



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198244
(11) (B2)

[51] Int. Cl.³
D 01 F 6/04

[22] Přihlášeno 20 05 77

[21] [PV 3351-77]

[32] [31] [33] Právo přednosti od 20 05 76
[7605370] Nizozemsko

[40] Zveřejněno 31 08 79

[45] Vydáno 15 05 83

(72)
Autor vynálezu

MEIHUIZEN CORNELIS EVERHARD, GRONINGEN,
PENNINGS ALBERTUS JOHANNES, NORG
a ZWIJNENBURG ARIE, GRONINGEN (Nizozemsko)

(73)
Majitel patentu

STAMICARBON B. V., GELEEN (Nizozemsko)

(54) Vlákno tvořené krystalem lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, způsob jeho přípravy a zařízení pro provádění tohoto způsobu

1

Vynález se týká vlákna tvořeného krystalem lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, způsobu jeho přípravy, při kterém se nechá očkovací krystal růst v podélném směru v tekoucím roztoku a rostoucí polymerní vlákno se odtahuje z roztoku polymeru průměrnou rychlostí rovnající se rychlosti růstu a zařízení pro provádění tohoto způsobu.

V publikaci A. Zwiijnenburga a A. J. Penningse v Colloid and Polymer Sci. 253, 425 až 461 [1975] je popsána tvorba vláknitých polyethylenových krystalů z roztoku v Poiseuilleho toku. Na přírodním konci kapiláry, kterou teče podchlazený roztok polyethylenu v xylenu se suspenduje polyethylenový očkovací krystal. Když se tento podélně rostoucí krystal navíjí na cívku rychlostí, která je stejná jako rychlost růstu, může se získat kontinuální vláknitý krystal. Tato technika se podobá technice, kterou popsal Czochraski v Z. Phys. Chem. 92, 219 [1918] pro růst monokrystalů kovů a anorganických látek s tím rozdílem, že rostoucí polymerní krystal se tvoří z roztoku, který je podroben Poiseuilleho toku. Předpokládalo se, že rychlost růstu je omezena množstvím polymerního roztoku, které protéče podél očkovacího krystalu.

Ačkoli má takto získané vlákno velmi

2

dobré mechanické vlastnosti, podélná rychlost růstu je příliš malá, než aby mohl tento způsob nabýt průmyslového významu.

Úkolem tohoto vynálezu je proto vyvinout postup charakterizovaný v úvodním odstavci popisu, při kterém by se dosáhlo podstatně vyšší rychlosti růstu krystalů. Vynález je rovněž zaměřen na získání polymerních vláken s obzvláště dobrými mechanickými vlastnostmi. Další problémy, které vynález řeší, jsou zřejmě z následujícího popisu a příkladů.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy vlákna tvořeného krystalem lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, při kterém se nechá očkovací krystal růst v podélném směru v tekoucím xylénovém roztoku krystalovatelného lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, přičemž rostoucí polymerní vlákno se odtahuje z roztoku polymeru průměrnou rychlostí rovnající se rychlosti růstu vyznačený tím, že se podélný růst děje ve styku s povrchem, který se pohybuje ve směru růstu krystalu, přičemž délka styku mezi vláknitým krystalem a tímto povrchem je alespoň 15 cm, počítáno od konce vlákna na němž probíhá růst.

Předmětem vynálezu je též vlákno vyrobené tímto způsobem a dále popsané zařízení pro provádění tohoto způsobu.

S výhodou není použitý pohybující se povrch dokonale hladký. K růstu sice dochází i tehdy, když je délka styku menší než 15 centimetrů, taková menší délka však nemá praktický význam, poněvadž se dosáhne nižší rychlosti růstu a získaná vlákna mají horší mechanické vlastnosti.

Podle jedné alternativy založené na shora uvedeném principu probíhá podélný růst v Couetteově toku, přičemž vláknitý krystal je ve styku s rotorem vytvářejícím tento tok po délce alespoň 15 cm.

Takový tok se vytváří v rotačně symetrické nádobě, ve které se otáčí rotor. V prostoru mezi vnitřní stěnou nádoby a vnější stěnou rotoru je obsažen roztok krystalovatelného polymeru, který je za běhu rotoru podroben toku.

Ve shora uvedené publikaci v *Colloid and Polymer Sci.* **253**, 460 [1975] je navrhováno použití krystalizační nádoby Couetteova typu. Tento návrh je založen na názoru, že krystalizační doba je omezena množstvím polymerního roztoku v nádobě. Nyní se s překvapením zjistilo, že styk podélně rostoucího krystalu s pohybujícím se, přednostně nikoli hladkým povrchem má větší důležitost, než makroskopická charakteristika toku.

Vytvořený krystal leží na vnější stěně rotoru a navíjí se na ni během části otáčky, celé otáčky nebo i během několika otáček. Při styku v průběhu více otáček může být nutné používat rotoru takového tvaru, aby se náviny vzájemně nedotýkaly. Toho se může dosáhnout u konického rotoru nebo tak, že se tekoucí složka vede podél povrchu rotoru vertikálně. Je však třeba dodat, že zařízení pro provádění tohoto postupu není omezeno na shora uvedená řešení.

Jak již bylo uvedeno není pohyblivý povrch přednostně dokonale hladký. Zjistilo se, že podélný růst je větší, když je povrch mírně hrubý. Toho se může dosáhnout například opískováním povrchu rotoru. Rovněž se zjistilo, že podélný růst se může podstatně zvětšit tím, že stěna, která je ve styku s nepolárním krystalem, je sama rovněž nepolární. Toho se může dosáhnout například tak, že se skleněný rotor podrobí účinkům methylochorsilanu.

Rychlost odtahování rostoucího vlákna z roztoku, dále označovaná jako rychlost navíjení, má být v průměru stejná jako rychlost růstu, aby rostoucí kraj vlákna zůstával přibližně ve stálé poloze. Rychlost navíjení se může měnit v určitých mezích závislých na ostatních podmínkách a snadno se určí experimentálně. Se zvyšování rychlosti navíjení se vlákno ztenčuje. Horní hranice rychlosti navíjení je určena buď tím, že vlákno je tak tenké, že se trhá, nebo tím, že se odtahuje rostoucí konec vlákna. Se snižováním rychlosti navíjení se vlákno ztlusťuje. Dolní hranice rychlosti navíjení je určena pohybem rostoucího konce nebo

zvětšením délky části vlákna, které leží podél pohybujícího se povrchu.

Existuje určitý optimální vztah mezi rychlostí podélného růstu krystalů, koncentrací polymerního roztoku, rychlostí navíjení vlákna a rychlostí toku roztoku, která je dána obvodovou rychlostí rotoru. Pro každou danou koncentraci se může optimální obvodová rychlost určit velmi jednoduchým způsobem experimentálně a pak ji lze udržovat na stanovené hodnotě. Zjistilo se, že za optimálních podmínek je délka náviny krystalu na rotoru vždy větší než 15 cm.

Délka 15 cm představuje minimální délku pro praktické aplikace. Délka styku závisí na dvou faktorech a to na rychlosti pohybujícího se povrchu (rychlosti rotoru, tj. obvodové rychlosti rotoru) a na rychlosti růstu, což je rovněž rychlost, kterou se vláknitý krystal odtahuje z roztoku. Rychlost pohybu povrchu, se kterým je rostoucí krystal ve styku, například obvodová rychlost rotoru musí být v určitém vztahu k rychlosti navíjení. Obecně má být rychlost rotoru alespoň dvakrát vyšší, než je rychlost růstu nebo rychlost navíjení. Nevhodně vysoká rychlost rotoru může být nevýhodná, poněvadž může snadno způsobit přetržení vlákna. I když se může použít vyšších rychlostí, obecně nemá být rychlost rotoru větší, než je padesátinásobek rychlosti růstu nebo rychlosti navíjení, přednostně větší než je dvacetipětinásobek a výhodně větší než desetinasobek této rychlosti.

Jako xyleneového rozpouštědla se s výhodou používá p-xylenu. Dobře se hodí roztok o koncentraci 0,5 %. Může se použít roztoků s nižší nebo vyšší koncentrací. Z praktických důvodů se používá roztoků, které mají koncentraci alespoň 0,05 %. Viskozita roztoků stoupá s koncentrací. Z praktických důvodů je proto vhodné se vyhnout použití příliš vysokých koncentrací. Na druhé straně se však za použití vyšší koncentrace získají tlustší vlákna. Viskozita polymerního roztoku nezávisí pouze na koncentraci, nýbrž i na molekulové hmotnosti polymeru a na teplotě. Pro odborníka je však snadné vzájemně vyvážit všechny tyto parametry tak, aby se postup mohl provádět za použití roztoků, se kterými lze snadno manipulovat. Přednostně je roztok stabilizován antioxidantem.

Je samozřejmé, že roztok, ze kterého vláknité krystaly rostou, musí mít takovou teplotu, aby k růstu skutečně docházelo. Z krystalizace monomerních látek, například soli ve vodě, atd., je známo, že existuje teplota, nad kterou se očkovací krystal rozpouští v roztoku a pod kterou roste. U polymerních krystalů není věc tak jednoduchá. U roztoků polyethylenu o vysoké hustotě v p-xylenu činí teplota termodynamické rovnováhy, nad kterou se ideální krystal rozpouští a pod kterou roste, 118,6 °C. Zjistilo se však, že k růstu může docházet i při teplotě nad 118,6 °C. Předpokládá se, že pohybem rotoru

a jím vyvolaným tokem roztoku se polymerní molekuly natahují, takže volná energie molekul stoupá a k růstu dochází i při teplotě nad hodnotu termodynamické rovnováhy. Nejvhodnější teplota roztoku, ze kterého se provádí růst krystalů, se může snadno určit experimentálně.

Vláknité polymerní krystaly podle vynálezu se mohou připravit v zařízení schematicky znázorněném na obr. 1 a podrobně popsáném v příkladě 1. Způsob podle vynálezu však není omezen na použití takového zařízení. Může se použít jakéhokoli zařízení, ve kterém očkovací krystal roste v podélném směru na pohybujícím se povrchu a ve kterém je vláknitý polymerní krystal ve styku s pohybujícím se povrchem v délce alespoň 15 cm. Je-li pohybujícím se povrchem povrch rotoru, může být osa rotoru horizontální, místo vertikální. Rotor může být pak umístěn v určitém žlabu který má ve vrchní části otvor, kterým se vlákno odtahuje. Když má tvar štěrbiny může se z roztoku současně odtahovat série vláken s velmi malými vzdálenostmi mezi sebou.

Vlákna, která lze získat shora uvedeným způsobem, mají obzvláště dobré mechanické vlastnosti. Zejména jejich pevnost v tahu se velmi výrazně liší od pevnosti odpovídající plastické hmoty. Tak například polyethylen se může zpracovat na vlákna o hmotnosti 10×10^{-15} až 120×10^{-15} mg/cm, pevnosti v tahu nad 1000 MPa, modulu pružnosti nad 22×10^3 MPa a tažnosti méně než 25 %. Skleněná vlákna mají modul pružnosti mezi 70 až 80×10^3 MPa, ale jejich pevnost v tahu je pouze 20 až 100 MPa.

Vlákna podle vynálezu mohou nahradit skleněná vlákna tam, kde by mohla být důležitým faktorem nízká specifická hmotnost (méně než $1,0$ g/cm³) ve srovnání se specifickou hmotností skla (asi $2,45$ g/cm³).

Následující příklady jsou sice omezeny na použití lineárního polyolefinu, jako krystalovatelného polymeru, vynález se však v žádném směru na toto použití neomezuje a zahrnuje použití všech krystalovatelných polymerů, pokud podmínky tvorby vláken jsou přizpůsobeny druhu použitého polymeru.

Příklad 1

Lineární polyethylen se rozpustí v p-xylenu za vzniku 0,5 % roztoku. Použitý polyethylen (obch. označení Hostalen GUR) má tyto vlastnosti:

vnitřní viskozita v dekalinu při 135 °C:
15 dl/g

číselná střední molekulová hmotnost stanovená osmometricky $\bar{M}_n = 10 \times 10^4$

hmotnostní střední molekulová hmotnost stanovená rozptylem světla v α -chlornaftalenu při 135 °C $\bar{M}_w = 1,5 \times 10^6$

Roztoky polyethylenu se stabilizují 0,5 % antioxidantu (obch. označení Ionol DBPC, diterciální butyl p-kresol) a všechny pokusy se provádějí pod čistým dusíkem. Jako očkovací krystaly se používá vláknitých polyethylenových krystalů, které byly získány z 0,1 % p-xylenového roztoku shora uvedeného polymeru. Vlákna měla délku 40 mm a průřez $0,25 \times 0,10$ mm.

Jako zařízení se pro provádění pokusů použije zařízení znázorněného na obr. 1. Toto zařízení sestává z válcovité nádoby 1 uzavřené ve vrchní části zátkou 2. Rotor 3 usazený v teflonových ložiscích 4 a 5 je poháněn hřídelí 6. K vnějšímu plášti nádoby 1 je více nebo méně tangenciálně připojena tenká teflonová trubička 7, která je propojena s vnitřkem nádoby 1. Vláknitý očkovací krystal lze zavést otvorem 8. Vnější průměr rotoru je 114 mm, vnitřní průměr nádoby je 135 mm. Vlákno 9 se navíjí na cívku 10. Prostor 11 je vyplněn roztokem polymeru, který lze přivádět přívodem 12. Trubička 7 je naplněna rozpouštědlem, které z vnějšku očišťuje vlákno od ulpělého roztoku. Zařízení je ponořeno v termostatu a udržováno při konstantní teplotě $\pm 0,01$ °C.

A. Nejprve se provedou dva srovnávací příklady:

- 1) Pokus, při kterém je ve styku s rotorem pouze konec rostoucího krystalu a
- 2) pokus, při kterém je ve styku s rotorem 20 cm rostoucího krystalu.

Při pokusu 1) je v 0,5 % polyethylenovém roztoku podélný růst (rychlost navíjení) při 103 °C a rychlosti rotoru 20 ot/min pouze 0,8 cm/min.

Při pokusu 2) je za stejných podmínek růst (rychlost navíjení) 20 cm/min, při pouze 2 otáčkách rotoru za minutu.

B. Za stejných podmínek, jako při pokusu A 2) se při otáčkách rotoru 0,8 až 4 ot/min mění rychlost růstu při 103 °C v rozmezí 8 cm/min až 31 cm/min. Hmotnost vlákna lze tak zvýšit z 27×10^{-5} mg/cm na 118×10^{-5} mg/cm.

C. Vliv charakteru povrchu, se kterým se podélně rostoucí krystal uvádí do styku, je zřejmý z následující tabulky. Pokusy jsou konány při 2 ot/min, teplotě 103 °C a délce styku rostoucího krystalu s rotorem 20 cm.

T a b u l k a

Hmotnost vlákna mg/cm	Rychlost růstu (rychlost navíjení) cm/min	Charakter povrchu rotoru
15	31	hladký (teflonový)
40	20	opískované sklo
59	31	silanizované opískované sklo

Na rozdíl od očekávaného, pevnost v tahu vláken stoupá s rychlostí navíjení. Tak například u vláken vyrobených z 0,5 % roztoku polyethylenu v xylenu je pevnost v tahu při 110 °C:

2000 MPa v případě rychlosti navíjení 20 cm/min a

3000 MPa v případě rychlosti navíjení 80 cm/min.

Příklad 2

Způsobem popsaným v příkladě 1 se z 1 % roztoku Hostalenu GUR v p-xylynu při 110 stupních Celsia vyrobí vlákna za použití různých rychlostí navíjení a různých obvodových rychlostí rotoru. Výsledky jsou vyneseny na obr. 2. Výsledky ukazují, že když se zvýší rychlost rotoru, jsou vlákna tlustší. Avšak se zvyšováním rychlosti se rovněž zvyšuje tření vlákna na rotoru a přes větší tloušťku a tedy vyšší pevnost dochází obecně při zvýšení rychlosti rotoru k častějšímu přetržení vlákna v určitém okamžiku. Při určité rychlosti rotoru je možné za jinak stejných podmínek používat různé rychlosti navíjení, aniž by bylo vlákno odtahováno z roztoku nebo navíjeno na rotor ve větší délce.

Příklad 3

Způsobem popsaným v příkladě 1 se vyrobí vlákna z 1 % roztoku Hostalenu GUR v p-xylynu při 110 °C v zařízení znázorněném na obr. 1 obsahujícím rotor o obvodu 36 cm a v zařízení stejného typu obsahujícím rotor o obvodu 56 cm za použití různých poměrů obvodové rychlosti rotoru a rychlosti navíjení. Výsledky jsou znázorněny na obr. 3. Při stejném poměru rychlostí se v zařízení s větším rotorem získají tlustší vlákna.

Příklad 4

Způsobem popsaným v příkladě 1 se vyrobí vlákna z 1,5 % roztoku polypropylenu s hodnotou m. i. 1,0 v p-xylynu. Modul pružnosti získaných vláken je 4000 MPa a pevnost v tahu je 500 MPa.

Příklad 5

Způsobem popsaným v příkladě 1 se vyrobí vlákna 1 % roztoku Hostalenu GUR v p-xylynu při 119,5 °C. Modul pružnosti je $10,2 \times 10^4$ MPa, pevnost v tahu 2950 MPa a tažnost pouze 3,6 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vlákno tvořené krystalem lineárního polyethylenu nebo polypropylenu připravené tak, že se nechá očkovací krystal růst v podélném směru v tekoucím xylenovém roztoku krystalovatelného lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, přičemž rostoucí polymerní vlákno se odtahuje z roztoku polymeru průměrnou rychlostí rovnající se rychlosti růstu, vyznačené tím, že se podélný růst děje ve styku s povrchem, který se pohybuje ve směru růstu krystalu, přičemž délka styku mezi vláknitým krystalem a tímto povrchem je alespoň 15 cm, počítáno od konce vlákna, na němž probíhá růst.

2. Vlákno tvořené krystalem lineárního polyethylenu podle bodu 1, vyznačené tím, že má hmotnost 10×10^{-5} až 120×10^{-5} mg/cm, mez pevnosti v tahu nad 1000 MPa, modul pružnosti nad 22×10^3 MPa a tažnost méně než 25 %.

3. Způsob přípravy vlákna tvořeného krystalem lineárního polyethylenu nebo polypropylenu podle bodu 1, při kterém se nechá očkovací krystal růst v podélném směru v

tekoucím xylenovém roztoku krystalovatelného lineárního polyethylenu nebo polypropylenu, přičemž rostoucí polymerní vlákno se odtahuje z roztoku polymeru průměrnou rychlostí rovnající se rychlosti růstu, vyznačené tím, že se podélný růst děje ve styku s povrchem, který se pohybuje ve směru růstu krystalu, přičemž délka styku mezi vláknitým krystalem a tímto povrchem je alespoň 15 cm, počítáno od konce vlákna, na němž probíhá růst.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačený tím, že pohybuje se povrch, na němž dochází k růstu polymerního vlákna, není dokonale hladký.

5. Způsob podle bodu 3 až 4 vyznačený tím, že k podélnému růstu dochází v Couetteově toku, přičemž délka styku vláknitého krystalu a rotoru, vytvářejícího tento tok, je alespoň 15 cm.

6. Způsob podle bodu 5 vyznačený tím, že pohybuje se povrch je opískován.

7. Způsob podle bodů 3 až 6 vyznačený

tím, že pohybující se povrch, na němž kystal roste, je nepolární.

8. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že pohybující se povrch je silanizován.

9. Zařízení pro provádění způsobu podle bodů 3 až 8 vyznačené tím, že sestává z uzavřené nádoby (1), ve které je usazen rotor (3) a v blízkosti dna nádoby (1) je proti rotoru (3) upravena tenká trubka (7) nasměrovaná vzhůru přibližně tangenciálně,

kteřá je propojena s vnitřkem nádoby (1).

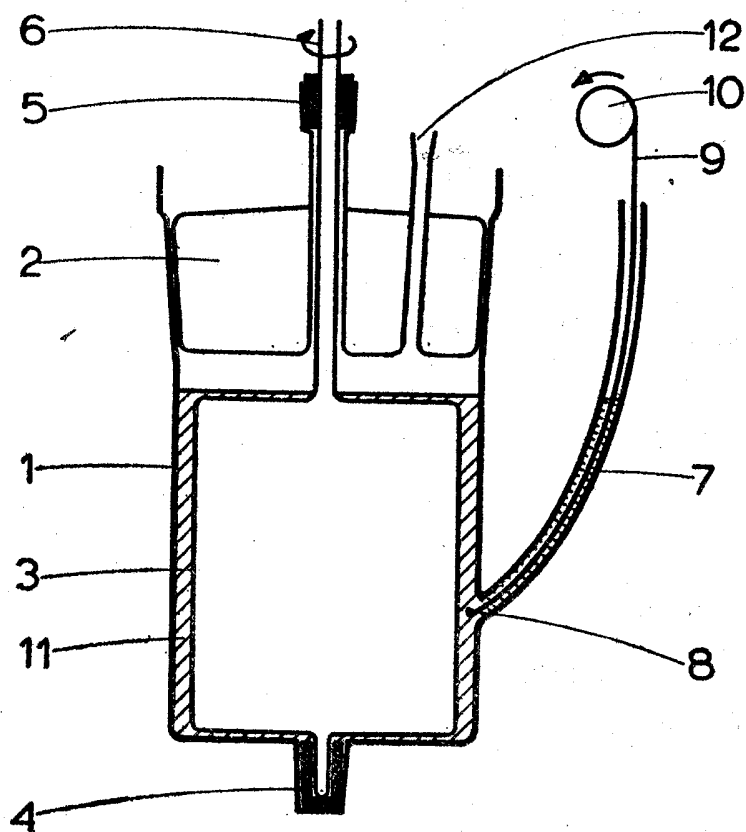
10. Zařízení podle bodu 9, vyznačené tím, že povrch rotoru (3) je hrubý.

11. Zařízení podle bodu 10 vyznačené tím, že rotor (3) je opískován.

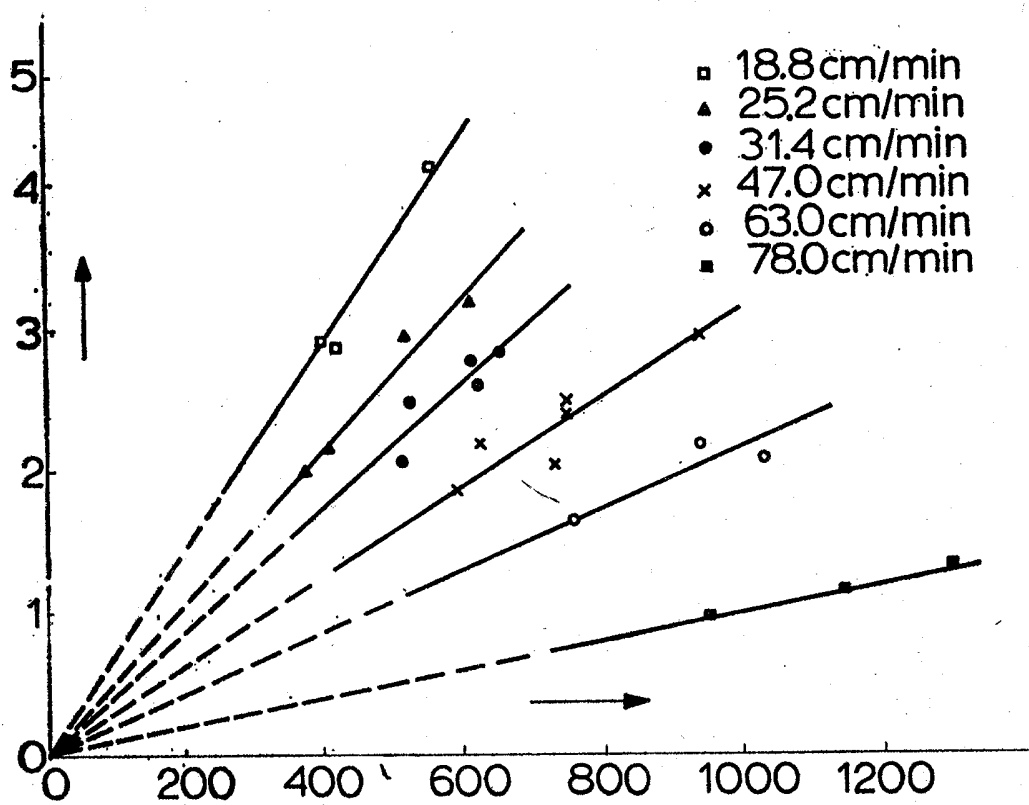
12. Zařízení podle bodu 9 až 11 vyznačené tím, že povrch rotoru je nepolární.

13. Zařízení podle bodu 12 vyznačené tím, že povrch rotoru (3) je silanizován.

3 listy výkresů



Obr. 1



Obr. 2

