

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **203536**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **357910**

(22) Data zgłoszenia: **15.03.2001**

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:

15.03.2001, PCT/US01/08230

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia międzynarodowego:

20.09.2001, WO01/68962

PCT Gazette nr 38/01

(51) Int.Cl.

D01G 1/10 (2006.01)

D01D 5/00 (2006.01)

Opis patentowy
przedrukowano ze względu
na zauważone błędy

(54) **Sposób wytwarzania tekstylnych włókien staplowych z politereftalanu trimetylenu**

(30) Pierwszeństwo:

15.03.2000,US,60/189,531

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

09.08.2004 BUP 16/04

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.10.2009 WUP 10/09

(73) Uprawniony z patentu:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.,Haga,NL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Paul Karol Casey,Katy,US
Kailash Dangayach,Hauston,US
Linda Harvey Oliveri,Katy,US
Donald Albert Shiffler,Kinston,US**

(74) Pełnomocnik:

**Kiciak Krzysztof, Rzecznik Patentowy,
PATPOL Sp. z o.o.**

PL 203536 B1

Opis wynalazku

Polimer poli(tereftalan trimetyleny) jest nową żywicą poliestrową przydatną do stosowania w dywanach, tkaninach oraz w innych zastosowaniach żywic termoplastycznych. Poli(tereftalan trimetyleny) (PTT) pod względem chemicznym jest aromatyczną żywicą poliestrową, wytwarzaną przez polikondensację 1,3-propanodiolu (PDO) i kwasu tereftalowego. Włókno staplowe PTT można wytwarzać w wielu różnych przemysłowych urządzeniach przetwórczych.

Znane wytwarzanie włókna staplowego z poli(tereftalanu etyleny) (PET) stanowi często proces złożony z dwóch odrębnych etapów. Pierwszy etap obejmuje wytłaczanie nierozciąganej przędzy, którą przechowuje się w celu przeprowadzenia rozciągania w drugim etapie. Dwa główne typy procesów rozciągania stosuje się w produkcji włókna staplowego, rozciąganie-relaksacja (Draw-Relax) i rozciąganie z odprężaniem (Draw Annealing). Podstawową różnicę pomiędzy tymi procesami stanowi sposób, w jaki reguluje się skurcz. W procesie rozciągania z relaksacją skurcz osiąga się w ten sposób, że doprowadza się do wstępnego skurczu włókien w suszarce po karbikowaniu w celu osiągnięcia żądanych charakterystyk użytkowych i właściwości. Przy wytwarzaniu włókien staplowych w procesie rozciągania z odprężaniem skurcz osiąga się w ten sposób, że ogrzewa się włókna umożliwiając ich krystalizację przy stałej długości przed karbikowaniem.

Włókno staplowe wytwarza się z poli(tereftalanu etyleny) (PET) i sposoby wytwarzania są dobrze znane. Pożądana byłaby możliwość wytwarzania włókna staplowego z PTT w istniejących urządzeniach. Jednakże między tymi dwoma polimerami istnieje wiele różnic, które powodują, że wytwarzanie przydatnych z punktu widzenia przemysłu włókien staplowych z PTT w istniejących urządzeniach produkcyjnych jest trudne lub niemożliwe do realizacji. W celu zrozumienia, jak można wytwarzać włókna staplowe PTT w istniejących urządzeniach, trzeba odpowiedzieć na szereg pytań odnośnie procesu.

Jak można scharakteryzować zachowanie się nie rozciąganej przędzy podczas rozciągania ? Jak zmienia się w czasie zachowanie się podczas rozciągania nie rozciąganej przędzy ? Opisano to w przykładzie 1.

Jak można regulować właściwości nie rozciąganej przędzy podczas wytłaczania ? Opisano to w przykładzie 2.

Jaka jest typowa charakterystyka rozciągania nie rozciąganej przędzy ? Opisano to w przykładzie 3 i w przykładzie 4.

Jak można regulować skurcz włókien podczas wytwarzania i magazynowania nie rozciąganej przędzy, co opisano w przykładzie 5.

Jak można regulować skurcz włókien podczas rozciągania włókna staplowego i w gotowych wyrobach z włókna staplowego ? Opisano to w przykładzie 6.

Jak karbikuje się włókna w celu osiągnięcia żądanej tekstury i kohezji w dalszych procesach produkcji przędzionych staplowych nitek wyczeskowych i włóknin ? Opisano to w przykładzie 7.

Jak stabilizuje się termicznie i reguluje moduł sprężystości świeżego wyrobu oraz zdolność do rozciągania włókna staplowego. Jak właściwości włókna staplowego wpływają na właściwości uformowanej przędzy ? Opisano to w przykładzie 8.

Jaki sposób wytwarzania włókna staplowego w istniejących urządzeniach odzwierciedla wzajemnie powiązany charakter przedstawionych wyżej pierwszych sześciu pytań odnośnie procesu ? Taki sposób jest przedmiotem niniejszego wynalazku.

Wynalazek dotyczy dwuetapowego sposobu wytwarzania włókien staplowych z PTT. Pierwszy etap obejmuje wytłaczanie nie rozciąganej przędzy (UDY). UDY przekształca się w produkt w postaci włókna staplowego w drugim etapie produkcyjnym, rozciągania.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókna staplowego z politereftalanu trimetyleny (PTT) polegający na tym, że wykonuje się go w istniejących urządzeniach do produkcji włókna staplowego z PET i obejmuje on następujące etapy: wytłacza się w stopie polimer PTT w temperaturze 245-253°C, korzystnie 245-250°C; formuje się wytłoczony PTT w przędzę, z użyciem co najmniej jednej dyszy przędzalniczej; kieruje się uformowaną przędzę do pierwszego wałka odbierającego, przy czym odległość od dyszy przędzalniczej do wałka wynosi 16-20 stóp; chłodzi się uformowaną przędzę do temperatury poniżej 31°C, korzystnie poniżej 25°C, korzystniej poniżej 20°C, przed jej dojściem do pierwszego wałka odbierającego; ewentualnie przechowuje się uformowaną przędzę w pomieszczeniu o regulowanej atmosferze, w temperaturze nie przekraczającej 31°C (etap ten oraz etap następny przeprowadza się w celu ograniczenia do minimum przedwczesnego skurczu nie roz-

ciąganej włókna przed obróbką rozciągającą); przed rozciąganiem przędzę wstępnie kondycjonuje się w stanie naprężonym w temperaturze co najmniej 60°C, korzystnie w temperaturze 60-100°C; rozciąga się przędzę w temperaturze co najmniej 60°C, korzystnie w temperaturze 60-100°C, ewentualnie z korzystnym drugim rozciąganiem, przy czym większość całkowitego rozciągnięcia, najkorzystniej 80-85% całkowitego rozciągnięcia, następuje podczas pierwszego rozciągania, z tym że rozciągania drugie i następne przeprowadza się w temperaturze wyższej od temperatury pierwszego rozciągania, do praktycznie maksymalnej temperatury odpowiadającej temperaturze topnienia przędzy, korzystnie w 60-160°C, najkorzystniej w temperaturze 80-100°C; umożliwia się relaksację przędzy w temperaturze do 190°C, korzystnie w 100-140°C (przy czym relaksacja może wynieść 2-25% lub ewentualnie więcej, ale korzystnie 2-10%), w celu osiągnięcia wzrostu początkowego modułu Younga rozciągniętej przędzy; karbikuje się rozciągniętą przędzę w temperaturze 70-120°C, korzystnie w 80-120°C, gdy przeprowadza się etap relaksacji oraz w temperaturze 70-100°C, gdy nie przeprowadza się go, oraz zmniejsza się rozmiar rozciągniętej przędzy wprowadzanej do urządzenia do karbikowania o 10-60% w odniesieniu do rozmiaru w denierach, korzystnie o 40-60%, w porównaniu z wymiarem podawanej przędzy przy wytwarzaniu porównywalnego włókna staplowego PET w istniejącym urządzeniu. Ponadto, alternatywnie lub łącznie, objętość urządzenia do karbikowania można zwiększyć o 10-50, korzystnie o 20-35% w stosunku do objętości urządzenia do karbikowania stosowanego przy wytwarzaniu PET w istniejącej instalacji. Korzystnie warunki dobiera się do konkretnego urządzenia i żądanej wydajności.

Wynalazek zostanie niżej opisany przykładowo w nawiązaniu do załączonych rysunków, przy czym:

Figura 1 przedstawia schemat ideowy procesu od żywicy do włókna w belach, którego decydujące składowe zostaną opisane.

Figura 2 przedstawia krzywą równowagową zależności wytrzymałości na rozciąganie od wydłużenia, pomocną w ocenie możliwych zakresów właściwości włókna staplowego PTT.

Figura 3 przedstawia typową krzywą naprężenie-odkształcenie dla wiązek uformowanej przędzy.

Figura 4 przedstawia wpływ temperatury wytłaczania na zdolność włókien do rozciągania.

Figura 5 przedstawia skurcz nie rozciągniętej przędzy w wodzie o różnej temperaturze w funkcji warunków przędzenia nie rozciągniętej przędzy.

Figura 6 przedstawia schematycznie rozciąganie włókien z uwidocznionym wpływem skurczu włókna.

Figura 7 przedstawia wpływ temperatury kąpieli przy rozciąganiu i ogólnego parametru orientacji na skurcz podczas gotowania.

Figura 8 przedstawia wpływ temperatury kąpieli rozciągającej i ogólnego parametru orientacji na skurcz w suchej atmosferze w temperaturze 125°C.

Figura 9 przedstawia wpływ temperatury kąpieli rozciągającej i ogólnego parametru orientacji na skurcz w suchej atmosferze w temperaturze 140°C.

Figura 10 przedstawia wpływ temperatury kąpieli rozciągającej i ogólnego parametru orientacji na skurcz w suchej atmosferze w temperaturze 175°C.

Figura 11 przedstawia wpływ temperatury kąpieli rozciągającej i ogólnego parametru orientacji na skurcz w suchej atmosferze w temperaturze 197°C.

Figura 12 przedstawia wpływ stopnia rozciągnięcia i temperatury kąpieli do rozciągania na wskaźnik relaksacji procesu rozciągania.

Figura 13 przedstawia przewidywany skurcz w suchym gorącym powietrzu w funkcji temperatury suszarki (urządzenia do relaksacji) dla swobodnej relaksacji przy ogólnym parametrze orientacji 1,4 i temperaturze kąpieli do rozciągania 75°C.

Figura 14 przedstawia wpływ temperatury suszarki urządzenia do relaksacji i zastosowanego skurczu przędzy na skurcz 100% przędzy PTT w temperaturze 175°C w suchym powietrzu.

Figura 15 przedstawia wpływ temperatury suszarki urządzenia do relaksacji i zastosowanego skurczu przędzy na skurcz 100% przędzy PET w temperaturze 175°C w suchym powietrzu.

Figura 16 przedstawia porównanie skurczu uformowanej przędzy PTT i PET na skurcz w temperaturze 175°C w suchym powietrzu przy dwóch różnych temperaturach stabilizacji termicznej przędzy.

Figura 17 przedstawia wpływ temperatury suszarki urządzenia do relaksacji i zastosowanego skurczu przędzy na skurcz przędzy z 50:50 PTT:bawełna w temperaturze 175°C w suchym powietrzu.

Figura 18 przedstawia porównanie skurczu przy gotowaniu uformowanej przędzy z PTT i PET przy dwóch różnych temperaturach stabilizacji termicznej.

Figura 19 przedstawia porównanie obciążenia przy 5% odkształceniu dla uformowanej przędzy z PTT i PET przy dwóch różnych temperaturach stabilizacji termicznej.

Figura 20 przedstawia porównanie 2 minutowego procentowego spadku naprężenia dla uformowanej przędzy z PTT i PET przy dwóch różnych temperaturach stabilizacji termicznej.

Figura 21 przedstawia porównanie procentowego powrotu elastycznego (2 minutowe wydłużanie) dla uformowanej przędzy z PTT i PET przy dwóch różnych temperaturach stabilizacji termicznej.

Wytwarzanie polimerowego włókna staplowego z PTT w istniejących urządzeniach do PET jest możliwe. Z uwagi na to, że urządzenia stosowane przez różne firmy znacznie się różnią, wystąpią różnice w sposobie, w jaki należy prowadzić proces. Po dostosowaniu przez producenta włókna staplowego parametrów procesu do unikatowych właściwości PTT, wytwarzać można wiele różnych wyrobów w postaci włókien staplowych, przydatnych do stosowania jako uformowana przędza i włókniny. Włókna staplowe wykonane z PTT charakteryzują się doskonałą miękkością i układalnością i zapewniają miękkość, puszystość, kompatybilność w mieszankach, łatwość utrzymania w czystości i zachowanie kształtu wyrobów tekstylnych.

1.0 Topienie polimeru

1.1 Przesyłanie i suszenie żywicy

Pneumatyczne układy transportu o małej energii ograniczają do minimum tworzenie się pyłu przy przesyłaniu żywicy z pojemników transportowych, urządzeń przetwórczych i magazynów. Przed wytłaczaniem żywicy PTT należy wysuszyć do zawartości wilgoci 50 ppm lub poniżej. Taka zawartość wilgoci ogranicza do minimum degradację żywicy w wyniku hydrolizy podczas przędzenia ze stopu. Wiele typów suszarek przemysłowych z użyciem osuszonego powietrza z powodzeniem spełnia to wymaganie. Suszarki z sitami molekularnymi (13X & 4A), układy próżniowe i osuszacze na bazie chlorku litu spełniają wymagania odnośnie poziomów wilgoci w produkcji przemysłowej. Gdy jest to możliwe, korzystnie suszy się polimer powietrzem osuszonym sitami molekularnymi 13X (temperatura punktu rosy -40°C lub poniżej), ogrzanym do temperatury 130°C przy czasie suszenia 4-6 godzin. Zastosowanie suchego powietrza przy przesyłaniu wysuszonej żywicy z suszarki do wytłaczarki w sposób decydujący wpływa na ograniczenie do minimum hydrolizy podczas przędzenia ze stopu. W dużych suszarkach przemysłowych można prowadzić suszenie PTT z szybkością umożliwiającą dostosowanie się do szybkości wytłaczania. W takiej sytuacji konieczne mogą być wyższe temperatury suszarki. Temperatura powietrza do suszenia PTT nie powinna przekraczać 165°C . Czas przebywania w suszarce nie powinien przekraczać 4 godzin przy stosowaniu powietrza o temperaturze 165°C .

1.2 Wytłaczanie nierozciąganej przędzy (UDY)

Typowy układ do wytwarzania stopu obejmuje wytłaczarkę, nawój przędzalniczy, pompę stopu i pakiet przędzalniczy. Kluczowe znaczenie ma osiągnięcie jednorodnej, optymalnej lepkości stopionego polimeru przez ograniczenie do minimum temperatury przetwórstwa i czasu przebywania. Produkcja w skali przemysłowej UDY PTT z użyciem wytłaczarek zarówno dwuślimakowych, jak i jednoślimakowych, jest prosta. W wytłaczarkach dwuślimakowych konieczne może być zmniejszenie ciśnienia stopu w wytłaczarce o 25-50% (w stosunku do wytłaczania PET), aby uniknąć nadmiernej degradacji stopionego polimeru pod wpływem sił ścinających. W przemysłowej produkcji UDY PTT temperatura stopu w wytłaczarce wynosi $245-270^{\circ}\text{C}$. Należy zachować ostrożność przy wytwarzaniu UDY PTT przy temperaturze stopu $260-270^{\circ}\text{C}$, aby uniknąć degradacji stopionego polimeru, a następnie pogorszenia właściwości UDY. Optymalna temperatura wytłaczania stopu przy produkcji włókna staplowego PTT wynosi $245-253^{\circ}\text{C}$, korzystnie $245-250^{\circ}\text{C}$. W przyszłości żywice PTT o niższej lepkości istotnej będą prawdopodobnie wymagały niższych temperatur. Na fig. 4 pokazano, że lepszą zdolność do rozciągania osiąga się, gdy polimer wytłacza się w temperaturze 250°C , a nie w 240°C lub 260°C .

2.0 Przędzenie nierozciąganej przędzy (UDY)

2.1 Nawoje, pompy i pakiety przędzalnicze

Próby z zastosowaniem jednoskładnikowych i dwuskładnikowych układów wytłaczania przy wytwarzaniu staplowej UDY z PTT zakończyły się powodzeniem. Dostosowane do PET układy regulacji objętości i obrotów pompy przędzalniczej zazwyczaj spełniają wymagania niższego wydatku/stanowisko przy produkcji włókna staplowego PTT. Materiały filtracyjne powinny mieć minimalną wielkość porów $30\text{ }\mu\text{m}$. Często w przemysłowych pakietach przędzalniczych stosuje się minimalną ilość materiału filtracyjnego. We wczesnych stadiach rozwoju procesu produkcji włókna staplowego PTT korzystnie stosuje się warstwę materiału filtracyjnego o zwykłej grubości, w postaci piasku średnie-

go/grubego (90/120 mesh). Ocena równomierności średnicy włókna ułatwi ustalenie, czy należy optymalizować przędzalniczą filtrację pakietową czy ciśnienie stopu w układzie wytłaczania.

Układy wytłaczania w produkcji włókna staplowego dostosowane są do konkretnego zakresu lepkości żywicy, wydajności, temperatury stopu i czasu przebywania. Zazwyczaj przepustowość otworu wymagana przy produkcji włókna staplowego PTT jest o 20-30% mniejsza niż w przypadku wyrobów PET o porównywalnym denierze. Powoduje to zasadniczy wzrost czasu przebywania PTT wytłaczanego w urządzeniu do wytwarzania włókna staplowego PET. Wzrost czasu przebywania w stanie stopionym może prowadzić do degradacji, gdy temperatura stopionego materiału przekracza 260°C. Jeśli jest to możliwe, układy grzewcze linii przesyłowej i nawoju powinny wyrównywać temperaturę stopionego polimeru na wylocie wytłaczarki.

2.2 Dysze przędzalnicze

Dobór dysz przędzalniczych zależy od docelowego rozmiaru (w denierach) produktu i jest związany z ograniczoną przepustowością/otwór-minutę zapewniającą stabilne przędzenie ze stopu. Zasadniczo przy wytwarzaniu włókna staplowego PTT można stosować dysze przędzalnicze o standardowej konstrukcji, stosowane przy wytwarzaniu podobnych produktów PET. Jednakże wytwarzanie włókna staplowego PTT wymaga zazwyczaj kapilar o mniejszej średnicy w przypadku wyrobów o niższym denierze w porównaniu z wytwarzaniem włókna staplowego PET. Żywice PTT wykazują wyższą graniczną szybkość ścinania 7500-9000 s⁻¹ w przypadku przekroju kołowego, w zależności od warunków wytłaczania stopu.

Dobór dyszy przędzalniczej w oparciu o docelowy denier wyrobu w postaci włókna staplowego, przedstawiono w tabeli I.

T a b e l a I
Karta doboru dyszy przędzalniczej

Dokładny zakres w denierach przy 1100 m/minutę	1,0-1,3 deniera/stopę	1,30-1,75 deniera/stopę	1,40-1,85 deniera/stopę
Średnica dyszy przędzalniczej (mm)	0,23	0,25	0,35
1/d dyszy przędzalniczej	1,85	1,85	1,85-2,0
Graniczna przepustowość/otwór	0,32	0,41	0,45

Ważne jest zastosowanie długiej strefy kulminacji włókna (odległości od dyszy przędzalniczej do wałka odbierającego). Oznacza to, że długość tej strefy powinna wynosić 16-20 stóp, a nie standardowe 8-12, jak w przypadku PET. Skurcz procesowy UDY z PTT jest stosunkowo wysoki tak, że proces musi umożliwić osiągnięcie przez włókno trwałej struktury cząsteczkowej przed połączeniem wszystkich pojedynczych włókien w jedną dużą przędzę kierowaną do procesu rozciągania. Przy wytwarzaniu włókna staplowego PET nie stanowi to znaczącego problemu. PTT charakteryzuje się bardziej sprężystą krystaliczną morfologią, tak że dłuższa strefa kulminacji włókna ułatwia stabilizację przędzy, co pozwala producentowi uniknąć dodatkowych kosztów związanych z kondycjonowaniem powietrza.

2.3 Chłodzenie

Próby z zastosowaniem krzyżowych i promieniowych układów szybkiego chłodzenia zakończyły się powodzeniem. Z powodzeniem zastosowano promieniowe układy szybkiego chłodzenia z przepływem strumienia powietrza zarówno od wewnątrz na zewnątrz jak i od zewnątrz do wewnątrz. Wiązkę włókien należy schłodzić szybko i równomiernie tak, aby zapobiec skurczowi UDY w puszkach z uprzedzonym surowcem. Zastosowano chłodzenie do temperatury w zakresie 8-35°C, choć korzystne są temperatury 8-25°C. Ogólnie szybkości strumienia powietrza chłodzącego są ograniczone przebiegiem drogi nici UDY. Liczba monowłókien/stanowisko wynosi 350-3500. Przy wytwarzaniu włókna staplowego o drobnym denierze można zastosować nawet 6250 monowłókien/stanowisko w przypadku nowoczesnych promieniowych układów chłodzenia. Optymalizacja układów chłodzenia obejmuje ustalenie warunków, zapewniających najlepsze działania i najwyższe procentowe wydłużenie dla docelowych charakterystyk snucia UDY.

2.4 Apertura przędzalnicza

W opisie wszystkie powłoki nanoszone na włókna PTT podczas wytwarzania wytłaczanych i rozciąganych włókien staplowych określa się jako apertury przędzalnicze. Apertury przędzalnicze

stanowią powłoki na włóknie, zapewniające smarowanie, kohezję i dodatkową ochronę włókna PTT podczas wytwarzania włókna staplowego i dalszej obróbki w procesie produkcyjnym. Zarówno wieloskładnikowe fosforanowe apretury, jak i apretury na bazie oleju mineralnego, zastosowano z powodzeniem w produkcji włókna staplowego PTT. Sprawdzone apretury przędzalnicze dla PET i sposoby nanoszenia są odpowiednie dla początkowego wytwarzania wyrobów w postaci włókien staplowych PTT. Składy apretur przędzalniczych i sposoby nanoszenia można następnie zmieniać na podstawie analizy ich wpływu na przetwórstwo włókna staplowego.

2.5 Odbieranie

W przemysłowej produkcji UDY PTT zastosowano szybkość odbierania 900-1250 m/minutę. W urzędzeniu doświadczalnym szybkość odbierania UDY zmieniano w zakresie 500-2250 m/minutę. Przydatne jest przeprowadzenie kontrolowanej relaksacji pomiędzy odbierającymi wałkami napędowymi i wałkiem słonecznikowym przed zebraniem w puszcze kabla. Ochłodzenie wszystkich monowłókien z jednego stanowiska do temperatury 25-30°C jest niezbędne dla ograniczenia skurczu UDY w puszcze kabla.

3.0 Rozciąganie i obróbka wykończeniowa kabla

3.1 Przechowywanie UDY

W normalnych warunkach przechowywania UDY PTT proces starzenia zachodzi w ponad 90% w ciągu 8 godzin od wytłaczania. Właściwości UDY związane z rozciąganiem stabilizują się w ciągu 24 godzin i nie obserwuje się znaczących zmian we właściwościach związanych z rozciąganiem po 2-4 miesięcznym przechowywaniu w stałej temperaturze. UDY PTT kurczy się łatwiej i w niższych temperaturach niż UDY PET. Należy unikać przechowywania w temperaturze powyżej 25-30°C, gdyż zaczyna wówczas zachodzić skurcz UDY. Idealnie, szeregówkę z UDY PTT przechowuje się w klimatyzowanym pomieszczeniu, co pozwala zapobiec skurczowi. Dokładna temperatura, w której zaczyna się skurcz UDY PTT, zależy od warunków wytłaczania, chłodzenia, odbierania i przechowywania UDY. Nawet jeśli zajdzie skurcz UDY z PTT, można przetworzyć taką UDY w handlowy produkt w postaci włókna staplowego pierwszego gatunku podczas rozciągania z niewielkim wpływem na jakość produktu.

3.2 Wielkość szeregówki

Wielkość szeregówki w przypadku włókna staplowego PTT uzależniona jest od wielkości urządzenia produkcyjnego do karbikowania. Zazwyczaj wielkość szeregówki w przypadku włókna staplowego PTT stanowi około 60% równoważnej wartości w przypadku włókna staplowego PET z uwagi na większą objętość włókien PTT. Do zasilania urządzenia do karbikowania o szerokości 110 mm i wysokości 20 mm można z powodzeniem zastosować rozciągnięty kabel o 600000 denierach. Może to się zmienić, gdy wielkość urządzenia do karbikowania wzrośnie i/lub szybkość linii do rozciągania wzrośnie powyżej 100-130 m/minutę.

Z uwagi na to, że w przypadku większości linii produkcyjnych do rozciągania maksymalna szybkość linii wynosi 250-300 m/min, wzrost objętości komory karbikowania stanowi inny sposób poprawy wydajności linii do rozciągania.

3.3 Przygotowanie szeregówki i kabla

Należy unikać ogrzewania UDY PTT do temperatury ponad 25°C do czasu, gdy kabel z UDY znajdzie się pod równomiernym napięciem wałka. Pozwala to ograniczyć do minimum skurcz PTT wprowadzanego do procesu rozciągania i utrzymać równomierne napięcie włókna we wszystkich punktach przekroju kabla podczas rozciągania. Jeśli dopuści się do niekontrolowanego, nierównomiernego skurczu UDY, wahania w orientacji pomiędzy poszczególnymi puszkami ograniczą równomierność procesu rozciągania.

Korzystne jest stosowanie kąpieli do wstępnego nawilżania, z tym że temperatura nie powinna przekraczać 25°C, jeśli nie stosuje się wałków napędowych i chwytnych w celu ograniczenia do minimum napięcia w sekcji zasilającej urządzenie do rozciągania. Gdy wałki napędzające nie są dostępne, należy stosować kąpiel o możliwie jak najniższej, równomiernej temperaturze.

3.4 Proces rozciągania

Włókna staplowe PTT wytwarzano w układzie rozciąganie-relaksacja (Draw-Relax) i rozciąganie z odpężaniem (Draw Annealing). W procesie z rozciąganiem/relaksacją włókna staplowe poddaje się obróbce cieplnej i suszy pod zerowym napięciem, w celu zmniejszenia skurczu. W procesie tym otrzymuje się włókna o niskim module sprężystości przydatne do formowania przędzy PTT i mieszania z innymi włóknami o niskim module sprężystości, takimi jak wełna i włókna akrylowe. W procesie roz-

ciągania z odpężaniem poddaje się obróbce kabel na wałkach pod wysokim napięciem i otrzymuje się włókna o wyższym module sprężystości, bardziej odpowiednie do mieszania z niewielkimi ilościami jedwabiu sztucznego, bawełny lub z innymi włóknami o wysokim module sprężystości.

Początek rozciągania kabla z UDY w pierwszym stadium rozciągania powinien nastąpić pod wodą ogrzaną do temperatury co najmniej 60°C, korzystnie do 60-100°C. Utrzymywanie gorącego punktu rozciągania poprawia przebieg procesu rozciągania przez znaczące zmniejszenie wpływu warunków wytłaczania na osiągnięte stopnie rozciągnięcia. W razie potrzeby drugi etap rozciągania przeprowadza się w wyższej temperaturze niż pierwszy stopień rozciągnięcia, praktycznie w maksymalnej temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia przędzy, korzystnie w temperaturze 60-160°C, najkorzystniej w temperaturze 80-100°C. W przeciwieństwie do PET, PTT nie staje się szorstki w ogrzewanych kąpielach do rozciągania. Dodatkowe strefy rozciągania mogą być stosowane i zazwyczaj nieznacznie wydłużają one całkowity stopień rozciągnięcia w urządzeniu. Podstawowy stopień rozciągnięcia powinien być osiągany w pierwszym etapie.

Odpężanie lub relaksacja kabla włókna staplowego PTT przy 3% relaksacji na walcach w zestawie walców kalandra, o temperaturze 100-130°C powoduje wzrost wyjściowego modułu sprężystości finalnego włókna staplowego PTT o 12-14%. W procesie takim otrzymuje się włókna o wysokim module sprężystości, przydatne do produkcji uformowanej przędzy PTT i do mieszania z włóknami o wysokim module sprężystości, takimi jak bawełna, jedwab sztuczny i PET. Wyjściowy moduł sprężystości zwiększa się o 4% przy wzroście temperatury o 10°C w zakresie 130-150°C, gdy utrzymuje się relaksację w zestawie walców na poziomie 3%. Odpężanie kabla PTT w temperaturze powyżej 150°C może wymagać zwiększenia relaksacji na walcach kalandra, aby zapobiec nadmiernemu pękaniu włókien. Często nanosi się apreturę przędzalniczą w celu uzupełnienia apretury utraconej podczas rozciągania, z użyciem kąpeli zanurzeniowych lub przez nanoszenie stykającymi się wałkami przednim/tylnym, tuż przed etapem karbikowania.

3.5 Karbikowanie

Kabel PTT zgina się bardzo łatwo w porównaniu z kablem PET, z uwagi na jego niski moduł sprężystości przy zginaniu. Ten niski moduł sprężystości zapewnia również doskonałą chwytność i miękkość PTT. Na dodatek PTT jest o wiele bardziej puszysty niż PET. Niski moduł sprężystości przy zginaniu i wysoka puszystość wymagają następujących zmian w warunkach karbikowania:

- Wałek prowadzący i wałek karbikujący mają mniejszą średnicę, aby zapewnić lepszą kontrolę geometrii karbikowania.
- Numer ciężarowy zasilającego kabla musi być zmniejszony lub objętość urządzenia do karbikowania musi być zwiększona z uwagi na wyższą puszystość PTT. Zwiększona puszystość PTT może być powodem zmniejszenia numeru ciężarowego kabla podawanego do urządzenia do karbikowania korzystnie o 10-60%, korzystniej o 40-60%, w odniesieniu do numeru ciężarowego w denierach. Inny sposób stanowi zwiększenie objętości urządzenia do karbikowania o 10-50%, korzystnie 20-35% objętościowych. Można także zastosować połączenie takich sposobów.
- Idealnie, urządzenie do karbikowania powinno być wyposażone we wtryskiwacze pary wodnej i apretury przędzalniczej, aby lepiej kontrolować temperaturę komory do karbikowania.
- Konieczne może być zwiększenie precyzji regulacji ciśnienia i temperatury w komorze karbikowania.

Stabilność karbikowania i odbiór ulegają znaczącej poprawie, gdy w komorze urządzenia do karbikowania panuje temperatura co najmniej 85°C i ciśnienie wlotowe 300 kPa (3 bary). Częstotliwość karbikowania może być wyższa, a amplituda karbików niższa niż w przypadku porównywalnych włókien staplowych PET. Stabilność karbikowania i odbiór ulegają znaczącej poprawie, gdy temperatura w urządzeniu do karbikowania zwiększa się. Urządzenie do karbikowania nie powinno być ogrzewane nadmiernie, gdyż, w miarę jak stabilność karbików wzrasta, zwiększa się również kohezja włókna staplowego, co może spowodować wzrost defektów podczas gręplowania.

3.6 Suszenie, cięcie i pakowanie

Relaksacja (suszenie) włókna staplowego PTT w zwykłych suszarkach taśmowych przebiega bez problemów. Jednakże zarówno geometria karbików, jak i charakterystyka skurczu zmieniają się, gdy temperaturę suszarki zwiększy się do wartości przekraczającej najwyższą temperaturę w poprzednim procesie rozciągania. Przy wytwarzaniu włókna staplowego w procesie z rozciąganiem/relaksacją skurcz termiczny na sucho zarówno włókna staplowego, jak i następnie uformowanej przędzy spada, gdy temperatura suszarki wzrasta.

Przy wytwarzaniu włókna staplowego w procesie rozciągania z odprężaniem piec do relaksacji jest stosowany jako suszarka. Szybkości przepływu powietrza są stosunkowo wysokie, a temperatura powietrza jest stosunkowo niska (75-90°C), co ułatwia suszenie kabla. Nie jest to na tyle wysoka temperatura, aby doprowadzić do relaksacji włókna staplowego lub zmiany geometrii karbików. Kabel włókna staplowego tnie się na odcinki handlowe z użyciem zarówno obrotowych, jak i łagodnych nożyc typu konwertorowego, bez modyfikacji. W próbach przemysłowych do pakowania zastosowano urządzenie do belowania z podawaniem włókna staplowego PTT grawitacyjnie lub w strumieniu powietrza.

4.0 Ogólne receptury dla włókna staplowego 1,7, 2,5 i 3,33 dtex (1,5, 2,25 i 3 dpf - denier/włókno)

Próbne receptury dla trzech typowych włókien staplowych przedstawiono skrótowno w poniższej tabeli. Każde włókno staplowe wytwarzano w innym urządzeniu. Zazwyczaj przeprowadza się 2-3 próby na linii produkcyjnej w celu ustalenia procesu produkcyjnego dla włókna staplowego PTT. Receptury te ustalono z użyciem małej instalacji produkcyjnej. Mogą one ulec nieznacznym zmianom przy powiększaniu skali poprzez użycie większych urządzeń i wyższych szybkości produkcyjnych. UDY wytwarzano z użyciem stopu o temperaturze 253°C, z szybkością 1100 m/min. Utrzymanie takich współczynników rozciągnięcia wymaga równomiernych warunków wytłaczania tak, aby współczynnik wariacji średnicy monowłókien wynosił 3-5% we wszystkich pozycjach przędzenia. Takie współczynniki rozciągnięcia osiąga się w bardzo dobrze kontrolowanych, nowoczesnych urządzeniach. W starszych urządzeniach rzeczą normalną jest osiągnięcie jedynie 75-85% takich współczynników rozciągnięcia.

Receptury w tabeli II określają również warunki osiągnięcia wysokiego i niskiego skurczu dla każdego docelowego numeru ciężarowego włókna staplowego (w denierach). Poziom skurczu w procesie rozciągania zmniejsza się znacząco, gdy temperaturę kąpieli do rozciągania w pierwszym etapie podwyższa się do wartości ponad 60°C. Ponadto poziom skurczu w procesie rozciągania zmniejsza się nieznacznie w miarę jak zwiększa się współczynnik rozciągnięcia. Na dodatek skurcz w procesie rozciągania w urządzeniu do karbikowania i suszarce zmniejsza się również, gdy zastosuje się wałki kalandra do odprężania włókna. Zastosowano szybkości rozciągania dla produkcji przemysłowej, 100-130 m/min i doświadczalne szybkości rozciągania nawet do 225 m/min. W przemysłowym procesie z rozciąganiem/relaksacją pierwsze rozciąganie wykonuje się zazwyczaj w temperaturze 70°C, a drugie rozciąganie w temperaturze 100°C. W przemysłowym procesie z odprężaniem włókna staplowego pierwsze rozciąganie wykonuje się zazwyczaj w temperaturze 70°C, drugie rozciąganie w temperaturze 100°C, oraz walce kalandra o temperaturze 130°C przy relaksacji 0,95.

T a b e l a II
Próbne receptury dla włókna staplowego 1,5, 2,25 i 3,0 dpf (deniera/włókno)

Przędza nie rozciągana, dpf	4,0 dTex	3,2 dTex	6,4 dTex	6,8 dTex	9,2 dTex	9,7 dTex
1 Stopień rozciągnięcia $D^2/1$	2,73	2,73	2,74	2,74	2,75	2,75
2 Stopień rozciągnięcia $D^2/2$	1,10	1,10	1,15	1,15	1,20	1,20
Stopień rozciągnięcia w urządzeniu	3,00	3,00	3,15	3,15	3,30	3,30
Relaksacja produktu rozciągania w urządzeniu do karbikowania i suszarce	Wysoka	Niska	Wysoka	Niska	Wysoka	Niska
	20%	16%	18%	14%	16%	12%
Ostateczny produkt staplowy	1,7 dTex	1,7 dTex	2,5 dTex	2,5 dTex	3,3 dTex	3,0 dTex

4.1 Właściwości włókien staplowych

W powyższej dyskusji odnośnie właściwości przy rozciąganiu przyjmuje się, że surowiec dla szeregówki jest rozciągnięty do 90% wytrzymałości kabla na zerwanie. Typowe włókno staplowe PTT otrzymane w procesie z rozciąganiem-relaksacją będzie zazwyczaj wykazywać wytrzymałość na rozciąganie 2,7-3,0 cN/dTex i wydłużenie 80-90%. Typowe przemysłowe włókno staplowe otrzymane w procesie z rozciąganiem/odprężaniem będzie wykazywać odpowiednio 3,4-3,5 cN/dTex i wydłużenie 60-65%. Poniższa krzywa zależności pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem (fig. 2) jest przydatna w dokonaniu oceny możliwych zakresów właściwości włókna staplowego dla PTT.

Wysoka wytrzymałość na rozciąganie i małe wydłużenie włókna staplowego PTT stanowi wyzwanie produkcyjne z uwagi na szybką relaksację kabla PTT w warunkach karbikowania. W próbach z pojedynczym monowłóknem przeprowadzona w urządzeniu doświadczalnym osiągnęto wytrzymałość włókna na rozciąganie nawet 4 cN/Tex przy wydłużeniu 45%. Można wytwarzać włókno staplowe PTT o wytrzymałości na rozciąganie ponad 3,5 cN/Tex w wysoce zoptymalizowanym procesie z rozciąganiem/odprężaniem. W tych wysiłkach krytyczną rolę odgrywać będzie regulacja warunków karbikowania.

P r z y k ł a d 1. Kontrolowanie skurczu nie rozciąganej przędzy podczas wytłaczania i przechowywania

Ocena skurczu nierozciąganej przędzy (UDY) z PTT, przędzonej w dwóch różnych miejscach, w znacznie różniących się warunkach. Wyniki prób wskazują, że najlepiej jest przechowywać UDY z PTT w temperaturze poniżej 31°C, aby uniknąć nadmiernego skurczu, ponad 2-3%, jak to pokazano na fig. 5. Na wykresie tym przedstawiono % skurczu przy starzeniu nie-rozciąganej przędzy, zanurzonej w kąpielach wodnych o różnych temperaturach - 30°C, 31°C, 32°C i 35°C. Warunki przędzenia pokrywały zakres rozciąganego produktu o wymiarze w denierach/włókno (dpf) od 0,8 do 4,5 dpf i zakres operacyjny przerobu i szybkości odbierania dla różnych doświadczalnych linii do produkcji włókna staplowego, jednej w miejscu A i drugiej w miejscu B.

Na wykresie tym przedstawiono również, że skurcz UDY PTT bardziej zależy od warunków przędzenia niż od temperatury powietrza chłodzącego. W miejscu A zastosowano powietrze chłodzące o temperaturze 25°C, a w miejscu B zastosowano powietrze chłodzące o temperaturze 16°C.

Nadmierny skurcz nie rozciąganej przędzy jest niepożądany, gdyż może to zwiększyć zmienność produktu w postaci włókna staplowego, jeśli nie będzie właściwie kontrolowany.

P r z y k ł a d 2. Skurcz rozciąganych wstęp włókna staplowego PTT

Rozciąganie w kąpeli o temperaturze 60°C lub wyższej eliminuje jakikolwiek wpływ osiągniętej w wyniku przędzenia struktury na skurcz rozciągniętego włókna.

Skurcz rozciągniętego włókna zmniejsza się ze wzrostem temperatury kąpeli do rozciągania, z tym że wpływ ten jest stosunkowo niewielki w temperaturze powyżej 60°C. Skurcz zmniejsza się również ze wzrostem całkowitej orientacji (stopnia rozciągnięcia), ale wpływ ten jest bardzo mały w wyższej temperaturze kąpeli do rozciągania. Gdy skurcz jest niewrażliwy na parametry przędzenia i rozciągania, karbikowanie staje się bardziej stabilne i zmniejsza się zmienność produktu. Rozciąganie w temperaturze powyżej 60°C jest zalecane i powinno zapewnić stabilność operacji karbikowania.

W oparciu o dane dotyczące skurczu wyznaczono przewidywane wskaźniki relaksacyjne dla karbikowania i suszenia/relaksacji w funkcji temperatury urządzenia do suszenia/relaksacji. Choć kształt krzywej jest prawidłowy i może być wykorzystany do ekstrapolacji znanych danych, wzmocnienie wskaźnika okazało się zbyt wysokie.

Okazuje się, że jest mało prawdopodobne przewidywanie skurczu w funkcji temperatury urządzenia do suszenia/relaksacji na podstawie danych dotyczących skurczu dla PTT.

Zakres parametrów przędzenia zbadanych na pilotowej linii do rozciągania był następujący:

- Temperatura bloku 240-260°C
- 0,432-0,865 g/otwór · min (kapilara 0,4 mm)
- Szybkość przędzenia 1000-2000 m/min

Tak otrzymane przędze rozciągano przy 3 współczynnikach rozciągania:

- Stopień rozciągnięcia przy zerwaniu (BODR) - 0,1
- BODR - 0,2
- BODR - 0,4

Takie parametry, w połączeniu z dużą zmiennością orientacji po przędzeniu, zapewniały szeroki zakres orientacji po przędzeniu.

Zastosowano kąpiele do rozciągania włókna staplowego o trzech temperaturach:

- 40°C
- 55°C
- 70°C

Był to maksymalny praktyczny zakres pracy urządzenia. Rozciągnięte wstęgi zostały całkowicie scharakteryzowane. Wyniki skurczu zanalizowano poniżej.

W przeciwieństwie do wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia, które w przypadku PTT, PET i innych przędzonych ze stopu polimerów, jest przede wszystkim funkcją całkowitej orientacji, skurcz jest o wiele bardziej wyrafinowanym wskaźnikiem struktury włókna, na który ma wpływ orientacja oraz, co jest ważniejsze, krystaliczność.

Celem tej części doświadczeń było znalezienie odpowiedzi na następujące pytania dotyczące skurczu, przedstawione w kolejności ich ważności dla projektowania procesu.

1. Czy różnice w strukturze przędzy podczas rozciągania utrzymują się, czy też proces rozciągania zamazuje je? Ma to istotny wpływ na projektowanie procesów i procedur przędzenia.

2. Jak temperatura kąpieli do rozciągania wpływa na skurcz? Reszkowy skurcz po rozciąganiu jest głównym czynnikiem wpływającym na to, jak łatwo można karbikować włókno. Z reguły włókna o wysokim skurczu karbikują się łatwo. Gdy skurcz jest silnie zależny od temperatury kąpieli do rozciągania i orientacji, urządzenie do karbikowania musi być często ponownie regulowane, aby odzwierciedlić zmiany w warunkach rozciągania, a karbikowanie jest mniej równomierne.

3. Jak silny skurcz wystąpi, gdy włókno jest rozciągane i karbikowane, oraz jaki mają na to wpływ warunki przędzenia i rozciągania? Te informacje wykorzystuje się do obliczania wskaźnika relaksacji w modelu przędzenia.

4. Jaki dodatkowy skurcz produktu będzie występował w wyższych temperaturach, gdy włókno ulega swobodnej relaksacji w suszarce w danej temperaturze?

Model potwierdzony jako przydatny w przypadku PET, oparty był na następujących założeniach.

Przy ogrzewaniu powyżej temperatury zeszklenia, włókno, o ile nie zostanie ponownie odkształcone, będzie kurczyć się tak długo, aż wszystkie obszary amorficzne ulegną dezorientacji.

Gdy temperaturę podnosi się powyżej temperatury zeszklenia, dodatkowe zorientowane obszary amorficzne pojawiają się jako stopione kryształy. Te nowo powstałe obszary amorficzne ulegają następnie dezorientacji, co powoduje dodatkowy skurcz. Dlatego ogólnie im wyższa jest temperatura, tym wyższy jest skurcz.

Wskazane jest podanie szeregu definicji, które mają nieco ogólny charakter. Temperaturę zeszklenia definiuje się jako temperaturę, w której nie odkształcone amorficzne łańcuchy mogą swobodnie ulegać dezorientacji, zgodnie z wymogami II zasady termodynamiki. Amorficznymi obszarami są te obszary, które nie są krystaliczne. Krystalicznymi obszarami są te, które nie ulegają dezorientacji w danej temperaturze. Istnieje dowolnie wiele sposobów definiowania obszarów krystalicznych w oparciu o krzywe TGA, charakterystyki rentgenowskie, gęstość itp. i wszystkie one udzielają mniej lub bardziej różniących się, ale zbliżonych odpowiedzi odnośnie % krystaliczności. Dla celów niniejszej dyskusji kryształy definiuje się w oparciu o ich zdolność do zachowania orientacji w danej temperaturze.

Swoiste w tym modelu jest założenie, że obróbka cieplna pasma powoduje jedynie ropienie się fazy krystalicznej i dezorientację włókna. W przypadku przędzy PET poddanej relaksacji w procesach z krótkim czasem przebywania, model ten sprawdza się dobrze. Działa on stosunkowo dobrze w przypadku procesów obróbki włókien staplowych o czasach przebywania kilku minut, ale jego prawidłowość w przypadku PTT przed wykonaniem tej pracy była nieznana.

Wykres zmian długości przy orientacji na fig. 6 można wykorzystać do zilustrowania tego procesu. Wykres ten przedstawia, co stanie się, jeśli rozciąga się włókno od jego długości przy zerowej dwójłomności do długości próbki włókna, l_f . Gdy włókno to ogrzewa się do temperatury T_1 , jego długość zmniejsza się do l_1 , gdyż wszystkie obszary amorficzne ulegają dezorientacji oraz wszystkie kryształy, które nie są stabilne w T_1 , topią się i również ulegają dezorientacji.

Włókno nie ulega dezorientacji całkowicie, gdyż w dalszym ciągu istnieją kryształy, które są stabilne w T_1 . Gdy temperatura wzrośnie do T_2 , dodatkowe kryształy stopią się, staną się amorficzne, ulegną dezorientacji i długość zmniejszy się jeszcze bardziej. Można by sądzić, że możliwy jest skurcz całkowity do zerowej dwójłomności, współczynnika rozciągnięcia 1,0, ale w praktyce istnieje pewna ilość kryształów, które zachowują stabilność do temperatury topnienia i powyżej, (co powoduje problemy w polimeryzacji PET). Nie ulegają one dezorientacji i w związku z tym reorientacja nigdy nie może być całkowita.

Po powyższym wstępie można odnieść się do pytań odnośnie doświadczeń.

Czy różnice w strukturze przędzy podczas rozciągania utrzymują się?

Można by oczekiwać, że skurcz powinien być silnie zależny od współczynnika rozciągnięcia, gdyż właśnie to powoduje utratę orientacji. W przypadku PET jest to w pewnym stopniu słuszne, ale efekt ten jest zdecydowanie przesłonięty przez fakt, że w miarę jak orientacja zwiększa się, zwiększa się również skłonność do tworzenia się obszarów krystalicznych tak, że występują przeciwne efekty w postaci wzrostu orientacji. Ponadto w przypadku PET w podwyższonej temperaturze kąpieli do rozciągania, cała pamięć związana z przędzeniem jest wymazywana, przynajmniej w odniesieniu do skur-

czu. Orientację można w przybliżeniu przedstawić jako ogólny parametr orientacji (TOP) (denierowy stopień rozciągnięcia/naturalny stopień rozciągnięcia).

W celu wyliczenia naturalnego współczynnika rozciągnięcia trzeba wyznaczyć właściwą szybkość rozciągania dla urządzenia laboratoryjnego i mieć doświadczenie, które zapewniłoby otrzymywanie powtarzalnych wyników. Pojedynczą rurkę przędzoną z wydajnością 40 #/godz., w temperaturze 240°C i 1500 m/min badano przy szybkościach odkształcania w zakresie 200-800%/minutę. Wykonano 3 pomiary i krzywe naniesiono na jeden wykres. Wyniki były zadowalająco powtarzalne przy wszystkich szybkościach odkształcania, co świadczyło o dobrym doświadczeniu laboratoryjnym i sprawności urządzenia. We wszystkich doświadczeniach otrzymano charakterystyczne krzywe, przedstawione na fig. 3. Naturalny współczynnik rozciągnięcia można łatwo wyliczyć z wykresów, w następujący sposób:

$$\text{NDR} = 1 + (S_n/100) \quad (1)$$

gdzie: S_n oznacza % odkształcenia przy naturalnym odkształceniu rozciągającym.

Jest to równoważne klasycznej definicji NDR, zgodnie z którą:

$$\text{NDR} = l_d/l_s \quad (2)$$

gdzie: l_d oznacza długość w naturalnym punkcie przegięcia przy rozciągnięciu; l_s oznacza długość próbki po przędzeniu.

W pierwszym etapie ustala się, które zmienne są statystycznie znaczące przy przewidywaniu skurczu w danej temperaturze. Jako procedurę zastosowano procedury regresji z krokiem do przodu i krokiem do tyłu, w programie Sigma Stat 2.0 z wartością wejściową $F > 4,0$ i odrzucaną wartością $P < 0,05$.

Wyniki zestawione w tabeli III wskazują:

- Obie procedury były zasadniczo zgodne.
- Przy rozciąganiu w temperaturze 60°C lub wyższej, wahania w warunkach przędzenia nie odgrywają znaczącej roli w skurczu rozciągniętego włókna.
- Ogólny parametr orientacji oraz, co jest zaskakujące, temperatura bloku, stanowiły mało znaczące parametry w odniesieniu do skurczu przy temperaturze rozciągania 45°C.

Można wyciągnąć wniosek, że temperaturę rozciągania 60°C lub wyższą należy zastosować do wymazania jakiegokolwiek wpływu przędzenia na skurcz produktu. Dane te wspierają hipotezę, że podobnie jak w przypadku PET, struktura powstała podczas przędzenia jest wymazywana, gdy temperatura rozciągania jest znacząco wyższa od T_g . Równania regresji dla korelacji z $r^2 > 0,5$ podano niżej w tabeli. Należy zwrócić uwagę, że brak jest takich danych dla $T > 60^\circ\text{C}$.

T a b e l a III
Analiza regresyjna skurczu wstęgi

Temperatura kąpieli rozciągającej, °C	Skurcz	Test do przodu		Test do tyłu	
1	2	3	4	5	6
		Zmienne	r^2	Zmienne	r^2
45	Gotowanie	TOP, T_b	0,666	TOP, T_b	0,666 (1)
"	125°C	TOP, T_b	0,695	TOP, T_b	0,695 (2)
"	140°C	TOP, T_b	0,540	TOP, T_b	0,540 (3)
"	175°C	TOP, T_b	0,489	TOP, T_b	0,441
"	197°C	TOP	0,126	TOP	0,126
60	Gotowanie	Q_h	0,190	Q_h	0,153
"	125°C	TOP	0,188	Q_h	0,131
"	140°C	TOP	0,241	TOP	0,241
"	175°C	AVE	na	AVE	na
"	197 °C	AVE	na	AVE	na

cd. tabeli III

1	2	3	4	5	6
75	Gotowanie	AVE	na	AVE	na
„	125°C	Q_h, S_m	0,273	Q_h, S_m	0,273
„	140°C	AVE	na	AVE	na
„	175°C	AVE	na	AVE	na
„	197°C	AVE	na	AVE na	

TOP = ogólny parametr orientacji = (denierowy stopień rozciągnięcia/naturalny stopień rozciągnięcia)

 T_b = temperatura bloku, °C Q_h = wydajność otworu, g/otwór · minutę S_m = szybkość przędzenia, m/minutę

AVE = wszystkie niezależnie zmienne wyeliminowano

na = nie analizowano

Jak temperatura kąpieli do rozciągania wpływa na skurcz ?

Figury 7-11 stanowią wykresy skurczu podczas gotowania i skurczu przy ogrzewaniu na sucho w temperaturach 125, 140, 175 i 197°C, dla stosowanych 3 temperatur kąpieli do rozciągania. Wyrażnie widać, że następuje zdecydowana zmiana mechanizmu w temperaturach pomiędzy 45 i 60°C, zbadaną następną wyższą temperaturą. W temperaturze ponad 60°C skurcz jest prawie niezależny od orientacji i stosunkowo niewrażliwy na temperaturę kąpieli.

Wyższe temperatury kąpieli rzeczywiście zmniejszają skłonność do skurczu w niewielkim stopniu, ale niezbyt znacząco w odniesieniu do zdolności do karbikowania lub prawdopodobnych właściwości użytkowych produktu.

Obróbkę w temperaturze 60°C lub wyższej zaleca się, gdyż upraszcza to znacznie działanie urządzenia do karbikowania. Regulacja urządzenia do karbikowania w tych warunkach nie jest wymagana, z wyjątkiem dokonywania korekt związanych z gęstością denierową w urządzeniu do karbikowania (denier/liniowy cal urządzenia do karbikowania, dtex/liniowy cm urządzenia do karbikowania).

Jak temperatura przędzenia i kąpieli do rozciągania wpływa na wskaźnik relaksacji ?

Figury 7-11 i analiza wariancji wskazują, że skłonność do skurczu rozciągniętego pasma jest niezależna od warunków przędzenia i jedynie słabo zależna od orientacji, z wyjątkiem najniższej zbadanej temperatury, 45°C.

Figura 12 przedstawia zależność pomiędzy temperaturą suszarki i wskaźnikiem relaksacji dla rozciąganych pasm. Przy temperaturze kąpieli do rozciągania powyżej 60°C linia poprowadzona przez górne ugrupowanie punktów danych powinna aproksymować wskaźnik relaksacji. Jest to dobry punkt wyjściowy, ale wartość może być zbyt wysoka (skurcz za niski) gdyż przy pomiarze skurczu stosuje się mały ciężarek przyłożony do próbki tak, aby jej relaksacja nie przebiegała całkowicie swobodnie, jak to powinno być w typowej przemysłowej suszarce urządzenia do relaksacji.

Jednakże krzywa powinna mieć prawidłowy kształt i z tego względu dobrze nadawać się do ekstrapolacji wpływu temperatury, gdy otrzymuje się dane bardziej specyficzne dla urządzenia.

Czy można przewidywać skurcz produktu po relaksacji w oparciu o dane dotyczące skurczu wstęgi ?

W oparciu o fig. 3 i prosty model skurczu dla PET stwierdzono, że jeśli włókno w l_f umieści się w suszarce w temperaturze T_1 , będzie ono tracić amorficzną orientację, część kryształów stopi się i ulegnie dezorientacji, a jego długość będzie zmniejszać się do długości l_1 . Podobnie, jeśli próbkę o długości l_f umieści się w suszarce o temperaturze T_2 wyższej niż T_1 , będzie się ona kurczyć bardziej, gdyż więcej materiału krystalicznego stopi się w wyższej temperaturze i skurczy się do długości l_2 .

Matematycznie skurcz można przedstawić następująco:

Niech:

$$\Phi_1 = \% \text{ skurczu w } @ T_1/100 \quad (1)$$

$$\Phi_2 = \% \text{ skurczu w } @ T_2/100 \quad (2)$$

Wówczas, z definicji skurczu przy ogrzewaniu na sucho:

$$\Phi_1 = (l_f - l_1) / l_f = 1 - l_1 / l_f \quad (3)$$

$$\Phi_2 = 1 - l_2 / l_f \quad (4)$$

Co może się zdarzyć, gdy bada się w T_2 skurcz próbki poddanej swobodnej relaksacji w T_1 ?

Jeśli wzrost fazy krystalicznej lub zmiana inna niż topienie się i dezorientacja nie zajdzie podczas pierwszego procesu skurczu, powinna się ona skurczyć do l_2 .

Pierwszy skurcz następuje wówczas, gdy włókno znajduje się w urządzeniu do relaksacji, a drugi skurcz stanowi skurcz reszkowy w produkcie po relaksacji. W pewnym stopniu PET zachowuje się zgodnie z tymi założeniami tak, że można oszacować skurcz produktu poddanego relaksacji na podstawie skurczu rozciąganych wstępnie przy ogrzewaniu na sucho.

W tym celu trzeba obliczyć skurcz w przypadku, gdy produkt, który skurczył się w T_1 , kurczy się po raz drugi w T_2 . Można to osiągnąć przez wykorzystanie definicji skurczu i fig. 3, w następujący sposób:

$$\Phi_{ps} = (\% \text{ skurcz próbki, która skurczyła się w } T_1, \text{ podczas kurczenia w } T_2) / 100 \quad (5)$$

$$\Phi_{ps} = (l_1 - l_2) / l_1 = 1 - l_2 / l_1 \quad (6)$$

Gdy równania 3 i 4 wykorzystamy do wyeliminowania l_1 i l_2 w odniesieniu do zmierzonych skurczu podczas ogrzewania na sucho w dwóch różnych temperaturach, doprowadzi to do:

$$\Phi_{ps} = 1 - (1 - \Phi_2) / (1 - \Phi_1) \quad (7)$$

Z zależności tej oraz w oparciu o zmierzone skurcze, można obliczyć oczekiwany skurcz w T_2 po relaksacji w suszarce w T_1 .

Figura 13 przedstawia wykres przewidywanego skurczu dla technicznie przypadku wysokiej orientacji i wysokiej temperatury kąpieli. Okazuje się, że przewidywane skurcze włókna po danej relaksacji w suszarce są o wiele za niskie. Oznacza to, że oprócz prostej dezorientacji znaczące zmiany fazy krystalicznej zachodzą w suszarce/urządzeniu do relaksacji.

P r z y k ł a d 3. Ocena wpływu stabilizacji termicznej włókna staplowego PTT na właściwości uformowanej przędzy PTT w warunkach ogrzewania w stanie odkształconym

Oceniano przędze PTT, mieszanka PTT/PET, mieszanka PTT/bawełna i PET (tabela IV)

Pękanie monowłókien podczas wytłaczania syntetycznych włókien PTT zdecydowanie pogarsza zdolność produkcyjną i jakość produktu. Korzystne są żywice PTT o IV w zakresie 0,55-1,0, korzystniejsze są te o IV w zakresie 0,675-0,92, a najkorzystniejsze te o IV w zakresie 0,72-0,82.

Wytwarzanie włókien syntetycznych z PTT o lepkości istotnej w zakresie 0,72-0,82 ułatwia poprawę procesu wytwarzania włókien syntetycznych i jakości produktu bez znaczącego pogorszenia właściwości końcowych włókna.

Zmniejszenie lepkości istotnej PTT ułatwia:

1. Zmniejszenie zakresu zmian granulatu w porównaniu z lepkością wytłaczanego włókna.
2. Poprawę jednorodności stopionego polimeru w pakiecie przędzalniczym. Żywica PTT o IV 0,92 wymaga skuteczniejszych układów pakietu filtracji przy przędzeniu w celu utrzymania brzegowych wydajności przy wytłaczaniu.
3. Poprawę procesu produkcyjnego przez zmniejszenie liczby pękniętych włókien podczas produkcji.
4. Możliwość prowadzenia procesu w niższej temperaturze wytłaczania w przypadku wytłaczanych włókien o wymiarze poniżej 2 deniery/włókno. Wiadomo, że PTT ulega degradacji przy wytłaczaniu stopu w temperaturze powyżej 260°C. Przy wytwarzaniu syntetycznego włókna o niższym numerze ciężarowym (włókna poniżej 2 dpf) przy zastosowaniu żywicy o IV 0,92, trzeba podwyższyć temperaturę wytłaczania stopu w celu obniżenia lepkości stopu w takim stopniu, aby uniknąć nadmiernych turbulencji przy płynięciu stopu i degradacji stopu, co powoduje pękanie włókien podczas wytłaczania.
5. Zmniejsza stopień skurczu wytwarzanych włókien, co ułatwia proces rozciągania i/lub nawijania na pakiety przędzy staplowej.

Przędze staplowe wykonane z PTT są zaskakująco sprężyste - wykazują powrót elastyczny przy wydłużeniu o 15-25% wyjściowej długości przędzy. Taką sprężystość wykazują również przędze staplowe wykonane z jednorodnych i niejednorodnych mieszanek włókien, w których PTT stanowi główny składnik włókna, pod względem masy i/lub długości. Ponadto ten powrót elastyczny zostaje zachowany po kilkuset cyklach. Sprężystość jest wystarczająca do tego, aby poprawić charakterystykę zachowania kształtu tkanin wykonanych z przędzy staplowej PTT i z mieszanych przędzy staplowych. Prawidłowo wykonane i wykończone materiały, które zawierają jako podstawowy składnik przędzę staplową PTT (w % wagowych długości) mogą wykazywać nieoczekiwanie wysoki powrót elastyczny, w przypadku tkanin i dzianin (przy badaniu przez ponad 500 cykli ręcznie i 200 cykli w aparacie). Wy-

nalazek obejmuje swym zakresem wytwarzanie przędzy staplowych drogą przerobu włókna staplowego w strukturę skręconej przędzy, w dowolny sposób. Uformowana przędzę można przetworzyć ręcznie, z użyciem kołowrotka, drogą przędzenia obrączkowego, przędzenia bezwrzecionowego, przędzenia pneumatycznego lub z użyciem innych typów urządzeń do przerobu włókna staplowego na przędzę.

Przędze staplowe wykonane z bawełny, wełny, akrylu i PET nie są sprężyste. W celu otrzymania z tych włókien sprężystych przędzy staplowych, w przemyśle powszechnie dodaje się ciągle sprężyste włókna, do wnętrza przędzy lub do tkaniny, aby otrzymać końcowy wyrób włókienniczy o właściwościach sprężystych. Takie rozwiązania są droższe niż zastosowanie bazowej przędzy staplowej wykonanej z PTT. Znaczenie wynalazku polega na tym, że producenci wykorzystujący technologie bazowej przędzy staplowej mogą produkować sprężystą uformowaną przędzę o wartości handlowej bez inwestowania w droższe urządzenia do formowania rdzeniowej uformowanej przędzy lub wprowadzania sprężystych włókien ciągłych do struktury tkaniny, co następnie komplikuje farbowanie i wykańczanie tkaniny.

Starano się w krótki sposób scharakteryzować, jak właściwości włókna staplowego poddanego stabilizacji termicznej wpływają na właściwości przędzy wykonanych z włókna staplowego PTT i z włókna staplowego PTT zmieszanego z bawełną oraz z włókna staplowego PTT zmieszanego z włóknem staplowym PET. Jak to wynika z tabeli IV, mieszane przędze z PET i bawełną otrzymano z włókien staplowych od szeregu dostawców, wytworzonych przy różnej temperaturze urządzenia do relaksacji i o znacząco różnej karbikowatości. Wskutek tego nie można w pełni ocenić wpływu mieszania z innymi włóknami. W związku z tym należy zachować ostrożność przy wyciąganiu wniosków odnośnie dokładnego wpływu składu mieszanek w tych doświadczeniach. W każdym z tych przykładów badano skurcz, moduł sprężystości, zanik naprężenia i powrót elastyczny. Czynniki te są zasadniczo niezależne i w pracy tej badano je osobno.

T a b e l a IV
Właściwości włókien

Próba nr	PTT5-CR1-2	PTT5-CR1-3	PTT-CR1-4
Temperatura pieca do relaksacji włókna, °C	105	120	135
Numer ciężarowy, denier/włókno	1,75	1,80	1,79
Wytrzymałość na rozciąganie, cN/dtex	3,52	3,49	3,24
Wydłużenie przy zerwaniu, %	48	45	44
Obciążenie przy 10% odkształceniu, cN/dtex	0,83	1,21	1,13
Ręczny wskaźnik karbikowania, %	28	19	18,5
Karbiki/cal	14,8	15,8	14,2
Wykonana przędza	100% PTT	50% PTT i 50% bawełny	50% PTT i 50% PET

W odniesieniu do skurczu uformowanej przędzy przy ogrzewaniu na sucho w temperaturze 175°C:

- Skurcz uformowanej przędzy przy ogrzewaniu na sucho zmniejsza się wraz z temperaturą suszarki w przypadku wszystkich badanych mieszanek (100% PTT, 100% PET, 50/50 PTT/PET i 50/50 PTT/bawełna).

- Skurcz przy ogrzewaniu na sucho zwiększa się o około 1/2% na każdy procent przeprowadzanego rozciągania (lub relaksacji) w przypadku wszystkich badanych mieszanek.

- Skurcz uformowanej przędzy PTT był o 2-2,5% niższy niż w przypadku przędzy PET.

- Dane dla PTT dokładnie pasują do modelu amorficznej dezorientacji dla skurczu.

W odniesieniu do skurczu uformowanej przędzy przy gotowaniu:

- Skurcz przy gotowaniu zmniejsza się wraz z temperaturą suszarki w przypadku wszystkich badanych mieszanek.

- Skurcz przy gotowaniu wzrasta o około 0,4% na każdy 1% przeprowadzanego rozciągania w przypadku wszystkich badanych mieszanek.

- Skurcz przy gotowaniu uformowanej przędzy PTT był o około 1% niższy niż w przypadku przędzy PET, gdyż wykonane one zostały w procesie rozciągania z relaksacją, podczas gdy próbki PET były wykonywane sposobem rozciągania z odprężaniem.

W odniesieniu do uformowanej przędzy przy odkształceniu 5% (rozciągniętych):

Tkaniny określa się jako „rozciągliwe”, gdy bardzo mała siła jest wymagana do zmiany ich długości w znaczący sposób. W tym zestawie prób, w celu scharakteryzowania rozciągania obserwowano siłę niezbędną do odkształcenia tkaniny o 5%. Główną zmienną wpływającą na wszystkie badane mieszanki było zastosowane rozciągnięcie. Temperatura suszarki była o wiele mniej istotna. Z oceny tej wynika, że:

- W przypadku PTT siła niezbędna do rozciągnięcia o 5% była 3-4 razy niższa niż w przypadku PET (większa rozciągliwość).

- Wielkość rozciągnięcia PTT zmniejsza się wraz z zastosowanym rozciągnięciem i wynosi 1/10 wartości dla PET (0,01 gpd wzrostu/1% rozciągnięcia, w porównaniu z 0,1). Z tego względu przyłożone rozciągnięcie w przypadku PTT można wykorzystać do modyfikacji właściwości przędzy, bez konieczności stosowania dużego rozciągnięcia przędzy.

- Na rozciągnięcie 100% przędzy PTT zasadniczo nie mają wpływu warunki stabilizacji termicznej.

Zanik naprężeń uformowanej przędzy

To, w jakim stopniu przędza lub tkanina będzie powracać do stanu wyjściowego po poddaniu danemu odkształceniu, przy danej długości, zależy od dwóch czynników:

1. Jak duży zanik naprężenia następuje przy utrzymywaniu odkształcenia.

2. Stopień powrotu po zwolnieniu odkształcenia. Czynniki te są zasadniczo niezależne i w pracy tej zbadano je osobno:

- Zanik naprężenia w PTT był niezależny od temperatury stabilizacji termicznej i zmniejszał się liniowo wraz ze wzrostem zastosowanego rozciągnięcia (0,5% spadku zaniku naprężenia/1% zastosowanego rozciągnięcia przy stabilizacji termicznej).

- Zanik naprężenia w PTT zmniejszał się ze wzrostem temperatury suszarki i liniowo wraz ze wzrostem zastosowanego rozciągnięcia. Wpływ zastosowanego rozciągnięcia był znacząco silniejszy niż w przypadku PET (~ 0,9%/1% zastosowanego rozciągnięcia).

- PTT i PET wykazują w przybliżeniu taki sam stopień zaniku naprężenia.

- Przędze z mieszanki PTT/PET zachowują się w przybliżeniu pośrednio w stosunku do odpowiednich czystych przędzy przy ~ 0,7%/1% zastosowanego rozciągnięcia.

- Zanik naprężenia w przypadku przędzy z mieszanki PTT/bawełna był niezależny od warunków stabilizacji termicznej.

Powrót uformowanej przędzy

Powrót w przypadku przędzy PTT dla tego zestawu próbek był o wiele mniejszy od obserwowanego dla próbki ostatnio badanej próbki przędzy półprzemysłowej, wykazującej 98% powrotu. Przyczynę może stanowić zastosowanie w przetwórstwie włókien suszarki o temperaturze 100°C. Podstawową zmienną stabilizacji termicznej, wpływającą na powrót w przypadku wszystkich badanych próbek stanowiło zastosowane rozciągnięcie, przy czym wzrost zastosowanego rozciągnięcia powoduje wzrost powrotu:

- Powrót PTT zwiększa się o 0,9%/1% zastosowanego rozciągnięcia.

- PTT zasadniczo wykazuje o 5-10% wyższy powrót niż PET.

- Dane dla mieszanki PTT/bawełna były bardzo mylące, ale ogólne tendencje były takie same jak w przypadku czystych przędzy.

Podstawy skurczu

W przypadku włókien z półkryształicznego polimeru o znaczącej orientacji, orientacja związana jest z dwoma obszarami, obszarami krystalicznymi i obszarami amorficznymi łączącymi domeny krystaliczne. Zazwyczaj wielkość kryształów mieści się w pewnym zakresie, a orientacja obszarów krystalicznych może się wahać.

Gdy włókno znajdzie się w temperaturze niższej od temperatury zeszklenia, zmiana długości jest bardzo powolna i określana jest jako pełzanie. Zazwyczaj wszystkie użyteczne włókna tekstylne charakteryzują się małą szybkością pełzania przy braku obciążenia. Gdy włókno ogrzewa się do temperatury powyżej T_g , obszary amorficzne stają się ruchliwe i przy braku siły utrudniającej, ulegają dezorientacji do stanu możliwie jak najbliższego stanowi izotropowemu (brak preferencyjnej orientacji). Stan izotropowy jest faworyzowany zgodnie z drugą zasadą termodynamiki. Zazwyczaj powoduje to skurcz, ale w rzadkich przypadkach obszary krystaliczne zapadają się i zachodzi orientacja „ujemna” tak, że włókno rośnie. Takie włókna określa się jako samowydłużalne. Nie wiadomo, czy można je wytwarzać z PTT. Obszary krystaliczne nie są ruchliwe i nie ulegają dezorientacji.

Gdy kontynuuje się podwyższanie temperatury włókna, mniejsze kryształy topią się i ich domeny stają się amorficzne. Stają się one wówczas zdeorientowane tak, że następuje dodatkowy skurcz. To właśnie z tego względu skurcz zasadniczo zwiększa się wraz z temperaturą w przypadku polimerów półkryształicznych. W związku z tym istnieją dwie strategie zmniejszania skurczu włókna:

1. Wstępny skurcz do temperatury, w której pragnie się, aby włókno było stabilne.
2. Krystalizacja na ciepło w warunkach naprężonych, w temperaturze, w której otrzymuje się kryształy trwale w temperaturze, w której nie chce się, aby włókno kurczyło się.

W przypadku handlowego włókna PET, gdy decydujące znaczenie ma wydajność przędzenia i tkania oraz wytrzymałość przędzy, wykorzystuje się wyłącznie drugą drogę, jak to zostanie przedstawione niżej, wstępny skurcz powoduje spadek modułu sprężystości włókna. W przypadku włókien specjalnych, zwłaszcza do mieszanek z wełną, wykorzystuje się pierwszą drogę, gdyż wytrzymałość i moduł sprężystości nie mają już tak decydującego znaczenia, natomiast zaletę stanowi lepsza zdolność barwienia zapewniana przez rozwiązanie 1. Przy takim punkcie widzenia nie jest jasne, które rozwiązanie jest lepsze w przypadku PTT.

Gdy włókno rozciąga się, jego orientacja części amorficznej zwiększa się, a w związku z tym wzrasta również skurcz. W przypadku nie skręcanej przędzy z ciągłych włókien PET często odpowiada to stosunkowi prawie 1:1 (rozciągnięcie o 5% zwiększa skurcz o 5%).

Dotychczas opisywano zachowanie się pojedynczych, nie karbikowanych włókien. Sytuacja w przypadku uformowanej przędzy jest o wiele bardziej złożona, gdyż:

- Włókna są skręcane pod kątem spirali, co zmniejsza wpływ skurczu włókna na przędzę.
- Włókna migrują z zewnątrz do wnętrza przędzy.
- Włókna mogą ślizgać się w przędzy.
- Obecność mieszanych włókien o różnych skurczach może zmienić skurcz całego zestawu.

Pomimo takich złożonych zależności zastosowano prosty model do przewidywania odpowiedzi uformowanej przędzy na warunki stabilizacji termicznej:

1. Gdy przędzę ogrzeje się i umożliwi jej swobodną relaksację, powinna ona ulec dezorientacji, a jej kryształiczność powinna wzrosnąć. Obydwa te czynniki powodują spadek skurczu. W stałej temperaturze suszarki zależność spadku skurczu od relaksacji powinna być liniowa. Skurcz powinien zmniejszać się ze wzrostem temperatury suszarki.

2. Gdy przędzę ogrzewa się z utrzymywaniem stałej długości, dezorientacja nie następuje. Skurcz zmniejsza się ze wzrostem temperatury suszarki, pod warunkiem, że temperatura suszarki do obróbki przędzy jest wyższa od tej, w której włókno znalazło się w etapie swobodnej relaksacji przy wytwarzaniu włókna.

3. Gdy przędzę ogrzewa się i rozciąga, orientacja zwiększa się i z tego powodu zwiększa się również skurcz. Skurcz powinien zwiększać się liniowo z zastosowanym rozciągnięciem i zmniejszać się ze wzrostem temperatury suszarki, pod warunkiem, że jest ona wyższa od występującej podczas obróbki włókna.

W oparciu o te podstawy można zanalizować wpływ warunków stabilizacji termicznej na skurcz przędzy. Skurcz uformowanej przędzy przy ogrzewaniu na sucho w temperaturze 175°C

Jak to przedstawiono na fig. 14, PTT jest doskonałym substratem, zachowującym się zgodnie z wszystkimi zasadami ogólnego modelu orientacji.

Przy 0% przyłożonego rozciągnięcia próbka kontrolna poddana relaksacji w temperaturze 100°C ma dokładnie taki sam skurcz, jak przędza poddana obróbce w temperaturze 100°C. Przy obróbce w wyższej temperaturze, w dalszym ciągu przy stałej długości, skurcz zmniejsza się.

Gdy długość zmienia się w wyniku zastosowanego rozciągania lub skurczu, skurcz rośnie liniowo z zastosowanym rozciągnięciem i nachylenia się jest w przybliżeniu stałe dla danej temperatury suszarki. W temperaturze suszarki 176°C skurcz przy ogrzewaniu na sucho zwiększa się o około 0,46%/1% zastosowanego rozciągnięcia.

PET zachowuje się w podobny sposób, patrz fig. 15. Z uwagi na to, że jest to włókno odprężane i nie poddane relaksacji, skurcz przędzy kontrolnej zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury suszarki, nawet w temperaturze 100°C.

Z uwagi na wysoki moduł sprężystości, przy wysokim rozciągnięciu i w niskiej temperaturze suszarki włókna nie rozciągają się, ślizgają się w przędzach, tak że wzrost skurczu nie jest tak duży jak w przypadku PTT. W przypadku temperatury suszarki ponad 130°C skurcz PET przy ogrzewaniu na sucho zwiększa się o około 0,55%/1% zastosowanego rozciągnięcia. Wartość ta jest nieco wyższa

w porównaniu z PTT, z praktycznego punktu widzenia w obydwu przypadkach skurcz wzrasta o 0,5%/1% rozciągnięcia.

Na figurze 16 porównano skurcz przędzy PTT i PET dla najwyższej i najniższej temperatury stabilizacji termicznej. PTT wykazuje o około 2-2,5% niższy skurcz przy ogrzewaniu na sucho niż PET w równoważnych warunkach w suszarce. Jak to wspomniano wyżej, w obydwu przypadkach występuje w przybliżeniu taki sam skurcz przy zastosowanym rozciągnięciu.

Mieszanka PTT/bawełna jest podobna do mieszanki z PET (fig. 17), gdyż skurcz wzrasta ze spadkiem temperatury suszarki i wzrostem zastosowanego rozciągnięcia. Zależność wzrostu od zastosowanego rozciągnięcia jest w przybliżeniu liniowa, a skurcz wzrasta o około 0,47%/1% zastosowanego rozciągnięcia. Skurcz mieszanek z bawełną jest o około 1% mniejszy niż mieszanki PET w podobnych warunkach. Dla tego zestawu próbek z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że 1% zastosowanego rozciągnięcia powoduje wzrost skurczu przy ogrzewaniu na sucho o 0,5%.

Skurcz uformowanej przędzy przy gotowaniu

Skurcz przy gotowaniu zachowuje się w taki sam sposób, jak skurcz przy ogrzewaniu na sucho, z tą różnicą, że dostępna jest orientacja amorficzna obecna we włóknie oraz wszystkie te kryształy, które topią się w obszarze pomiędzy temperaturą zeszklenia i w temperaturze 100°C tak, że jest on mniejszy niż skurcz przy ogrzewaniu na sucho. W przypadku pewnych włókien, gdy działanie plastyfikujące wody jest wysokie, skurcz ten może być znaczący. Włókna otrzymane w procesie rozciągania z relaksacją, z prowadzeniem relaksacji w temperaturze ponad 100°C zasadniczo wykazują bardzo niski skurcz przy gotowaniu. Włókna odprężane zazwyczaj wykazują stosunkowo wysoki skurcz przy gotowaniu, gdyż ogrzewane są pod napięciem i zawsze występuje w nich orientacja amorficzna.

Próbki te zachowują się zasadniczo zgodnie z tymi zasadami. Wszystkie mieszanki zachowywały się zasadniczo, jak w przypadku skurczu przy ogrzewaniu na sucho, przy czym skurcz zmniejszał się ze wzrostem temperatury suszarki i zwiększał się wraz z zastosowanym rozciągnięciem.

Kontrolna przędza PTT wykazywała skurcz 2%, nawet mimo, iż wchodzące w jej skład włókna zostały poddane relaksacji w suszarce w temperaturze 100°C. Wskazuje to, że nastąpiło w pewnym stopniu rozciąganie na zimno, prawdopodobnie podczas gręplowania. Nie jest to nieoczekiwane, z uwagi na niski moduł sprężystości PTT. Skurcz przędzy PTT wzrastał o około 0,38%/1% zastosowanego rozciągnięcia. Kontrolna przędza PET wykazywała znacząco wyższy skurcz niż PTT (4,5 w porównaniu z 2%), gdyż została wytworzona w procesie z odprężaniem. Skurcz przędzy wzrastał o 0,47%/1% zastosowanego rozciągnięcia. Z reguły przędze PTT wykazują o około 1% mniejszy skurcz przy ogrzewaniu na sucho niż przędze PET przy podobnych warunkach stabilizacji termicznej przędzy (fig. 18).

W przypadku przędzy z mieszanki PTT/PET skurcz wzrastał o 0,44%/1% zastosowanego rozciągnięcia, a w przypadku przędzy PTT/bawełna wzrost wynosił 0,417%. Z grubsza można przyjąć, że skurcz przy gotowaniu wzrasta o około 0,4%/1% zastosowanego rozciągnięcia we wszystkich badanych warunkach.

W przypadku uformowanej przędzy ze 100% PTT obciążenie do odkształcenia 5% jest praktycznie niezależne od temperatury suszarki i jest liniowo zależne od zastosowanego rozciągnięcia i wzrasta o 0,01 gpd/1% wzrostu zastosowanego rozciągnięcia. Oznacza to, że rozciągnięcie przędzy zmniejsza się, gdy przędza rozciągana jest podczas stabilizacji termicznej. Należy zwrócić uwagę na dane dotyczące PTT, że przędza kontrolna, otrzymana z włókien poddanych relaksacji przy 100°C, miała takie samo obciążenie przy 5% odkształcenia, jak przędza poddana stabilizacji termicznej przy zerowym rozciągnięciu w temperaturze 100°C.

Przędze PET zachowywały się w podobny sposób. W tym przypadku wystąpiła znacząca zmiana w zależności pomiędzy przędzą kontrolną i przędzą stabilizowaną termicznie w temperaturze 100°C i przy zerowym zastosowanym rozciągnięciu gdyż zastosowane włókna były odprężane, a nie poddawane relaksacji. Obciążenie PET przy 5% wydłużeniu było o rząd wielkości wyższe niż w przypadku z PTT z zastosowanym rozciągnięciem, 0,1 gpd/1% zastosowanego rozciągnięcia.

Na figurze 19 porównano zachowanie się PTT i PET; wyraźnie widoczne jest korzystne zachowanie się PTT przy rozciąganiu. Nie tylko siła niezbędna do osiągnięcia 5% odkształcenia jest trzykrotnie niższa w przypadku nie zastosowania rozciągnięcia, ale odpowiedź na zastosowane rozciągnięcie jest znacznie słabsza, co oznacza, że zastosowane rozciągnięcie można wykorzystać w przypadku stabilizowanych termicznie przędzy PTT bez płacenia nadmiernej ceny w postaci rozciągnięcia przędzy. Należy podkreślić, że próbka PTT z najwyższym zastosowanym rozciągnięciem (7,5%) wymaga przy odkształceniu o 5% siły o 45% mniejszej niż próbka PET poddana relaksacji o 7,5%.

Zanik naprężenia w uformowanej przędzy

Stopień powrotu elastycznego przędzy lub tkaniny po odkształceniu i utrzymywaniu przy stałej długości przez pewien okres czasu, zależy od dwóch czynników:

Jak silny zanik naprężenia występuje, gdy próbka jest utrzymywana przy stałej długości. W granicznym przypadku, gdy całe naprężenie zaniknie, powrót będzie zerowy.

Jak silny będzie powrót odkształcenia po danym okresie badania próbki.

To doświadczenie z zanikiem naprężenia uformowanej przędzy obejmowało odkształcenie przędzy o 5%, następnie utrzymywanie stałej długości uformowanej przędzy przez 2 minuty i umożliwienie powrotu elastycznego przędzy do zerowego naprężenia. Zanik naprężenia obliczano ręcznie z wykresów pomiarowych i był on nieco mniej dokładny od wartości obliczonych maszynowo przy skomputeryzowanych metodach analizy. Zanik naprężenia i powrót stanowią dwa odrębne zjawiska i zostaną rozważone osobno.

Zanik naprężenia 100% przędzy PTT był niezależny od temperatury suszarki i zmniejszał się liniowo z zastosowanym rozciągnięciem. Choć intuicyjnie uważa się, że zanik odkształcenia powinien wzrastać wraz z zastosowanym rozciągnięciem, wartość r^2 dla tej korelacji jest stosunkowo wysoka. Zanik naprężenia PTT zmniejsza się o około 0,5%/1% zastosowanego rozciągnięcia. Przędza PET zachowywała się w podobny sposób, choć w tym wypadku występuje określony wpływ temperatury suszarki, a spadek na jednostkę zastosowanego rozciągnięcia (zanik 0,9%/1% zastosowanego rozciągnięcia) jest prawie dwukrotnie większy niż w przypadku PTT.

Na figurze 20 porównano zanik naprężenia PTT i PET. Ogólnie w przypadku PET jest on wyższy przy niskim zastosowanym rozciągnięciu i niższy w porównaniu z PTT przy wyższej temperaturze suszarki i zastosowanym rozciągnięciu. Zachowanie mieszanki PTT/PET jest pośrednie pomiędzy dwoma czystymi włóknami, z mniejszą wrażliwością na temperaturę suszarki i 0,7% spadkiem zaniku naprężenia na 1% zastosowanego rozciągnięcia. Zanik naprężenia w przypadku mieszanek PTT/bawełna był niezależny od warunków stabilizacji termicznej.

Powrót uformowanej przędzy

Na powrót PTT nie wpływała temperatura suszarki i rósł on liniowo ze wzrostem zastosowanego rozciągnięcia (0,9% powrotu na 1% zastosowanego rozciągnięcia). Odzysk PET zwiększał się bardzo nieznacznie ze wzrostem temperatury suszarki, a podstawowy wpływ wywierało zastosowane rozciągnięcie. Jego rola jest o wiele bardziej znacząca niż w przypadku PTT ze wzrostem odzysku o 2,2% na każdy 1% zastosowanego rozciągnięcia. Jak to przedstawiono na fig. 21, powrót PTT jest z reguły o 5-10% wyższy niż w przypadku PET, z wyjątkiem przypadku, gdy PET miał wyższy poziom zastosowanego rozciągnięcia w wyższej temperaturze suszarki. Odpowiedź przędzy z mieszanki PTT/PET była podobna jak w przypadku czystego PTT, bez zależności od temperatury suszarki i z silną odpowiedzią na zastosowane rozciągnięcie (wzrost powrotu o 1,7% na każdy 1% zastosowanego rozciągnięcia). Wyniki dla mieszanki PTT/bawełna były obarczone dużym błędem, przy czym zarówno wysoka temperatura suszarki, jak wyższe zastosowane rozciągnięcie zwiększają powrót.

Zależności właściwości w przypadku stabilizacji termicznej uformowanej przędzy

Jednym z podstawowych powodów wykonywania tej pracy było znalezienie odpowiedzi na pytanie: „Jeśli przeprowadza się stabilizację termiczną przędzy w celu zmniejszenia jej skurczu, to jak następnie pogarsza się rozciągnięcie, powrót i zanik naprężenia?”. W celu odpowiedzi na to pytanie dla tego zestawu danych, należy wykonać wykresy zależności jednej zmiennej od drugiej. Z uwagi na to, iż wszystkie zmienne są zmiennymi zależnymi, zależności będą prawdziwe jedynie dla tego zestawu danych oraz w przypadku innych danych, gdy zmienne zależne zmieniano w taki sam sposób, jak w tym przypadku. Przy uwzględnieniu tego zastrzeżenia można przedstawić następujące odpowiedzi.

W odniesieniu do zależności rozciąganie/skurcz przy ogrzewaniu na sucho, rozciągnięcie wzrasta (obciążenie przy 5% odkształceniu zmniejsza się), gdy skurcz przy ogrzewaniu na sucho zmniejsza się. Jest to cenne spostrzeżenie, gdyż zmniejszenie skurczu przez umożliwienie kurczenia się przędzy nie następuje kosztem rozciągnięcia. Choć wartość r^2 jest dość niska, 0,47, biorąc pod uwagę, że uwzględnia się każdy punkt, dane te stanowią prawdopodobnie wskazówkę wiarygodnej tendencji. Obciążenie przy 5% spada o 0,01 gpd na każdy 1% zmniejszenia skurczu.

Zależność powrót/skurcz przy ogrzewaniu na sucho jest niekorzystna. Powrót zmniejsza się o 1,3% na każdy 1% zmniejszenia skurczu przy ogrzewaniu na sucho. Wartość r^2 dla tych danych była znacząca i wynosiła 0,64.

Zależność zanik naprężenia/skurcz przy ogrzewaniu na sucho jest niekorzystna, gdyż zanik naprężenia zwiększa się o 0,9% na każdy 1% zmniejszenia skurczu przy ogrzewaniu na sucho. Sądzi się, że ten wzrost zaniku naprężenia jest odpowiedzialny za zmniejszenie powrotu. W każdym przypadku skurcz przy ogrzewaniu na sucho powinien być zmniejszony jedynie w stopniu minimalnym, wymaganym przez ostatecznego użytkownika.

P r z y k ł a d 4. Zmniejszenie IV żywicy PTT z 0,92 do 0,82 zapewnia poprawę niezawodności wytłaczania przy wytwarzaniu włókna staplowego PTT

Pękanie monowłókien podczas wytłaczania syntetycznych włókien PTT silnie ogranicza wydajność produkcji i jakość produktu. Wytwarzanie syntetycznych włókien z PTT o lepkości istotnej 0,72-0,82 ułatwia poprawę procesu wytwarzania włókien syntetycznych i jakości produktu bez znaczącego pogorszenia właściwości końcowych włókna.

Zmniejszenie lepkości istotnej PTT ułatwia zmniejszenie zakresu zmian granulatu w porównaniu z lepkością wytłaczanego włókna. Poprawia również jednorodność stopionego polimeru w pakiecie przędzalniczym. Żywica PTT o IV 0,92 wymaga skuteczniejszych układów pakietu filtracji przy przędzeniu w celu utrzymania brzegowych wydajności przy wytłaczaniu. Ułatwia to również poprawę procesu produkcyjnego przez zmniejszenie liczby pękniętych włókien podczas produkcji. Umożliwia to prowadzenie procesu w niższej temperaturze wytłaczania w przypadku wytłaczanych włókien o wymiarze poniżej 2 deniery/włókno. Wiadomo, że PTT ulega degradacji przy wytłaczaniu stopu w temperaturze powyżej 260°C. Przy wytwarzaniu syntetycznego włókna o niższym numerze ciężarowym (włókna poniżej 2 dpf) przy zastosowaniu żywicy o IV 0,92, trzeba podwyższyć temperaturę wytłaczania stopu w celu obniżenia lepkości stopu w takim stopniu, aby uniknąć nadmiernych turbulencji przy płynięciu stopu i degradacji stopu, co powoduje pękanie włókien podczas wytłaczania. Zmniejsza się także stopień skurczu wytwarzanych włókien, co ułatwia proces rozciągania i/lub nawijania na pakiety przędzy staplowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tekstylnych włókien staplowych z politereftalanu trimetyleny (PTT), **znamienny tym**, że wykonuje się go w istniejących urządzeniach do produkcji tekstylnego włókna staplowego z PET i obejmuje on następujące etapy: wytłacza się w stopie polimer PTT w temperaturze 245-253°C; formuje się wytłoczony PTT w przędzę, z użyciem co najmniej jednej dyszy przędzalniczej; kieruje się uformowaną przędzę do pierwszego wałka odbierającego, przy czym odległość od dyszy przędzalniczej do wałka wynosi 16-20 stóp; chłodzi się uformowaną przędzę do temperatury poniżej 31°C, przed jej dojściem do pierwszego wałka odbierającego; ewentualnie przechowuje się uformowaną przędzę w temperaturze nie przekraczającej 31°C; przed rozciąganiem przędzę wstępnie kondycjonuje się w stanie naprężonym w temperaturze co najmniej 60°C; rozciąga się przędzę w temperaturze co najmniej 60°C; ewentualnie umożliwia się relaksację przędzy w temperaturze do 190°C; karbikuje się rozciągniętą przędzę w temperaturze 70-120°C oraz zmniejsza się rozmiar rozciągniętej przędzy wprowadzanej do urządzenia do karbikowania o 10-60% w odniesieniu do rozmiaru w deniach, w porównaniu z wymiarem podawanej przędzy przy wytwarzaniu porównywalnego włókna z PET.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że lepkość istotna PTT wynosi 0,55-1,0.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że lepkość istotna PTT wynosi 0,72-0,82.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, **znamienny tym**, że uformowaną przędzę chłodzi się do temperatury poniżej 25°C, przed jej dojściem do pierwszego wałka odbierającego.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nie przeprowadza się etapu relaksacji, a temperatura karbikowania wynosi 70-100°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przeprowadza się etap relaksacji, a temperatura karbikowania wynosi 80-120°C.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że w etapie karbikowania ponadto stosuje się urządzenie do karbikowania o objętości o 10-50% większej od objętości urządzenia do karbikowania stosowanego do wytwarzania porównywalnego włókna z PET.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że rozmiar rozciągniętej przędzy zmniejsza się o 40-60%.

9. Sposób wytwarzania tekstylnych włókien staplowych z politereftalanu trimetyleny (PTT), **znamienny tym**, że wspomniany sposób wykonuje się w istniejących urządzeniach do produkcji tekstyl-

nego włókna staplowego z PET i obejmuje on następujące etapy: wytłacza się w stopie polimer PTT w temperaturze 245-253°C; formuje się wytłoczony PTT w przędzę, z użyciem co najmniej jednej dyszy przędzalniczej; kieruje się uformowana przędzę do pierwszego wałka odbierającego, przy czym odległość od dyszy przędzalniczej do wałka wynosi 16-20 stóp; chłodzi się uformowaną przędzę do temperatury poniżej 31°C, przed jej dojściem do pierwszego wałka odbierającego; ewentualnie przechowuje się uformowaną przędzę w temperaturze nie przekraczającej 31°C; przed rozciąganiem przędzę wstępnie kondycjonuje się w stanie naprężonym w temperaturze co najmniej 60°C; rozciąga się przędzę w temperaturze co najmniej 60°C; ewentualnie umożliwia się relaksację przędzy w temperaturze do 190°C; karbikuje się rozciągniętą przędzę w temperaturze 70-120°C, w urządzeniu do karbikowania o objętości o 10-50% większej od objętości urządzenia do karbikowania stosowanego do wytwarzania porównywalnego włókna PET.

10. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 3, albo 5, albo 6, **znamienny tym**, że w etapie rozciągania przeprowadza się co najmniej dwa rozciągania, przy czym pierwsze rozciąganie przeprowadza się w temperaturze co najmniej 60°C, a drugie i następne rozciągania, jeśli są stosowane, przeprowadza się w temperaturze wyższej niż pierwsze, do temperatury topnienia przędzy.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że w etapie rozciągania przeprowadza się co najmniej dwa rozciągania, przy czym pierwsze rozciąganie przeprowadza się w temperaturze co najmniej 60°C, a drugie i następne rozciągania, jeśli są stosowane, przeprowadza się w temperaturze wyższej niż pierwsze, do temperatury topnienia przędzy.

Rysunki

Figura 1

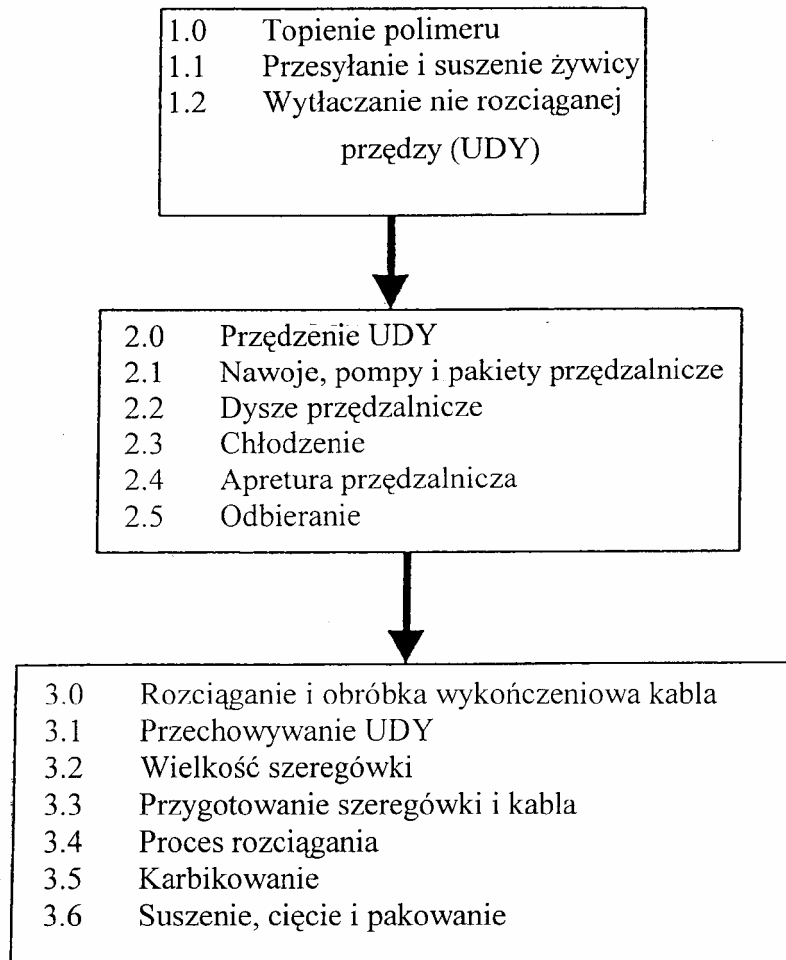


Figura 2

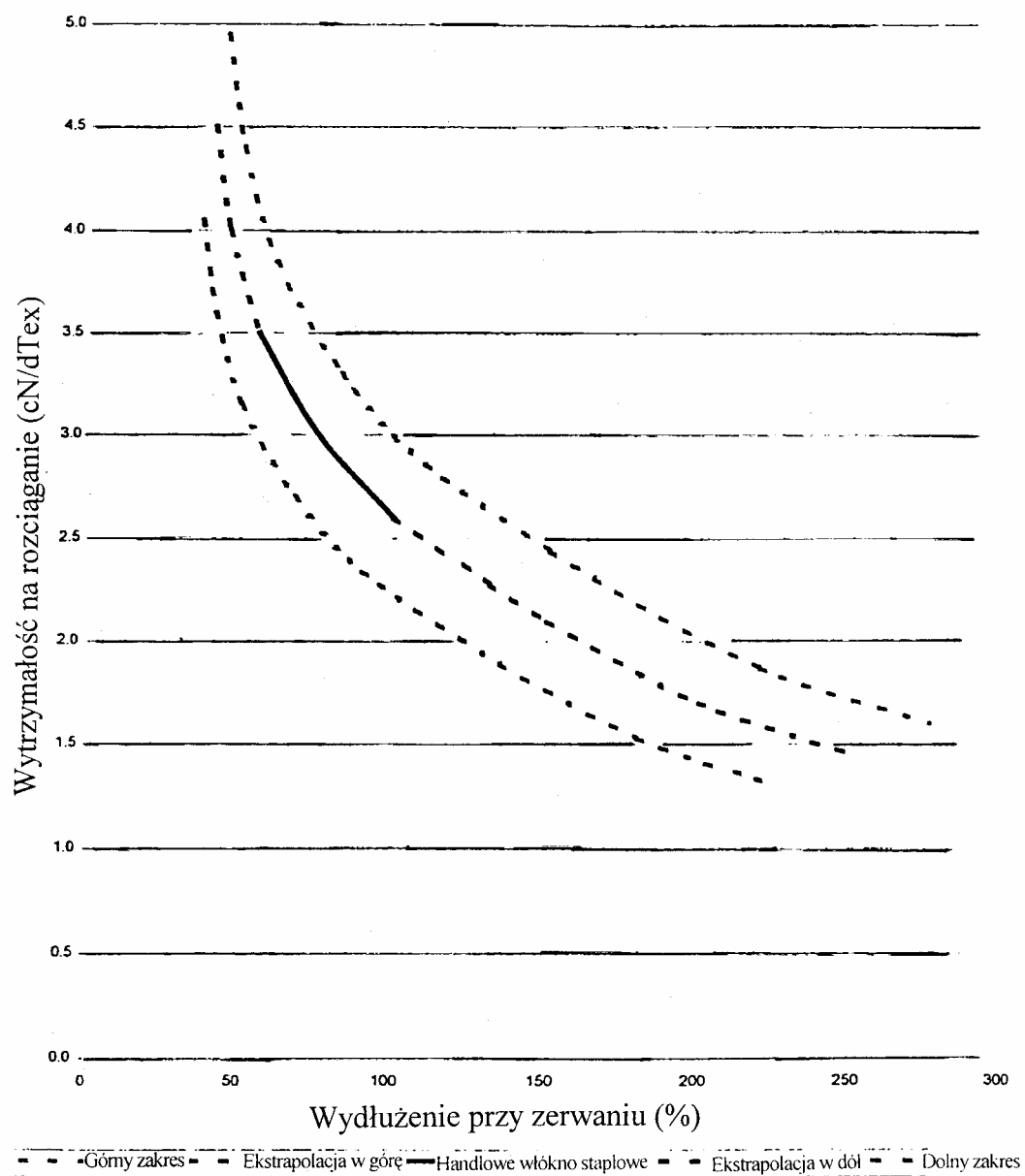


Figura 3

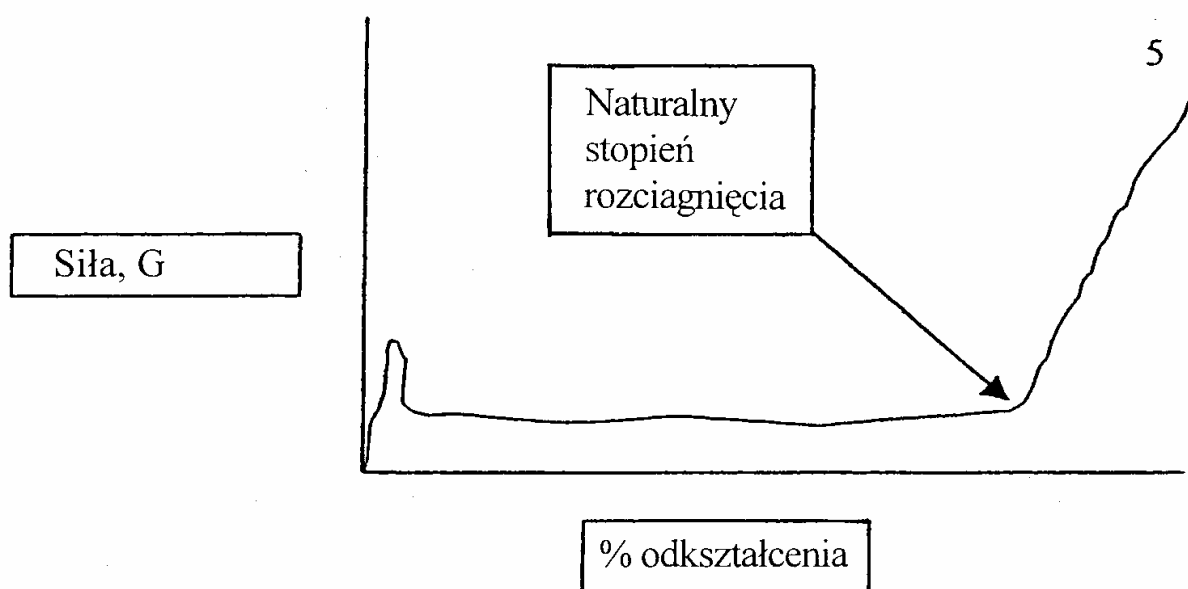


Figura 4

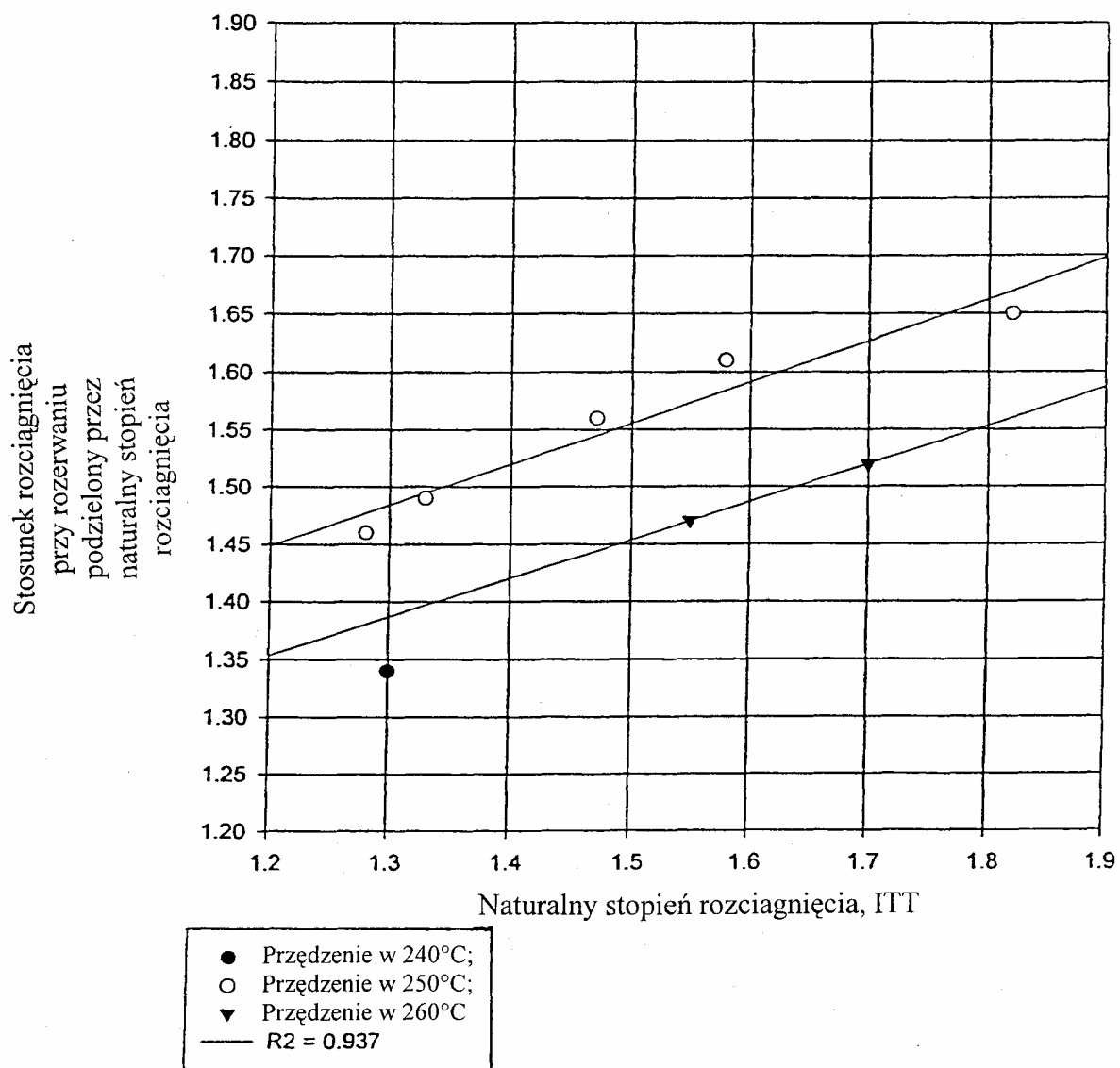


Figura 5

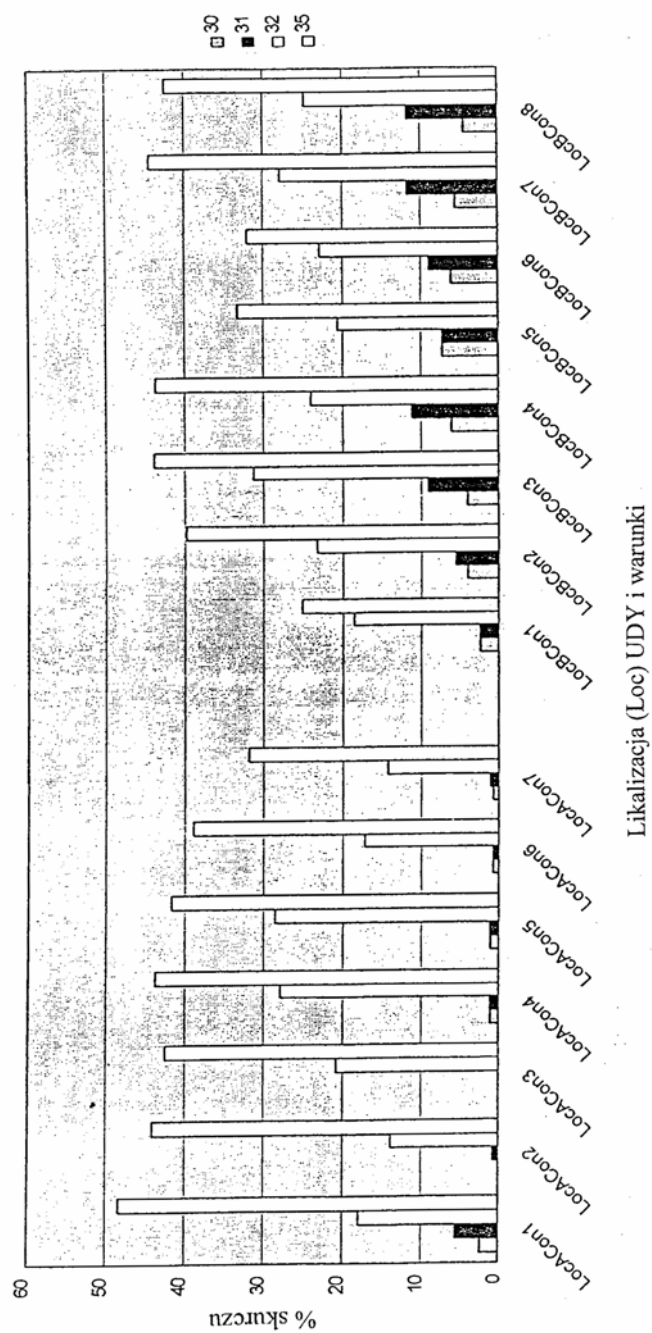


Figura 6

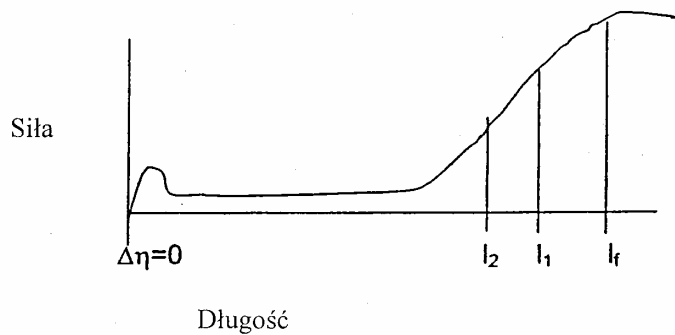


Figura 7

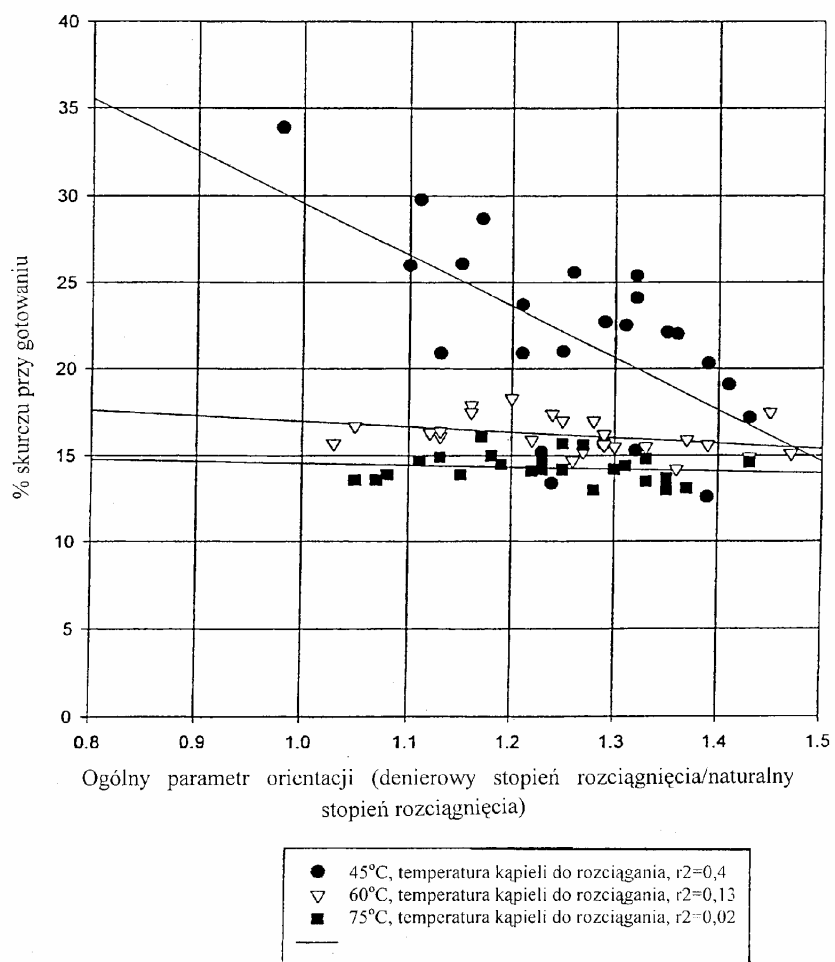


Figura 8

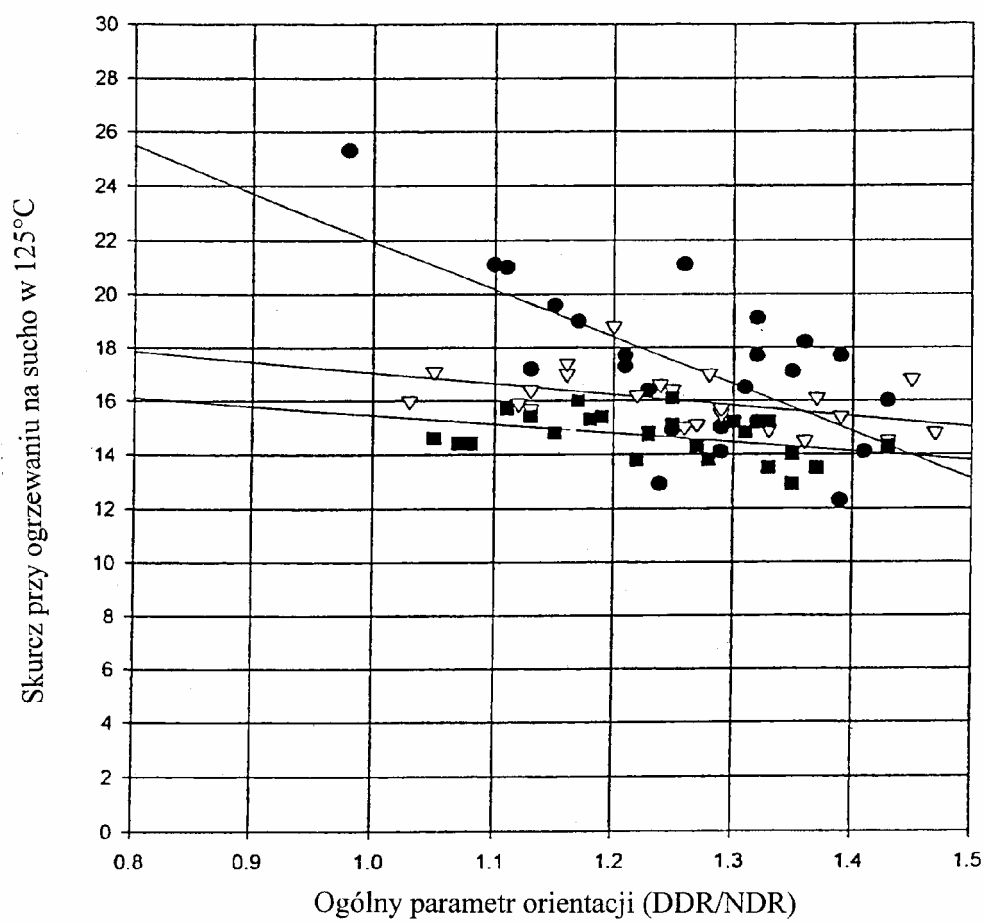


Figura 9

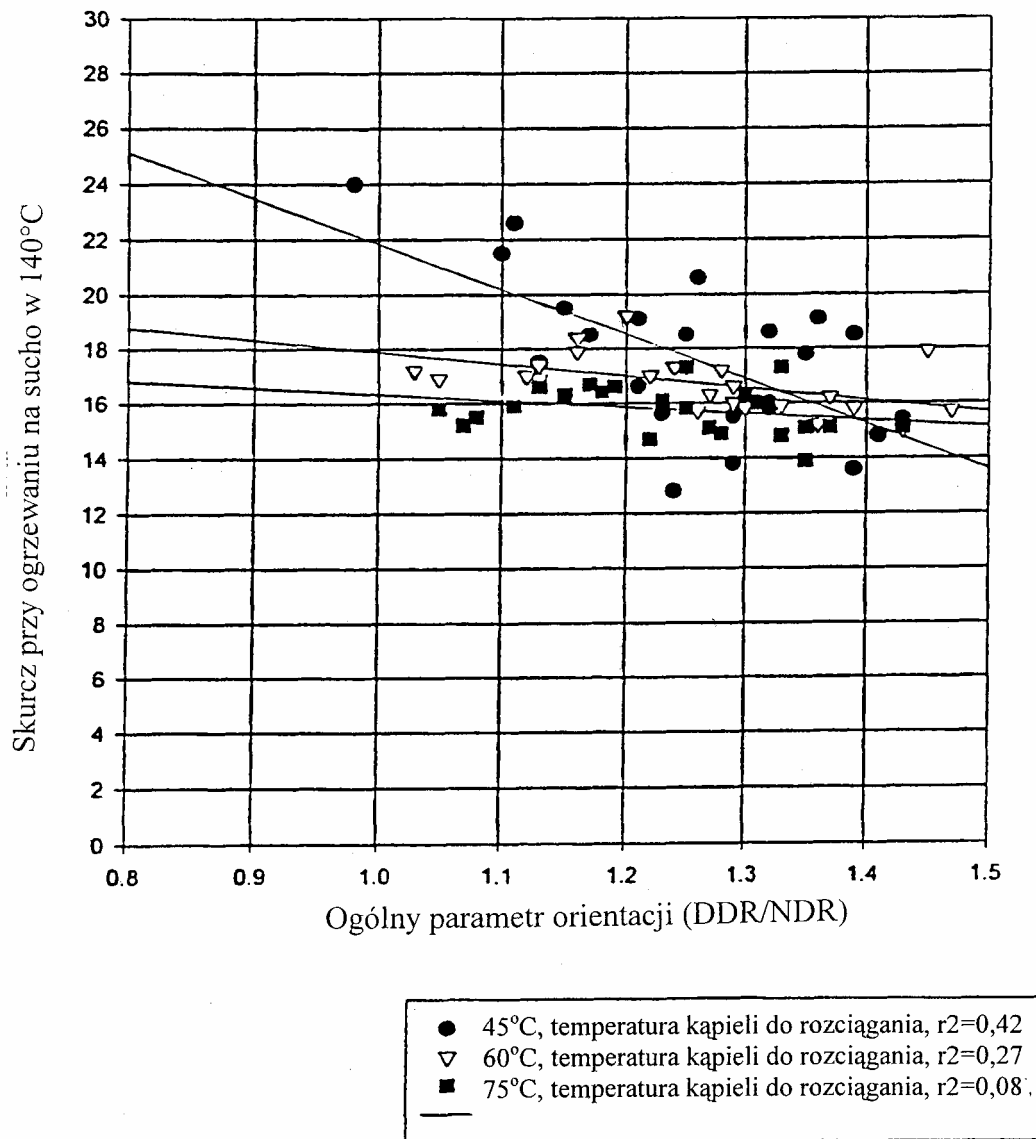


Figura 10

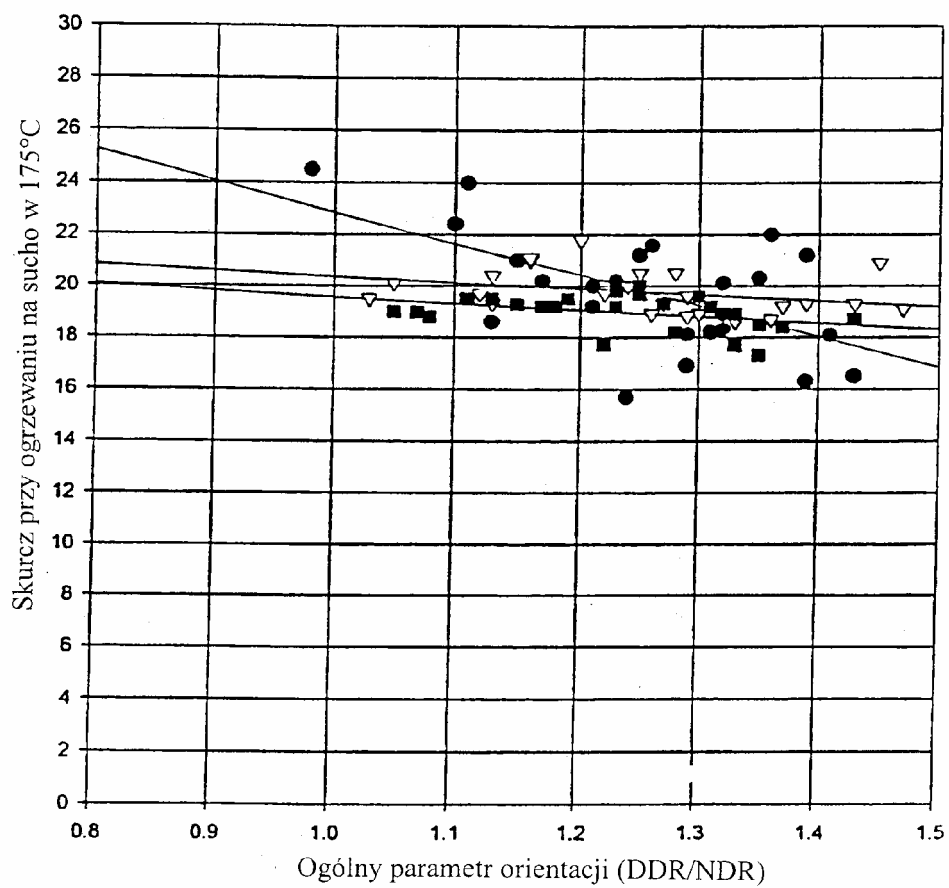
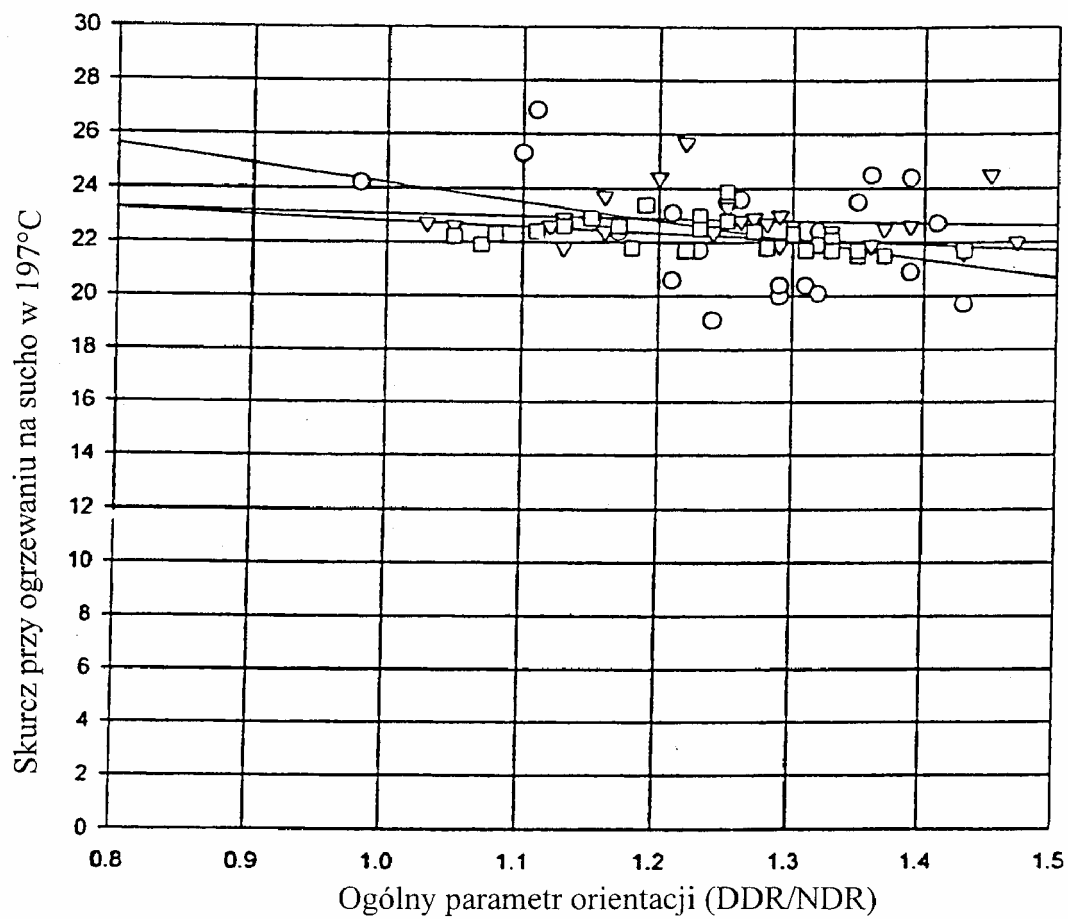


Figura 11



- 45°C, temperatura kąpieli do rozciągania, $r^2=0,16$
- ▽ 60°C, temperatura kąpieli do rozciągania, $r^2=0,01$
- 75°C, temperatura kąpieli do rozciągania, $r^2=0,14$

Figura 12

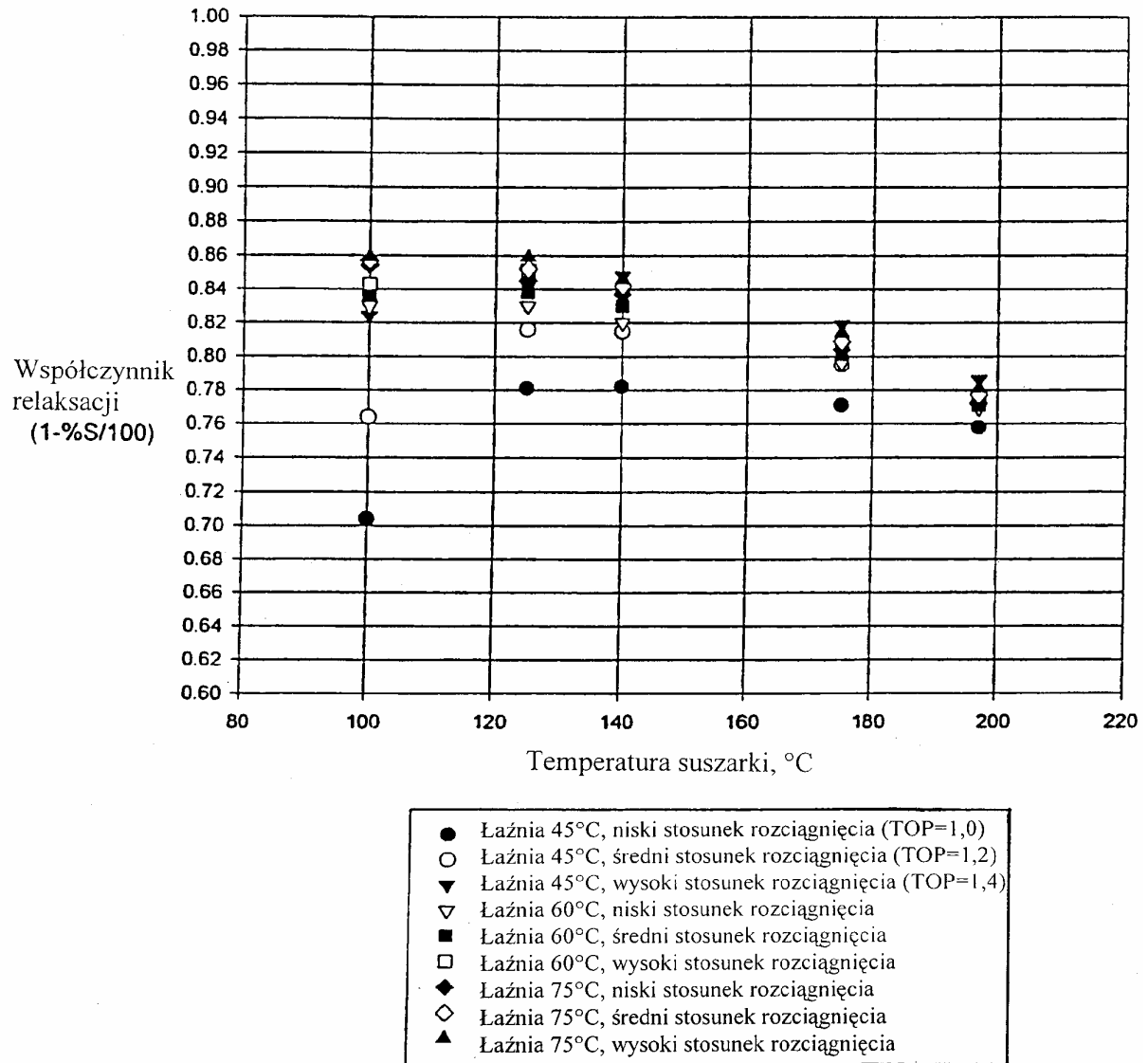


Figura 13

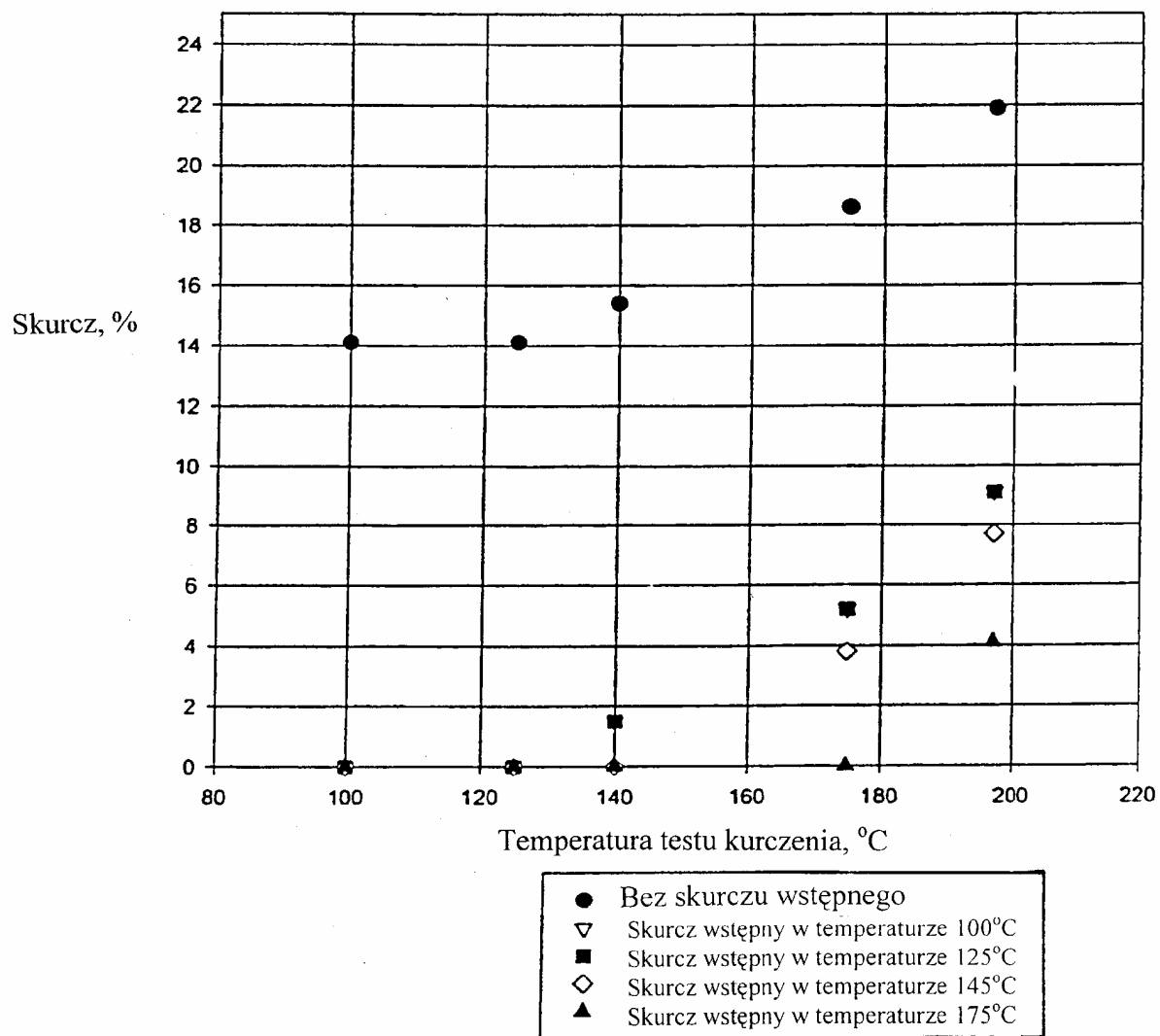


Figura 14

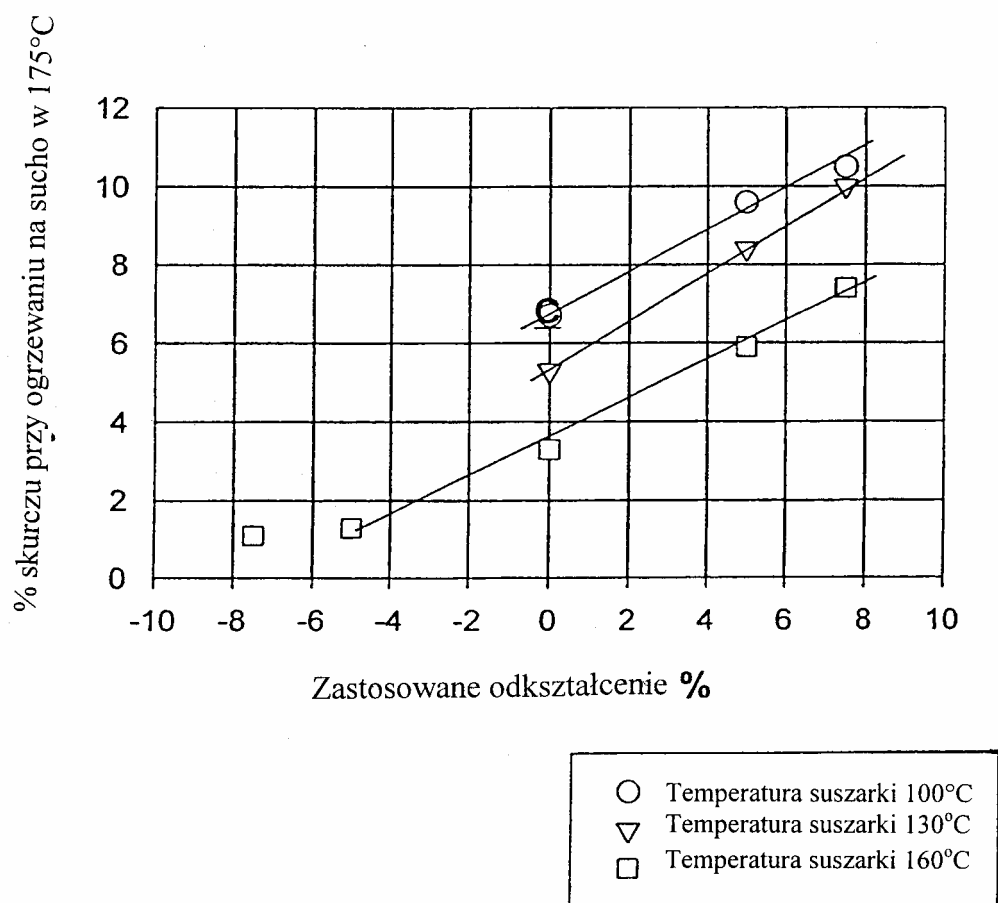


Figura 15

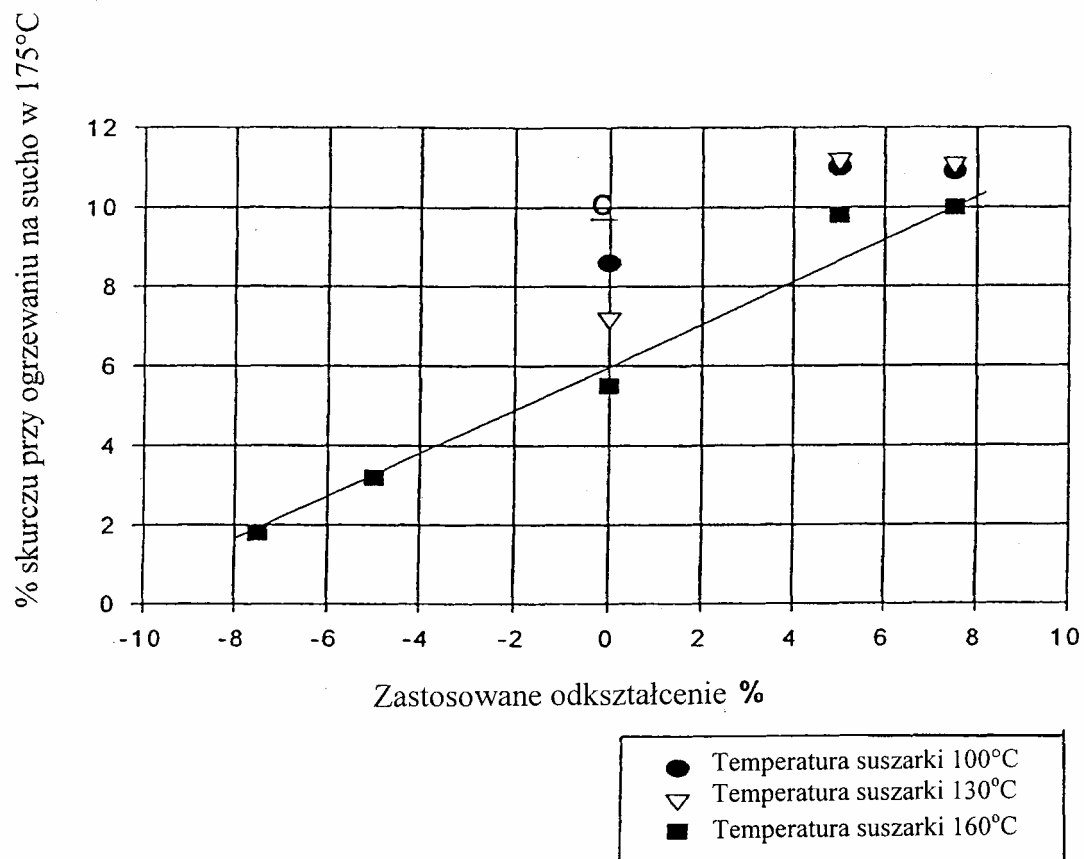
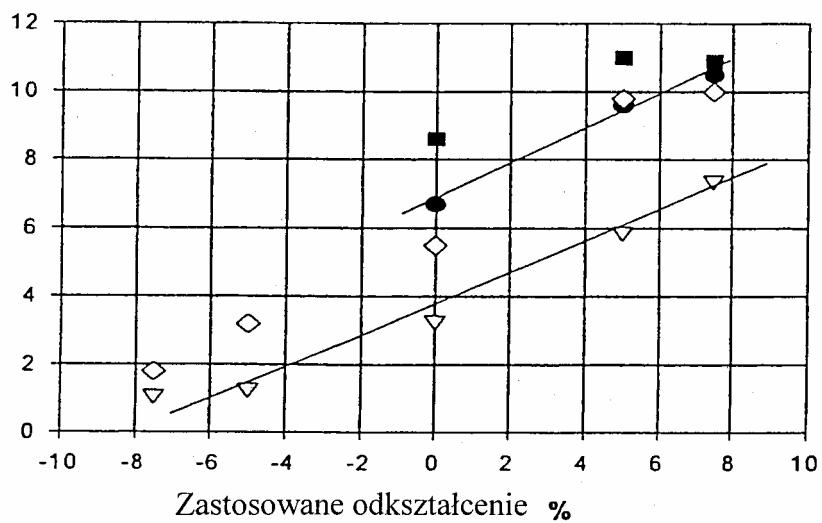


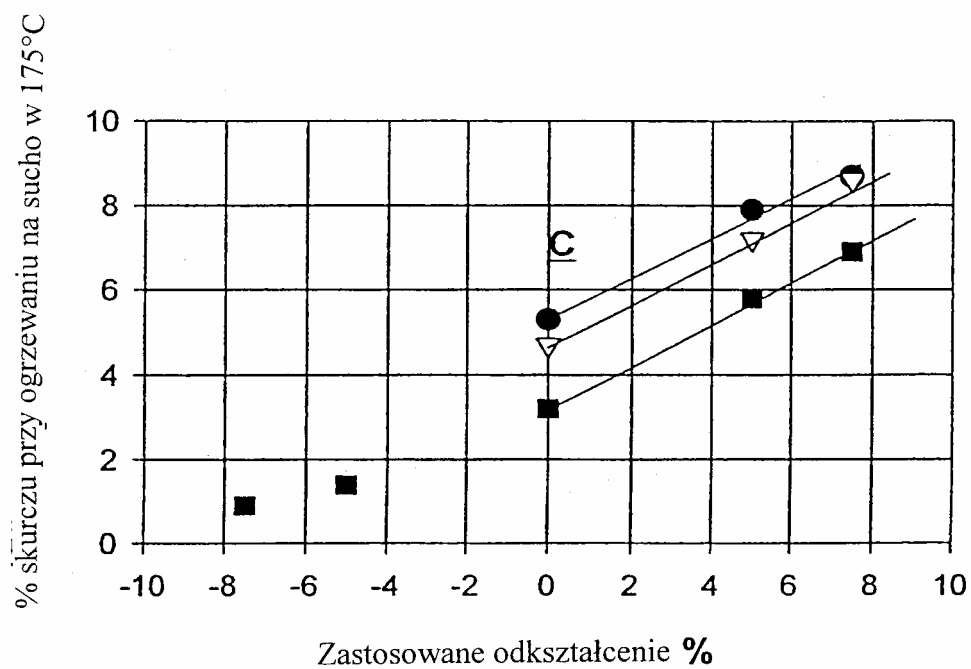
Figura 16

% skurczu przy ogrzewaniu na sucho w 175°C



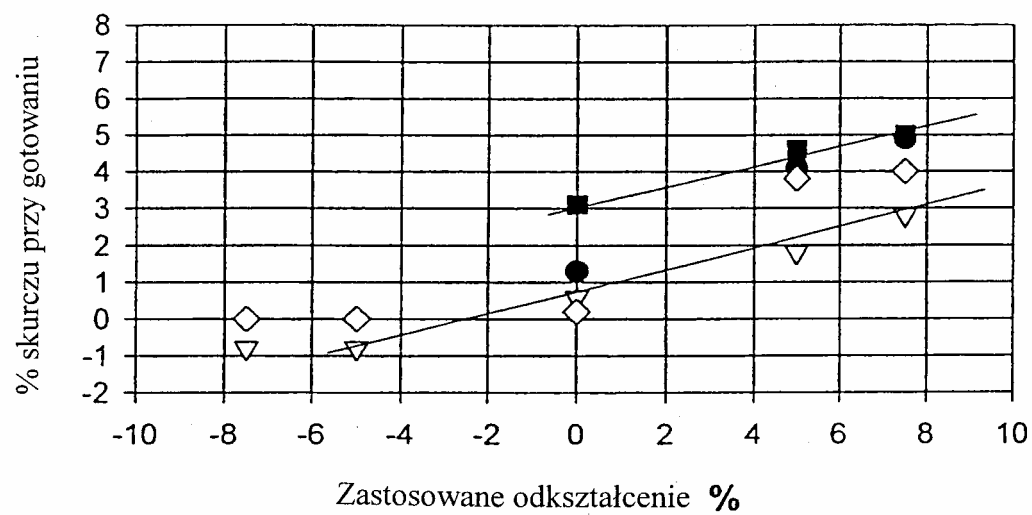
- PTT Temperatura suszarki 100°C
- ▽ PTT Temperatura suszarki 160°C
- PET Temperatura suszarki 100°C
- ◇ PET Temperatura suszarki 160°C

Figura 17



- Temperatura suszarki 100°C
- ▽ Temperatura suszarki 130°C
- Temperatura suszarki 160°C

Figura 18



- PTT Temperatura suszarki 100°C
- ▽ PTT Temperatura suszarki 160°C
- PET Temperatura suszarki 100°C
- ◇ PET Temperatura suszarki 160°C

Figura 19

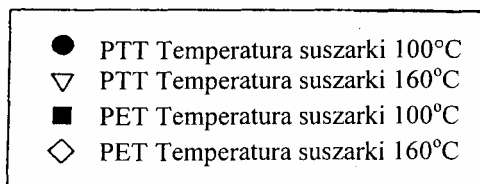
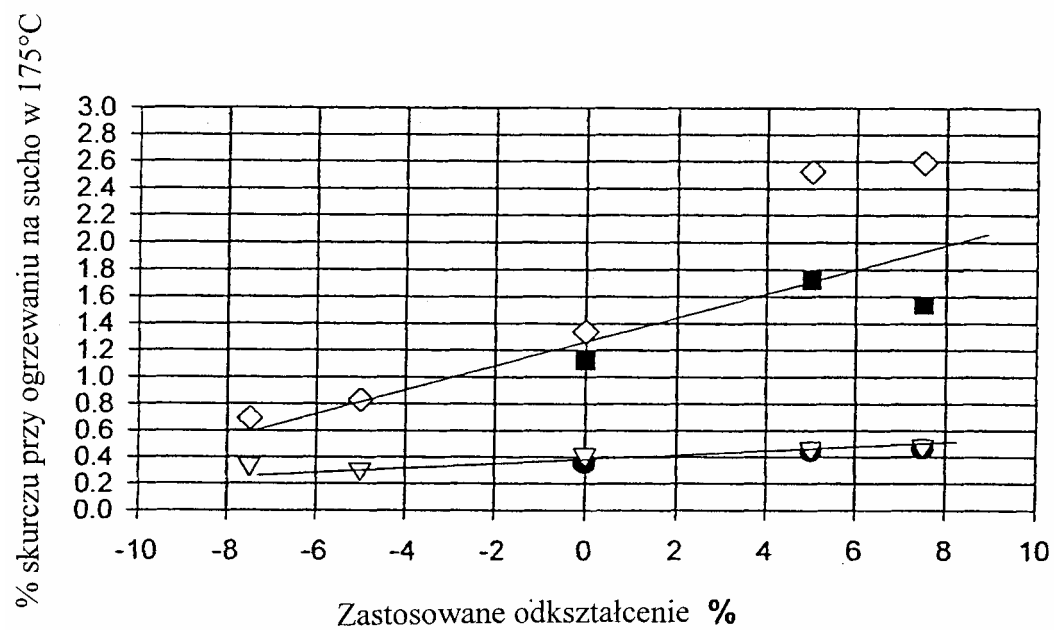
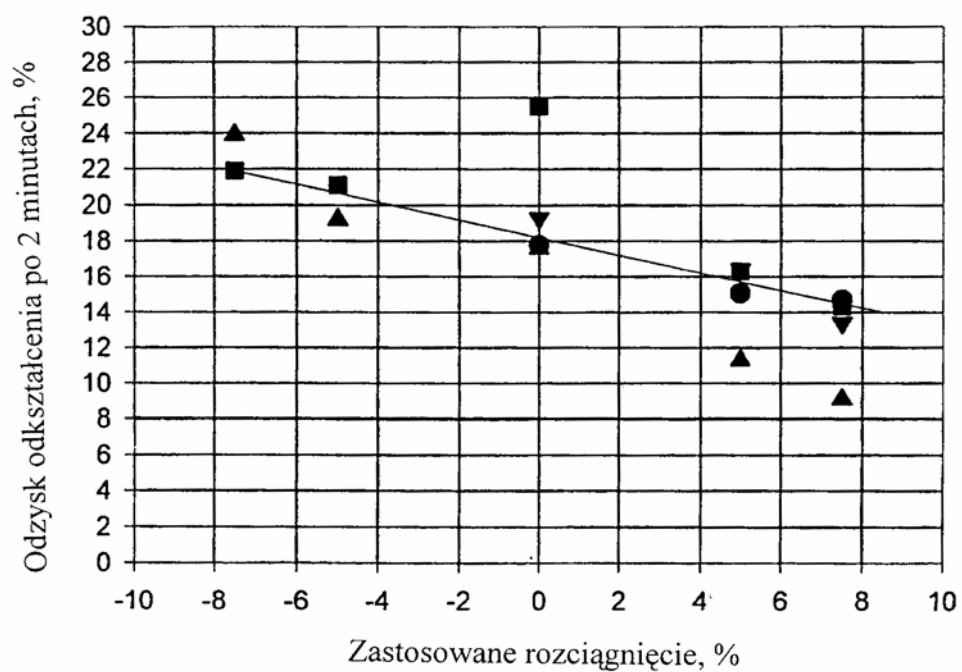


Figura 20



- PTT, suszenie w 100°C
- PTT, suszenie w 160°C
- linia dopasowana do danych dla PTT
- ▼ PET, suszenie w 100°C
- ▲ PET, suszenie w 160°C

Figura 21

