zastrz. 1 — 9, **znamienny tym**, że włókna poddaje się suszeniu w warunkach minimalnego naprężenia.
11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że w czasie suszenia włókien stosuje się ich naprężenie, które nie przekracza 10 mG/denier.
12. Sposób według zastrz. 10 — 11, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę suszenia wynoszącą 70 — 150°C.

