

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 DECEMBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16314

E. I. Du Pont De Nemours and Co., Wilmington, U. S. A.

Postupak za poboljšanje svojstava kondenzacionih sintetičnih linearnih polimera.

Prijava od 4 maja 1939.

Važi od 1 februara 1940.

Ovaj se pronalazak odnosi na polimerne materijale i naročito na postupak za poboljšanje svojstava sintetičnih linearnih polimera.

Polimeri na koje se odnosi ovaj pronalazak opisani su u patentima S. A. D. No 2.070.250—253. Ovi polimeri, od kojih su naročito važni za svrhe ovog pronalaska poliamidi, mogu se dovesti u oblik vlakana, koja se daju izvlačiti u hladnom stanju, t. j. produžiti primenom naprezanja na istezanje, u vlakna koja imaju molekularnu orijentaciju, uzduž ose vlakna. Vlakna sa orijentisanim molekulima su otpornija i elastičnija od vlakana sa neorijentisanim molekulima iz kojih se ona izreduju i mnogo su korisnija u proizvodnji manufakture i sličnog. Pomenuti patenti otkrivaju da se trake, pantljike, skrame, listovi i slično mogu izradivati od kondenzovanih linearnih sintetičnih polimera. I ako se svojstva materijala u listovima jako poboljšavaju posredstvom hladnog izvlačenja, ipak je teško da se ti proizvodi hladno razvlače, ako nisu preparisani na poseban način i potpuno tanki.

Svrha je ovog pronalaska da se usavrše svojstva sintetičnih linearnih polimera naročito u obliku traka, listova, šipki ili sličnog. Druga je svrha ovog pronalaska izrada predmeta, kod kojih su molekuli (kristali) jače orijentisani od sintetičnih linearnih polimera. Ostale svrhe vide se iz sledećeg opisa.

Pronašli smo da se svojstva sintetičnih linearnih polimera mogu jako poboljšati podvrgavajući ih hladnom prerađivanju, pod kojim se za svrhe ovog pronalaska

podrazumeva svaki mehanički postupak za primenu naprezanja na sabijanje na čvrste polimere, zbog čega se polimer pušta da teče u povoljnom pravcu. Ovde su obuhvaćene operacije kao mešenje ili valjanje (sprovođenje kroz valjke), istiskivanje pod visokim pritiskom kroz podesne otvore, presovanje u kalupima i izvlačenje u kalupima. Ovde nije obuhvaćeno hladno izvlačenje, pri kom se naprezanje na istezanje upotrebljava kao jedino sredstvo za izazivanje polimera; da teče u povoljnom pravcu ali su obuhvaćeni postupci, kod kojih se hladno izvlačenje i hladno obradivanje primenjuju istovremeno. Hladno prerađivanje polimera, naročito hladno valjanje, može se primeniti na mase polimera u debelim komadima, koji se ne mogu dovoljno hladno izvlačiti. Tako se listovi mogu samo sa poteškoćama hladno izvlačiti, međutim smo pronašli, da se oni mogu lako valjati u proizvode sa orijentisanim molekulima. Šta više hladno valjanje može da različi tip orijentacije molekula, kada se primenjuje na vlakna, zbog toga što sile bilo pritiska bilo istezanja, mogu izazvati materijal da teče u sve pravce upravne na pravac sile pritiska. Rezultat je taj, da je u nekom hladno valjanom listu većina kristala raspoređena tako, da sačinjava ravan kristala uporednu sa uzdužnom osom kristala ili molekula, a koja je u glavnom uporedna sa površinom lista.

Sintetični linearni polimeri, kao što su opisani u pomenutim patentima, su derivati bifunkcionalnih reakcija. Ovi se polimeri razlikuju od većine smolastih i plastičnih materija time, što imaju blage tačke top-

ljenja i imaju malu sklonost omekšavanja pre njihove tačke topljenja. Ovi polimeri imaju kristalni karakter. Jako polimerizirani proizvodi (superpolimeri) su u stanju da dadu vrlo dragocena vlakna sa orijentisanim molekulima. Od tih polimera, daju poliamidi naročito važne proizvode, kada se tretiraju po postupku prema ovom pronalasku. U nastavku je opisan ovaj pronalazak naročito u vezi sa poliamidima.

Poliamida ima dva tipa, takvih koji se mogu dobiti polimerizacijom kondenzacije monoamino-monokarbo-silicijumskih kiselina, koji se mogu polimerizirati i njihovih derivata, koji grade amide i takvih, koji se mogu dobiti reakcijom podesnih diamina sa podesnim dikarbo-silicijumskim kiselinama ili sa derivatima, koji grade amine dvobaznih karbo-silicijumskih kiselina. Amidne grupe sačinjavaju u poliamidima integralni deo osnovnog lanca atoma. Uopšte sintetični linearni poliamidi nemaju svojstvo da obrazuju vlakana, dokle je njihov unutrašnji viskozitet veći od 0,4, pri čemu je unutrašnji viskozitet definisan kao $\frac{\log_e r}{C}$ gde je r viskozitet razrednog rastvora poliamida u metakrezolu podeljen sa viskozitetom metakrezola po istoj jedinici i na istoj temperaturi, gde je C koncentracija poliamida u gramima na 100 cm³ rastvora. Uopšte žilavost jednog poliamida raste sa njegovim unutrašnjim viskozitetom. Poliamidi, koji imaju unutrašnje viskozitete od 0,6 do 2,0 naročito su korisni za postupak prema ovom pronalasku.

Sintetični linearni superpoliamidi mogu se dovesti u oblik vlakana, listova itd. neposredno iz rastopljenog polimera ili iz njegovih rastvora. U praktičnom izvođenju ovog pronalaska preimućstveno je, da se brzo ohladi rastopljeni poliamid pre nego što se hladno prerađuje. Jedan podesan postupak za taj rad sastoji se u istiskivanju tečnog poliamida u obliku trake, lista ili u drugom željenom obliku, neposredno u vodu ili u neko drugo tečno sredstvo koje nije rastvarač poliamida npr. u hlorirane ugljovodonike. Ovim sredstvom poliamid postaje podesniji za hladno prerađivanje. Ova podesnost može se naknadno povećati kvašenjem ili bar delimičnim zasićavanjem vodom poliamida za vreme hladnog prerađivanja.

Pri obliku izvođenja ovog pronalaska, koji se može smatrati kao najpovoljniji kod provođenja šipki, listova ili traka od poliamida kroz hladne valjke, nastavlja se postupak valjanja dok se površina polimera bar ne udvostruči, a preimućstveno dotle, dok se površina ne uveliča najmanje za 4 puta. Ma kako bilo, znatno poboljšanje

svojstava dobija se već i lakim hladnim prerađivanjem. Željeni stepen hladnog razvlačenja može se postići pomoću jednog jedinog prolaza kroz valjke, ili posredstvom nekoliko prolaza, pri čemu se posle svakog prolaza valjci približavaju jedan drugom. Ako se želi, može se operacija hladnog valjanja izvesti kao sastavni deo operacije istiskivanja. Tako se tečan polimer može istiskivati kroz podesan otvor u vodu i zatim provući kroz valjke ili kroz seriju valjaka između kojih se hladno valja. Polimer se uvodi među valjke u obliku šipke, trake ili lista, što zavisi od prirode uređaja za istiskivanje. U svrhu ovog pronalaska spada i podvrgavanje hladnom izvlačenju t. j. u pravcu poprečnom na pravac u kom ostavlja valjke. Ovo obradivanje poboljšava otpornost protiv kidanja u uzdužnom pravcu.

Kao što je napred izneto hladno valjanje uveličava površinu mase polimera. Ako se želi, ovo se uveličavanje površine može ograničiti u jednom pravcu. Tako ako se neka tanka traka sprovodi kroz valjke samo u jednom pravcu bez znatnog naprezanja, tada se njena dužina jako povećava, međutim njena širina ostaje približno ista. Ako se valjanje vrši pod dovoljnim naprežanjem, tada se širina trake znatno smanjuje. Za većinu svrha ovo smanjenje širine se ne želi, jer to smanjenje širine umanjuje otpornost proizvoda protiv kidanja u uzdužnom pravcu. Uopšte je korisno, da se proizvod hladno valja ne samo u jednom, nego u više pravaca, jer time se dobija proizvod sa svojstvima približno jednakim u svim pravcima, kao što je to objašnjeno u primeru 2. Otpornost listova poliamida valjanih uzdužno i poprečno, veća je od 709 kg/cm² u svima pravcima. Valjanje u dva pravca uveličava i širinu i dužinu valjenog materijala.

Dok se hladno valjanje obično primenjuje na proizvod koji nije hladno izvlačen moguće je da se hladno valja i neki proizvod, koji je prethodno hladno izvlačen. Ma kako bilo proizvodi hladni izvlačeni ne mogu se hladno valjati u istoj meri kao proizvodi, koji nisu prethodno hladno izvlačeni. Na primer u jednom tipičnom slučaju traka od poliheksametilen-adipamida, koja je prethodno potpuno izvlačena na hladno, ustanovljeno je da se valjanjem dobija povećanje dužine za 22% i povećanje širine za 14%. S druge strane, sličan primerak poliheksametilen-adipamida u obliku trake, koji nije prethodno hladno izvlačen, pokazao je povećanje dužine za 290% i povećanje širine za 1,80% hladnim valjanjem. U ovim je optima proizvod hladno valjan do tačke početka kidanja.

Trake poliamida, koje su hladno valjane pokazuju različiti tip orijentacije molekula nego li vlakna poliamida, koji su samo hladno izvlačeni. Slike difrakcije zrakova X, postignute kod traka poliamida, koje su hladno valjane, različite su prema tome, da li je snop zrakova X upravljn upravno na površinu trake ili sa strane ruba t. j. uporedo sa ravni valjanja. U slučaju vlakna, koje je hladno izvlačeno, diagrami zrakova X su isti dokle god snop zrakova prolazi upravno na osu vlakna.

Nasuprot listova, koji nisu hladno valjani ili hladno izvlačeni, odlikuju se proizvodi, koji su hladno valjani većom otpornošću, većom savitljivošću i uopšte boljom providnošću. Na primer otpornost protiv istezanja jednog prosečnog primerka od poliheksametilen-adipamida, koji je hladno valjan dotle dok je pokazivao malu krajnju sposobnost za hladno valjanje iznosila je 1403 kg/cm^2 , dok je otpornost skrame istog poliheksametilen-adipamida, koja nije bila hladno valjana, iznosila prosečno 415 kg/cm^2 .

Ovaj je pronalazak objašnjen podrobnije u sledećim primerima.

Primer 1. Traka od poliheksametilen-

adipamida, koja ima unutrašnji viskozitet 0,73, izrađuje se istiskivanjem rastopljenog polimera kroz valjke, koji leže potopljeni u hladnoj vodi. Posle razmekšavanja od 24 sata u vodi, jedan primerak te trake od $100 \text{ mm} \times 5,4 \text{ mm} \times 1,6 \text{ mm}$ sproveden je više puta kroz ručnu napravu za valjanje sa umerenom brzinom, pri čemu su valjci međusobno približavani posle svakog prolaza. Konačne dimenzije trake iznosile su $380 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,24$ što odgovara porastu dužine za 288% i porastu širine za 0,82% i porastu celokupne površine oko 660%. Hladno valjani materijal pokazivao je ekstinkciju uporednu sa polarizovanom svetlošću i posle zagrevanja na 210° . Ova traka je bila mnogo providnija od originalnog materijala, koji nije valjan. Otpornost protiv istezanja u pravcu valjanja iznosila je 1403 kg/cm^2 računata na originalni poprečni presek.

Primer 2. Traka od 0,36 mm debljine izrađena provlačenjem u vodi rastopljenog poliheksametilen-adipamida čiji je unutrašnji viskozitet otprilike 1,0, izrezana je u pantljike od 25,5 mm dužine. Ove su pantljike zatim tretirane ovako:

Primerak Br.	Valjan	Debljina u mm posle valjanja	Otpornost protiv istezanja u kg/cm^2 računata za			
			prvobitne dimenzije +		dimenzije pri kidanju	
			uzdužno	poprečno	uzdužno	poprečno
1	uzdužno	0,20	1444	453	2673	1786
2	poprečno	0,17	778	1264	2615	2011
3	uzdužno i poprečno	0,17	956	1015	2032	2115
4	nikako	0,20	516	455	—	—

+ Originalne dimenzije se odnose na dimenzije trake (valjane u primercima 1—3) umetnute u Scott-ovu mašinu za merenje otpornosti protiv kidanja.

Hladno valjani proizvodi bili su u svakom slučaju mnogo providniji i mnogo savitljiviji od materijala koji nije valjan. Najsavitljiviji je bio primerak 3. Primerak 3 razlikovao se od ostalih primeraka i u optičkim svojstvima. Primerci 1 i 2 vladali su se kao anizotropni materijali u Nicols-ovoj napravi, pa su davali slike interferen- ce sa malim prelamanjem, za koje se smatra da su slike sa oštrom simetralom veli-

kog optičkog ugla dok je primerak 3 deo slike sa oštrom simetralom vrlo jako obojene sa optičkim uglom cenjenim na otprilike $60\text{--}70^\circ$.

Primer 3. Hladno izvučena dlaka od poliheksametilen - adipamida sa dužinom od 32,8 cm i sa prečnikom od 0,59 mm hladno je valjana sprovedenjem uzdužno kroz dva usko razmaknuta valjka. Proizvod je predstavljao koristan surogat slame i imao je sledeće približne dimenzije:

$0,18 \text{ mm} \times 0,12 \text{ mm} \times 392 \text{ mm}$

Primer 4. Komad trake sa dimenzijama $0,38 \text{ mm} \times 67,37 \text{ mm} \times 294 \text{ mm}$ izra-

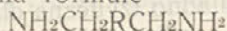
dene od poliheksametilen - adipamida sa unutrašnjim viskozitetom 1,0 hladno je valjana jednim jedinim prolazom u uzdužnom pravcu u traku sa dimenzijama 0,169 mm \times 67,37 mm \times 703 mm. Otpornost protiv izvlačenja proizvoda, računata za dimenzije pri kidanju, iznosila je 1132 kg/cm² u pravcu valjanja, a u poprečnom pravcu 665 kg/cm².

U ovim primerima hladno valjanje izvedeno je na običnim temperaturama. Valjanje se može izvršiti i na višim temperaturama, samo treba paziti, da izabrana temperatura bude znatno niža od tačke topljenja polimera. Na primer poliheksametilenadipamid, koji ima tačku topljenja približno na 263^o C može se sa uspehom hladno valjati na temperaturama povišenim do 200^o, vodeći pri tome računa, da polimer ne ostane na toj temperaturi duži period vremena.

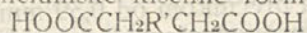
Ovaj se pronalazak može primeniti takođe na polimere, koji sadrže sredstva za plastificiranje ili sredstva za omekšavanje. U stvari sredstva za plastificiranje često olakšavaju hladno valjanje. Što više, mogu se upotrebiti uzastopce sredstva za menjanje, kao pigmenti, ispune, smole, protivoksidaciona sredstva, derivati celuloze, koloranti itd. Moguće je takođe da se sredstva za menjanje, n. pr. za plastificiranje, spoje sa polimerom i za vreme hladnog preradiivanja.

Pri hladnom izvlačenju traka, listova i sličnog, uopšte uzevši, nije potrebno naprezanje materijala u trenutku u kom izlazi iz valjaka. Ipak, ako materijal, koji treba da se valja, nije dovoljno jednoobrazan, tada je korisno da se materijal sprovodi kroz valjke pod naprezanjem i da se hladno valjani proizvod namotava pod naprezanjem, jer to daje jednoobrazniji proizvod i isključuje deformisanja. Tretirajući hladno valjani materijal kratko vreme parom, prvenstveno za vreme dok je materijal podvrgnut naprezanju i sušeći ga pod naprezanjem, usavršavaju se njegova svojstva, a naročito njegova moć održavanja svog oblika.

Poliamidi koji su podesniji za izvođenje ovog pronalaska, imaju unutrašnji viskozitet veći od 0,6. Od ovih poliamida naročito je važna klasa, koju sačinjavaju derivati diamina formule



dikarbosilicijumske kiseline formule



ili derivati, koji grade amine te kiseline, gde R i R' predstavljaju divalentne ugljovodonike, koji ne sadrže nezasićene olefine i acetilene, a R ima dugačak lanac od najmanje 2 atoma ugljenika. Jedna naro-

čito korisna grupa iz te klase je ona, koju sačinjavaju ona jedinjenja u kojima je R = (CH₂)_x, a R' = (CH₂)_y, gde je x bar 2, a y bar 1. Primeri poliamida, koji spadaju u jednu ili u obe pomenute klase su: politetrametilen - adipamid, politetrasebacikamid, poliheksametilen - adipamid, poliheksametilen - sebacikamid, polioktometilen - adipamid, polidekametilen - adipamid i polidekametilen - parafenilendiacetamid. Ipak i poliamidi, koji ne spadaju u ove prvenstvene klase, mogu se takođe sa preimućstvom hladno valjati. Ovaj se pronalazak na pr. može primeniti na poliamide koji potiču od amino-kiselina, na pr. od 6 amino-kapronske kiseline, 9-amino-9-nanoinske kiseline, i 11-amino-11-anoiniske kiseline. U svrhu ovoga pronalaska spada i hladno valjanje mešavina hladno valjanih poliamida, kao i interpoliamida dobivenih iz smeše reaktiva, koji obrazuju poliamide, na pr. jednog ili više diamida sa jednom ili više dikarbo-silicijumovom kiselinom. Kao specifičan primer takog interpoliamida može se navesti interpoliamid dobiven iz ekvimolekularne količine heksametilendiamina, dekametilendiamina, adipinske kiseline i sebacinske kiseline.

Ovaj je pronalazak opisan specijalno s pogledom na poliamide, jer ovde opisani postupak daje najbolje proizvode sa ovim polimerima. Ali je ipak moguće, poglavito ako se upotrebe napred opisana sredstva za povećanje podobnosti polimera za hladnu obradu, dobiti postupkom po ovom pronalasku dobre proizvode sa orientisanim molekulima i od drugih polimera, koji obrazuju vlakna i koji su opisani u napred navedenim patentima kao na pr. poliesetra, poliacetata, polietera i interpolimera ester-amida.

Postupkom po pronalasku mogu se dobiti proizvodi velike otpornosti, čvrstoće i savitljivosti od linearnih sintetičnih polimera. Kao što je navedeno u primerima, mogu se po ovom pronalasku načiniti poliamidi u listovima, koji imaju otpornost na kidanje od 1403 kg/cm² (računato po originalnim dimenzijama hladno valjanog materijala) dakle znatno veću u upoređenju sa otpornošću od oko 422 kg/cm² acetata celuloze, 640 kg/cm² nitrata celuloze i 560 kg/cm² etilceluloze, koji su za sada najvažniji i plastični materijali u upotrebi za izradu listova, traka i sl. Hladno valjanje služi i kao postupak za usavršavanje proizvodnosti proizvoda. Proizvodi dobiveni po ovom pronalasku su mnogo korisniji od proizvoda istog sastava i preseka, koji nisu hladno valjani. Kao postupak za usavršavanje osobina šipki, listova, traka i t. sl., hladno valjanje nalazi mnogo veću prime-

nu od hladnog izvlačenja, jer nije ograničeno na proizvode manjeg prečnika ili debljine. Dok se, n. pr. traka od 24.5 mm širine i 12,25 mm debljine ne može izvlačiti na hladno sa povoljnim rezultatima, ona se može hladno valjati. Drugo preimущество hladnog valjanja prema hladnom izvlačenju je u tome, što se hladno valjanje može ograničiti na relativno mala povećanja dimenzija a da se pri tome ne pojave nejednakosti u proizvodu, dok hladno izvlačenje mora biti potpuno, inače se dobija proizvod, koji nije jednolik, t. j. proizvod, koji bi se sastojao iz površina, koji su hladno izvlačene i površina, koje nisu izvlačene. Hladno valjani proizvodi se mogu upotrebiti za mnoge svrhe. Na primer hladno valjani listovi mogu se korisno upotrebiti kao posredni slojevi u sigurnosnom staklu za električne izolacije, za surogate kože itd. Tanki hladno valjani listovi su korisni za omote i dekorativne svrhe. Hladno valjana prediva su korisna kao veštačka slama. U pojedinim slučajevima, mogu se hladno valjati i tkanine, na pr. platno za lopete za naduvanje, za padobrane i jedrila, načinjeni od sintetičnih linearnih polimera. Valjanjem se dobija proizvod, koji manje propušta vazduh. Ako se hladna obrada upotrebi u obliku pritiska u kalupima onda je ona vrlo korisan postupak za izradu predmeta — kao sudova, od sintetičnih linearnih polimera. Kod ove varijante postupka po pronalasku, list polimera se hladno obrađuje, dok se oblikuje u kalupu.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za poboljšanje kondenzovanih sintetičnih linearnih polimera, naznačen time, što se sintetični linearni polimeri, koji obrazuju vlakna, podvrgavaju obradi na hladno, primenom naprezanja dovoljne jačine, da bi se izazvalo strujanje čvrstog polimera.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je pomenuti polimer jedan poliamid i što se pomenuta obrada na hladno sastoji u hladnom valjanju.

3. Postupak za izradu artikala od proizvoda polimera, naznačen time, što se sintetični linearni polimer, koji obrazuje vlakna, podvrgava obradi na hladno primenom naprezanja na sabijanje u jednom povoljnom pravcu, tako da polimer teče i što se nastavlja obrada na hladno dok polimer ne pokazuje pri defrakciji zrakova X slike molekularne orijentacije i povećan otpor na istezanje.

4. Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što je pomenuti polimer jedan poliamid i što se pomenuta obrada na hladno sastoji u hladnom valjanju.

5. Postupak za izradu artikala od proizvoda polimera, naznačen time, što se tečan sintetični linearni polimer, koji obrazuje vlakna, istiskuje, što se istisnuti polimer brzo hladi i što se zatim podvrgava obradi na hladno primenom naprezanja na sabijanje.

6. Postupak prema zahtevu 5, naznačen time, što je polimer jedan poliamid i što se obrada na hladno sastoji u hladnom valjanju poliamida.

7. Postupak za izradu polimeričnih proizvoda, naznačen time, što se tečan sintetični linearni polimer, koji obrazuje vlakna, istiskuje u vodu, na koji se način polimer brzo hladi i što se zatim nakvašeni polimer podvrgava obradi na hladno primenom naprezanja na sabijanje.

8. Postupak prema zahtevu 7, naznačen time, što je polimer jedan poliamid i što se obrada na hladno sastoji u hladnom valjanju.

9. Postupak za poboljšanje svojstva proizvoda kao prediva, traka, listova i t. sl. koji sadrže sintetične linearne poliamide, naznačen time, što se ovi proizvodi obrađuju na hladno sve dotle, dok se njihova površina bar ne udvostruči.

10. Postupak za poboljšanje svojstva proizvoda kao prediva, traka, listova, i t. sl., koji se sastoje poglavito iz kondenzovanih sintetičnih linearnih poliamida, naznačen time, što se proizvod obrađuje na hladno u više od jednog pravca, dok se njegova površina bar ne udvostruči.

