TERESA MIKOŁAJCZYK, TADEUSZ SKWARSKI
Politechnika Łódzka
Katedra Włókien Sztucznych
ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

Włókna poliakrylonitrylowe (PAN) o dużej porowatości i higroskopijności.

CZ. I. WŁÓKNA PAN FORMOWANE Z ROZTWORU W DIMETYLOFORMAMIDZIE

POLYACRYLONITRILE (PAN) FIBRES OF HIGH POROSITY AND HYGROSCOPICITY. PART I. PAN FIBRES FORMED FROM SOLUTIONS IN DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)

Summary — The conditions of forming highly porous and hygroscopic PAN fibres from an acrylonitrile/methyl methacrylate copolymer (96.45 mass-% acrylonitrile) were established. Fibres were formed from a DMF solution upon introducing into a water—DMF coagulating bath. Optimum drawing ratio from the spinning nozzle and temperature and composition of the coagulating bath were determined. Under such conditions the resulting fibres had a differentiated shell—core structure, an internal surface area of about 97 cm^2/g and a total volume of pores 1.22 cm^3/g. They revealed water sorption at 100% relative humidity and water retention, respectively, 14 and 12 times as high as those of conventional PAN fibres, with mechanical strength properties preserved at the level required for the textile-grade PAN fibres.

W ostatnich latach dużą uwagę zwraca się na komfort użytkowania odzieży, czyli inaczej mówiąc, komfort fizjologiczny. Przyjmuje się, iż komfort użytkowania jest miarą tego, w jakim stopniu odzież wspiera funkcjonowanie organizmu i zapewnia mu odpowiedni stan fizjologiczny [1—5]. Odzież powinna więc przyczyniać się do zachowania stałej temperatury ciała, chroniąc przed ochłodzeniem i przegrzaniem — w tym drugim przypadku w wyniku odprowadzania ciepła oraz odparowania potu. Odzież musi więc wykazywać dużą przepuszczalność wilgoci, wiążącą się z higroskopijnością i zdolnością do przenoszenia wilgoci, które może odbywać się w fazie ciekłej i w fazie gazowej. W pierwszym przypadku materiał włókienniczy powinien się odznaczać zdolnością do pochłaniania wody przez rozwinięty system porów, a następnie jej szybkiego wydzielania; w drugim przenoszenie wilgoci sprowadza się do adsorpcji pary wodnej przez materiał włókienniczy i następnej desorpcji do otoczenia. W obydwu tych przypadkach ogromną rolę odgrywa porowatość i higroskopijność włókien.

Badania nad zwiększeniem higroskopijności włókien syntetycznych zmierzają głównie do zwiększenia ich hydrofilowości w wyniku modyfikacji tworzywa lub obróbki chemicznej [6—15]. Dobre rezultaty można uzyskać również w wyniku modyfikacji struktury makroskopowej włókien. Włókno, aby mogło szybko wchłaniać pot z powierzchni ciała i szybko przenosić go na powierzchnię odzieży, musi mieć odpowiednią porowatą strukturę. Wnętrze włókna powinno charakteryzować się strukturą gąbczastą z silnie rozwiniętym systemem porów określonej średnicy. Część wewnętrzna musi być otoczona skórką o dużej wytrzymałości, w której to skórce występuje system mikroporów otwartych na zewnątrz, co umożliwia przenikanie wilgoci do wnętrza włókien. Włókna PAN o takiej strukturze zostały otrzymane przez firmę "Bayer" w końcu lat siedemdziesiątych [16]. W literaturze naukowej i patentowej brak jest jednak informacji dotyczących sposobu wytwarzania tego typu włókien metodą rodankową, tzn. taką, jaką produkuje się w Polsce włókna PAN [17—24].

Celem naszych badań było więc opracowanie sposobu otrzymywania włókien PAN o dużej porowatości i o zróżnicowanej strukturze skórka — rdzeń, odznaczających się dużą higroskopijnością i retencją wody z zachowaniem wytrzymałości na poziomie standardowych włókien tekstylnych. Cel ten postanowiliśmy zrealizować dwuetapowo: na pierwszym etapie formować włókna z roztworu w DMF, traktując to jako układ modelowy, a na drugim etapie prowadzić formowanie z roztworu rodankowego. Niniejsze doniesienie obejmuje tylko wyniki etapu pierwszego.

Przystępując do badań, postanowiliśmy uzyskać zamierzoną porowatą strukturę włókien bez stosowania dodatków porotwórczych, lecz jedynie w wyniku doboru warunków formowania. Na podstawie tych założeń przeprowadziliśmy badania wpływu wyciągu filierowego, temperatury i stężenia DMF w kąpieli koagulacyjnej na morfologię oraz właściwości sorpcyjne i mechaniczne włókien.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Formowanie włókien

Włókna formowano z kopolimeru akrylonitryl/metakrylan metylu (96,45% mas. akrylonitrylu, graniczna liczba lepkościowa w DMF w temp. 20°C równa 2,24 dl/g) rozpuszczonego w DMF. Stężenie roztworu przędzalniczego wynosiło 15,4 %, a jego lepkość dynamiczna w temp. 20°C była równa 24,8 cP. Włókna formowano w przędzarce laboratoryjnej z zastosowaniem dyszy 500-otworowej z otworkami średnicy 0,08 mm.

W trakcie badań zmieniano w poszczególnych seriach:

— krotność wyciągu filierowego w zakresie 0,75—2,5,

— stężenie DMF w kąpieli koagulacyjnej woda — DMF w zakresie 20—70 %,

— temperaturę kąpieli koagulacyjnej od 20°C do 80°C.

Rozciąg plastyfikacyjny prowadzono we wrzącej wodzie i zawsze wynosił 350 %. Suszenie włókien prowadzono w warunkach izotermicznych w temp. 50°C.

Metody oznaczania właściwości włókien

Wytrzymałość włókien oraz wydłużenie zrywające oznaczano w zrywarce typu INSTROM wg normy PN-85/P-04761/04.

Porowatość włókien badano za pomocą porozymetru rtęciowego firmy "Carlo-Erba", oznaczając całkowitą objętość porów, objętość zbioru kapilar o określonym promieniu oraz ich udział procentowy, a także całkowitą powierzchnię wewnętrzną.

Retencję wody oznaczano metodą wirówkową po czasie wirowania 10 min z przyspieszeniem 10^4 m/s^2.

Chłonność wilgoci oznaczano metodą eksykatorową wg normy PN-71/P-04635.

Przekroje poprzeczne włókien do oznaczenia grubości i udziału ilościowego skórki badano metodą komputerowej analizy obrazu mikroskopowego.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ krotności wyciągu filierowego

Badania nad wpływem krotności wyciągu filierowego uznaliśmy za pierwszoplanowe, ponieważ jej wartość, obok stężenia i temperatury kąpieli koagulcyjnej, jest istotnym czynnikiem warunkującym wytworzenie właściwej struktury skórka — rdzeń.

Z analizy wpływu krotności wyciągu filierowego (tabela 1) na właściwości i strukturę wewnętrzną włókien wynika, iż ze zwiększaniem wartości krotności wyciągu następuje wzrost udziału części naskórkowej włókna, co powoduje wzrost jego wytrzymałości. Jednocześnie obserwuje się spadek całkowitej powierzchni wewnętrznej, czemu towarzyszy zmniejszanie retencji wody oraz wzrost sorpcji wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej.

Taki przebieg zjawisk sorpyjnych może wydawać się dziwny. Trzeba jednak wziąć pod uwagę, iż właściwości sorpcyjne włókien zależą nie tylko od ilości i rodzaju porów, ale również od radialnego zróżnicowania struktury włókna. O zdolności do pochłaniania wilgoci decyduje więc nie tylko całkowita objętość porów i ich powierzchnia, ale również "przepuszczalność" zewnętrznej warstwy naskórkowej wyposażonej w system kanalików umożliwiających przenoszenie wilgoci w głąb włókna. W przypadku ujemnego (tzn. o krotności < 1) lub niewielkiego dodatniego wyciągu filierowego udział części naskórkowej w przekroju włókna jest niewielki i w skórce nie ma wykształconego systemu kapilarnego. Powoduje to, iż możliwość przenoszenia wilgoci z otoczenia w głąb włókna zostaje ograniczona, czego efektem jest niewielka sorpcja. Struktura taka umożliwia jednak nasiąkliwość włókna zanurzonego w wodzie i dlatego ma ono dużą wartość retencji.

Natomiast w przypadku dużej krotności wyciągu filierowego otrzymuje się włókno o znacznym (30%)

Tabela 1. ZALEŻNOŚĆ STRUKTURY POROWATEJ I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN PAN OD KROTNOŚCI WYCIĄGU FILIEROWEGO (stężenie DMF w kąpieli koagulacyjnej 55%, temperatura kąpieli 60°C)

Krotność wyciągu filierowego	Wytrzymałość cN/tex	Udział skórki %	Całkowita powierzchnia wewnętrzna, m^2/g	Całkowita objętość porów cm^3/g	Sorpcja wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej, %	Retencja wody %
0,75	16,15	15,4	130,63	1,86	15,32	102,12
1,0	22,25	15,9	99,32	1,09	17,58	85,32
1,5	21,64	22,1	98,34	0,86	24,78	70,01
2,0	22,89	—	37,24	0,61	—	77,80
2,5	24,32	31,7	91,19	1,08	24,23	71,11

udziale części naskórkowej, w której dobrze wykształcony system kapilarny umożliwia intensywne przenoszenie wilgoci w głąb włókna, równoznaczne z dużą sorpcją.

Omawiając zmiany sorpcyjnych właściwości włókien należy również uwzględnić analizę rozkładu wymiarów porów w funkcji wyciągu filierowego.

Dzieląc kapilary w sposób umowny na cztery zbiory w zależności od ich średnicy na bardzo duże (7500—1875 nm), duże (1875—150 nm), średnie (150—15 nm) i małe (15—5 nm) można zaobserwować, jak zmienia się struktura porowata wraz ze zmianami wyciągu. Gdy wyciąg filierowy jest ujemny, w strukturze wewnętrznej włókna dominują kapilary małe i średnie (łącznie 60%); przejście do wyciągu dodatniego i zwiększenie jego krotności do wartości 1,5 powoduje zmniejszenie udziału kapilar dużych i średnich oraz wyraźne zwiększenie udziału kapilar małych (40% obj.). Dalsze zwiększanie krotności wyciągu do wartości 2,0 i więcej wywołuje wzrost udziału kapilar bardzo dużych i średnich. Ze związku pomiędzy udziałem porów o określonej średnicy a właściwościami sorpcyjnymi można wyciągnąć wniosek, iż nie jest wskazana krotność wyciągu filierowego przekraczająca 1,5, ponieważ następuje wtedy zmniejszenie udziału małych kapilar i powierzchni wewnętrznej, co wpływa niekorzystnie na właściwości sorpcyjne.

Wpływ temperatury kąpieli koagulacyjnej

Podwyższenie temperatury kąpieli koagulacyjnej od 20°C do 80°C powoduje (tabela 2) zaostrzenie warunków koagulacji i zmniejszenie udziału części naskórkowej aż do prawie całkowitego jej zaniku, z czym wiąże się równoczesny spadek wytrzymałości włókien. Odwrotny charakter mają zmiany całkowitej objętości porów i powierzchni wewnętrznej w funkcji temperatury: ze wzrostem temperatury kąpieli koagulacyjnej ulega zwiększeniu całkowita objętość porów oraz ich powierzchnia wewnętrzna, jednak po przekroczeniu temp. 70°C następuje zmniejszenie obu tych wartości. Towarzyszy temu wzrost retencji wody w całym zakresie temperatury oraz wzrost sorpcji wilgoci w zakresie do temp. 60°C, po przekroczeniu której sorpcja ulega wprawdzie pewnemu zmniejszeniu, jednak wciąż jeszcze utrzymuje się na wysokim poziomie. Taki charakter zmian właściwości sorpcyjnych jest zrozumiały, ponieważ wzrost całkowitej objętości porów oraz ich powierzchni wewnętrznej świadczy o wykształceniu się silnie rozbudowanego systemu kapilarnego i wolnych przestrzeni zdolnych do pochłaniania wilgoci z otoczenia i zatrzymywania wody w procesie nasączania.

Przedstawione zmiany znajdują potwierdzenie w analizie wymiarów kapilar w funkcji temperatury kąpieli. W niskiej temperaturze (20°C) powstaje gruba, mało elastyczna skórka, a w strukturze wewnętrznej przeważają kapilary duże i bardzo duże (łącznie 76%), z czym wiąże się mała powierzchnia wewnętrzna i bardzo mała retencja wody.

Podwyższenie temperatury do 40°C powoduje intensyfikację procesów dyfuzyjnych; powstaje cieńsza skórka, a w strukturze wewnętrznej włókien zmniejsza się udział kapilar bardzo dużych i dużych na korzyść średnich i małych; powstałą w tych warunkach strukturę można określić jako drobnoporowatą. W temp. 60°C wspomniana tendencja utrzymuje się nadal — łączny udział kapilar małych i średnich stanowi 71% całości. Wiąże się z tym zwiększenie powierzchni wewnętrznej powodujące duże wartości retencji wody i sorpcji wil-

Tabela 2. ZALEŻNOŚĆ STRUKTURY POROWATEJ I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN PAN OD TEMPERATURY KĄPIELI KOAGULACYJNEJ (krotność wyciągu filierowego 1,5, stężenie DMF w kąpieli zestalającej 50%)

Temperatura kąpieli koagulacyjnej, °C	Wytrzymałość cN/tex	Udział skórki %	Całkowita powierzchnia wewnętrzna, m^2/g	Całkowita objętość porów cm^3/g	Sorpcja wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej, %	Retencja wody %
20	24,32	36,8	34,74	0,81	18,71	36,30
40	23,07	24,8	76,9	0,81	24,25	58,82
60	21,64	22,1	98,34	0,86	24,78	70,01
70	19,89	9,8	122,81	1,36	19,12	97,29
80	15,88	10,7	87,11	1,21	21,55	115,46

Tabela 3. ZALEŻNOŚĆ STRUKTURY POROWATEJ I WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN PAN OD STĘŻENIA DMF W KĄPIELI KOAGULACYJNEJ (krotność wyciągu filierowego 1,5, temperatura kąpieli koagulacyjnej 60°C)

Stężenie DMF w kąpieli koagulacyjnej, %	Wytrzymałość cN/tex	Udział skórki %	Całkowita powierzchnia wewnętrzna, m^2/g	Całkowita objętość porów cm^3/g	Sorpcja wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej, %	Retencja wody, %
20	25,33	24,7	78,16	0,46	22,99	44,30
40	24,18	23,6	74,36	1,06	19,20	54,85
50	21,64	22,1	98,34	0,86	24,78	70,01
55	20,47	23,7	84,69	1,02	18,86	67,29
60	21,60	22,2	104,73	0,91	20,95	73,52
70	20,62	19,6	84,62	1,03	20,7	86,07

goci. Dalsze podwyższenie temperatury do 70—80°C powoduje zmniejszenie grubości skórki, zmniejszenie liczby kapilar małych i średnich oraz przyrost liczby kapilar dużych i bardzo dużych. Zmniejsza się wówczas całkowita powierzchnia wewnętrzna, jednak sorpcja wilgoci jest dość duża a retencja wody bardzo znaczna. Powstająca w wyższej temperaturze (70—80°C) struktura świadczy o zmianie mechanizmu zestalania z dyfuzyjnego na kropelkowy.

Wpływ stężenia DMF w kąpieli koagulacyjnej

Wpływ stężenia DMF w kąpieli koagulacyjnej woda — DMF badaliśmy w zakresie od 20% do 70%, tzn. przechodząc od kąpieli ostrych do coraz to bardziej łagodnych (tabela 3). Stwierdziliśmy, że wraz ze wzrostem stężenia DMF w kąpieli maleje udział skórki w przekroju włókna i zmniejsza się wytrzymałość włókna, zmiany te są jednak nieznaczne i obie wymienione wartości utrzymują się na wysokim poziomie w całym zakresie stężeń DMF. Zwiększenie stężenia DMF w kąpieli powoduje też zwiększenie całkowitej objętości porów w całym badanym zakresie stężeń oraz zwiększenie powierzchni wewnętrznej aż do stężenia 60 %. Zgodnie ze zmianami objętości porów zmienia się retencja wody, a zmiany sorpcji wilgoci w funkcji stężenia DMF mają przebieg analogiczny do zmian całkowitej powierzchni wewnętrznej.

Obserwowane zmiany znajdują potwierdzenie i uzasadnienie w analizie rozkładu wymiarów kapilar. We włóknach formowanych w ostrej kąpieli (20% DMF) wykształca się struktura przede wszystkim drobnoporowata (68% całości) z niewielkim udziałem kapilar dużych i bardzo dużych. Całkowita objętość porów nie jest jednak duża, podobnie jak powierzchnia wewnętrzna, co powoduje niezbyt dużą retencję wody, chociaż sorpcja wilgoci dzięki przewadze ilościowej kapilar małych utrzymuje się na dobrym poziomie. Zwiększenie do 40% udziału DMF w kąpieli powoduje znaczną przebudowę struktury porowatej: liczba kapilar małych zmniejsza się o połowę, a kapilary duże i bardzo duże stanowią 55% całości. Powierzchnia wewnętrzna prawie nie zmienia się, wzrasta retencja wody, natomiast zmniejsza się nieznacznie sorpcja wilgoci. Dalsze złagodzenie kąpieli (50—60% DMF) prowadzi do wzrostu udziału kapilar małych i średnich (łącznie do 77,5%), co powoduje wzrost powierzchni wewnętrznej, zwiększenie retencji wody i sorpcji wilgoci.

WNIOSKI

Z naszych badań wynika, że właściwości higroskopijne zależą od ogólnej porowatości włókien i charakteru struktury porowatej, wartości powierzchni wewnętrznej oraz możliwości przenoszenia wilgoci, a więc zróżnicowania struktury skórka — rdzeń. Chłonność wilgoci zależy przede wszystkim od całkowitej powierzchni wewnętrznej i udziału kapilar małych, natomiast retencja wody zależy głównie od całkowitej objętości porów i udziału kapilar dużych. Wytrzymałość zależy od udziału części naskórkowej w przekroju poprzecznym i od krotności wyciągu powodującego orientacje.

Opierając się na tych zależnościach przeprowadziliśmy optymalizację procesu formowania z zastosowaniem komputerowego systemu wspomagania eksperymentu na podstawie specjalnie opracowanego programu. Ustaliliśmy następujące optymalne warunki: krotność wyciągu filierowego 1,75, temperatura kąpieli koagulacyjnej 65°C, zawartość DMF w kąpieli 55%. Uzyskane w tych warunkach włókna odznaczają się zróżnicowaną strukturą skórka — rdzeń i udziałem skórki wynoszącym 20%. Wytworzona struktura porowata wykazuje bardzo dużą całkowitą objętość porów — 1,22 cm^3/g; ich powierzchnia wewnętrzna wynosi 97,04 m^2/g, przy czym udział kapilar o małej średnicy przekracza 55%.

Tabela 4. PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI WŁÓKIEN PAN O DUŻEJ POROWATOŚCI I KLASYCZNYCH TEKSTYLNYCH WŁÓKIEN PAN

Właściwości	Włókna klasyczne	Włókna o dużej porowatości
Retencja wody, %	6,5—7,0	88,7
Sorpcja wilgoci w warunkach 65-proc. wilgotności względnej, %	0,93	1,4
Sorpcja wilgoci w warunkach 100-proc. wilgotności względnej, %	1,18	16
Wytrzymałość, cN/tex	24	24,6

Taka struktura warunkuje uzyskanie właściwości przedstawionych w tabeli 4. W tabeli tej podaliśmy również dla porównania właściwości klasycznych tekstylnych włókien PAN.

Opracowanie jest oparte na badaniach wykonanych w ramach projektu badawczego nr 7S 205 004 04 finansowanego przez KBN.

LITERATURA

1. Mecheels I.: *Melliand Textilber.* 1977, **9**, 733.
2. Mecheels I.: *Zentralblatt für Arbeitsmedizin* 1978, **28**, 47.
3. Hollies N., Goldman R.: Clothing Comfort, Ann. Arber Sci. 1977.
4. Cernia E., Mark H., Atlas S.: *Melliand Textilber.* 1975, **9**, 755.
5. Slater K.: *Textile Progress* 1977, **9**, 1.
6. Bobeth W. i in.: *Textiltechnik* 1983, **32**, 51.
7. Geleji F., Bensko E., Saramany S.: *Textiltechnik* 1981, **31**, 687.
8. Saramany S., Szego E.: *Lenzinger Ber.* 1978, **44**, 85.
9. Komatsu S.: *Jpn. Textile News* 1981, **315**, 51.
10. *Pat. jap.* 8 135 268 (1980).

11. Rogovin Z.: *Lenzinger Ber* 1977, **42**, 36.
12. Okuniewski M.: *Przeg. Włók.* 1980, **34**, 434.
13. Okuniewski M., Sójka-Ledakowicz J.: *Textilveredlung* 1982, **17**, 27.
14. Skwarski T., Bucheńska J.: Mat. Sesji Naukowej "Modyfikacja polimerów i włókien chemicznych", Łódź 1974, str. 125.
15. Skwarski T., Urbanek E.: *Ibid.* str. 154.
16. Körner W. i inni: *Chemiefasern Textilind.* 1979, **29**, 222, 452.
17. *Pat. RFN* 2 554 124 (1975).
18. *Pat. RFN* 2 737 404 (1978).
19. *Pat. RFN* 2 909 785 (1979).
20. *Pat. jap.* 7 943 618 (1980).
21. *Pat. kanadyjski* 1 037 219 (1979).
22. *Pat. RFN* 2 736 065 (1978).
23. *Pat. RFN* 2 719 019 (1978).
24. *Pat. W. Brytanii* 1 345 266 (1974).

Otrzymano 23 I 1995 r.

Internationale Fachmesse für Kunststofftechnik

Międzynarodowe Targi Branżowe Techniki Tworzyw Sztucznych

KUNTEC LEIPZIG

13.-15. czerwca 1996

Oferta na Nowych Terenach Targowych w Lipsku surowce i materiały pomocnicze • obrabiarki i maszyny wytwórcze • urządzenia peryferyjne • recykling • usługi • narzędzia • technika automatyzacyjna i kontrolna • zabezpieczenie jakości • półfabrykaty • wyroby gotowe • wyroby z tworzyw sztucznych dla budownictwa

Nasz program branżowych referatów zapewnia Państwu dodatkowe informacje na temat nowości oraz tendencji rozwojowych poszczególnych dziedzin branży. Dalsze informacje:

Tel.: 0 049341-4 94 19 90 • Fax: 0 049341-4 94 19 99

LEIPZIGER MESSE

Przedstawicielstwo Targów Lipskich w Polsce
przy Krajowej Izbie Gospodarczej:
ul. Trębacka 4 • 00-074 Warszawa
Tel.: 0 22-6 30 97 77 • Fax: 27 46 73
Wiesław Grzymski

IbK

Pisemne informacje i zgłoszenia:
Industrieberatung Kunststofftechnik GmbH
Erich-Zeigner-Allee 44