

PACS: 81.20.Ti, 81.40.-z

В.А. Белошенко<sup>1</sup>, Н.Н. Белоусов<sup>1</sup>, А.В. Глущенко<sup>1</sup>, А.Б. Дугадко<sup>1</sup>,  
Н.И. Матросов<sup>1</sup>, В.Г. Резанова<sup>2</sup>, М.В. Цебренько<sup>2</sup>

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИТЕЙ С УЛЬТРАТОНКИМИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМИ ВОЛОКНАМИ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

<sup>2</sup>Киевский национальный университет технологий и дизайна  
01601, г. Киев, ул. Немировича-Данченко, 2

*Исследовано влияние деформации волочением при различных баротермических условиях на твердофазную ориентацию композиционных нитей с ультратонкими полипропиленовыми (ПП) волокнами. Установлена взаимосвязь структурного состояния, механических свойств и параметров термоусадки с условиями обработки.*

### Введение

Известно [1], что под действием реологических сил в процессе экструзии расплавов смесей полимеров может быть сформирована композиционная нить, содержащая множество микроволокон одного полимера в другом. Это явление, получившее название «специфического» волокнообразования, открывает широкие возможности для производства ультратонких полимерных нитей. Последние получают путем экстрагирования матричного полимера и представляют собой пучки тончайших волокон – так называемые комплексные нити. Ранее было показано [2,3], что введение в смесь компатилизаторов позволяет существенно увеличить содержание в ней волокнообразующего компонента при сохранении механизма «специфического» волокнообразования. Это повышает выход микроволокон, уменьшает энергетические и материальные затраты на экстракцию матричного полимера и его регенерацию. Получаемые таким образом ультратонкие полимерные волокна обладают вполне приемлемым комплексом эксплуатационных характеристик, однако для расширения сферы применения таких материалов все же имеется потребность в их улучшении.

Настоящая работа посвящена исследованию возможностей регулирования свойств композиционных полимерных нитей за счет ориентационной вытяжки при различных баротермических условиях деформации.

### Объекты исследования и экспериментальные методы

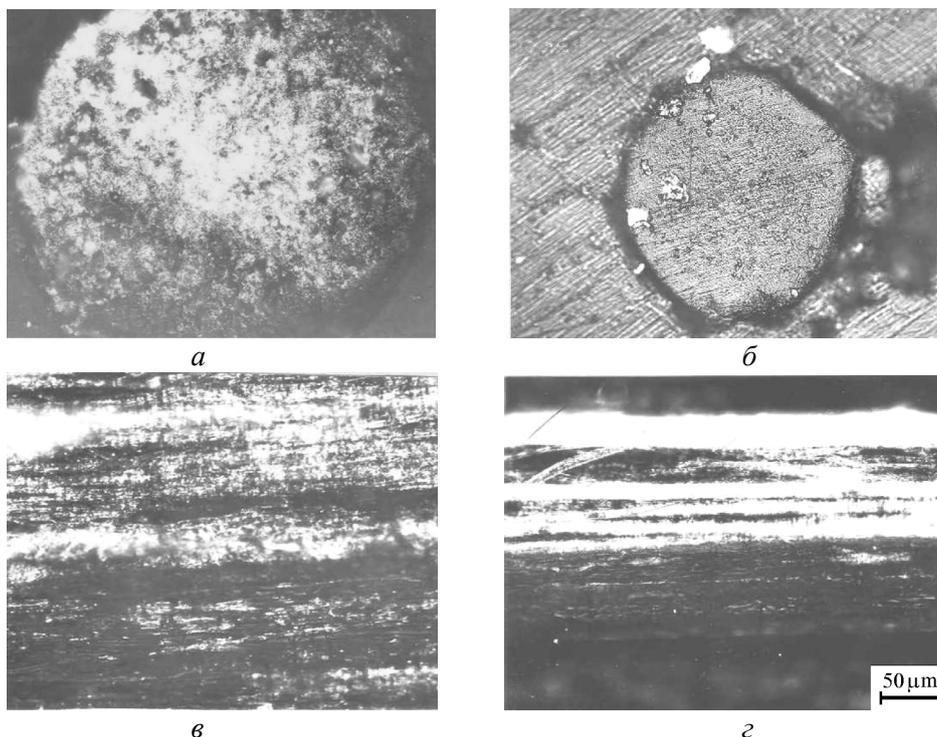
Объектами исследований являлись композиционные нити, включающие в качестве волокнообразующего компонента ПП-волокна и матрицу из сополиамида (СПА) [3]. Компатибилизатором служил олеат натрия. Исследовали нити ПП/СПА/олеат натрия состава (mass%) 40/60/3–6. Ориентационную вытяжку исходных (экструдированных из расплава смеси компонентов) нитей осуществляли волочением, в том числе волочением под давлением  $P$  до 20 МПа на установке гидростатического волочения УГВ-6ПЭ [4] через алмазные волокна, т.е. в условиях локализованной инструментом деформации. Разовые обжатия составляли  $\varepsilon = 5\text{--}20\%$ , суммарная вытяжка  $R = 1.8\text{--}4.0$ , диапазон температуры деформации  $T = 18\text{--}90^\circ\text{C}$ , скоростей деформации  $V = 25\text{--}200$  mm/s. Структурный анализ выполняли с использованием оптического микроскопа «Неофот-3» и рентгеновского аппарата ДРОН-3. Механические испытания проводили на модифицированной компьютеризованной установке 2167P-5, термическую усадку изучали по традиционной методике. По результатам механических испытаний определяли предел текучести  $\sigma_T$ , предел прочности  $\sigma_b$  и начальный модуль  $E_{in}$ , а также рассчитывали кратность изменения этих характеристик.

### Результаты и обсуждение

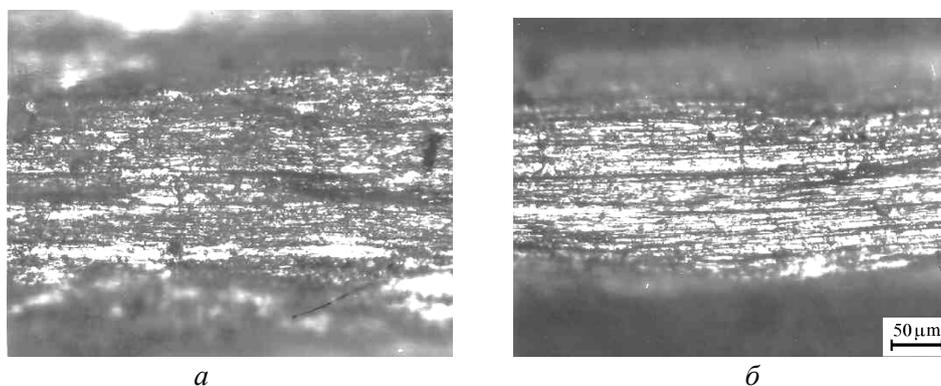
Установлено, что в исходном состоянии (диаметр экструдированной композиционной нити 0.4 mm) среднестатистический размер ПП-волокон составляет 3–5  $\mu\text{m}$ . Распределение волокон по сечению и длине неоднородно (рис. 1). Участки с плотной упаковкой чередуются с более рыхлыми, что является причиной непостоянства диаметра нитей. Наряду с длинными присутствуют короткие волокна и другие структурные образования. В отдельных местах наблюдается их выход на поверхность и распушивание.

Деформация волочением способствует ориентации ПП-волокон вдоль оси вытяжки, повышаются их плотность упаковки и однородность распределения. С увеличением степени вытяжки  $R$  диаметр волокон пропорционально уменьшается. Так, после деформации с  $R = 2.56$  он уменьшился в 1.5 раза. При этом заметного увеличения обрывности (дробления) волокон не отмечается вплоть до  $R = 4$ . Дальнейшее повышение степени деформации сопровождается множественными разрывами волокон с выходом их на поверхность и распушиванием, что приводит к нарушению целостности композиционной нити.

Подъем температуры деформации выше температуры стеклования аморфной фазы (70–90°C) способствует созданию еще более однородной структуры (рис. 2). Появляются волокна с характерной изогнутостью. Аналогично случаю холодного волочения деструкция наблюдается при превышении величины вытяжки  $R = 4$ . Как и волочение под давлением, увеличение скорости заметного влияния на деструкционные явления не оказывает.



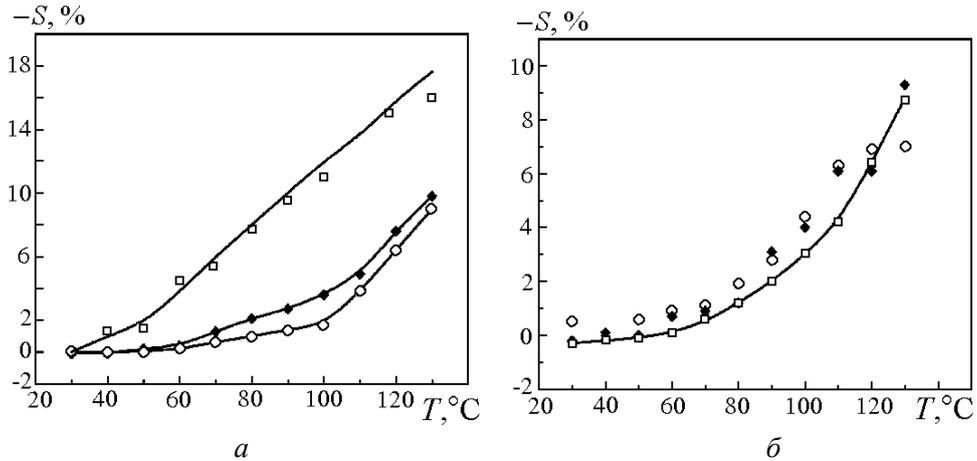
**Рис. 1.** Микроструктура композиционной нити в исходном состоянии (*a*, *в*) и после вытяжки с  $R = 4.0$  при комнатной температуре (*б*, *г*); *a*, *б* – поперечный шлиф; *в*, *г* – продольный



**Рис. 2.** Микроструктура композиционной нити (продольный шлиф) при  $T = 70-90^{\circ}\text{C}$  после вытяжки  $R$ : *a* – 2.56; *б* – 4.0

Для композиций с другим содержанием олеата натрия в целом наблюдаются те же закономерности.

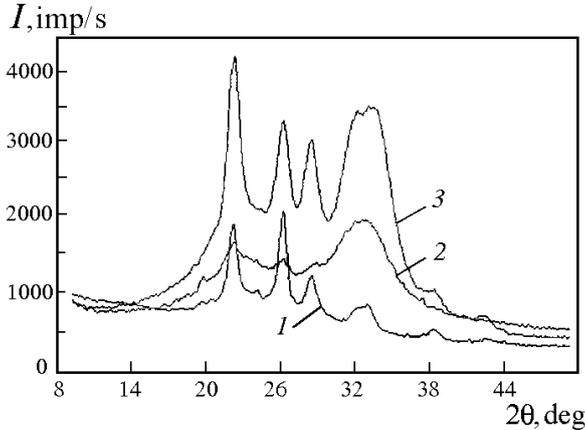
Изучение процесса термоусадки показало следующее. Максимальные значения усадочных характеристик (сокращение длины  $S \approx 16\%$  и увеличение диаметра  $\psi \sim 8\%$ ) композиционных нитей наблюдаются после волочения при  $T = 70-90^{\circ}\text{C}$  с малыми вытяжками (рис. 3,*a*). Увеличение степени



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметров усадки для композиционной нити состава 40/60/6 с вытяжками  $R$ : 1.78 ( $\square$ ), 2.56 ( $\blacklozenge$ ) и 4.0 ( $\circ$ ). Волочение осуществлялось при  $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$  (а) и  $20^\circ\text{C}$  (б)

деформации способствует подавлению усадки. При вытяжках  $R \geq 2.56$  последняя сравнима с усадкой нитей, деформированных с различными вытяжками при комнатной температуре (рис. 3, б).

Результаты рентгеноструктурных исследований композиционных нитей убедительно свидетельствуют о развитии процессов ориентации в ПП-волокнах (рис. 4).

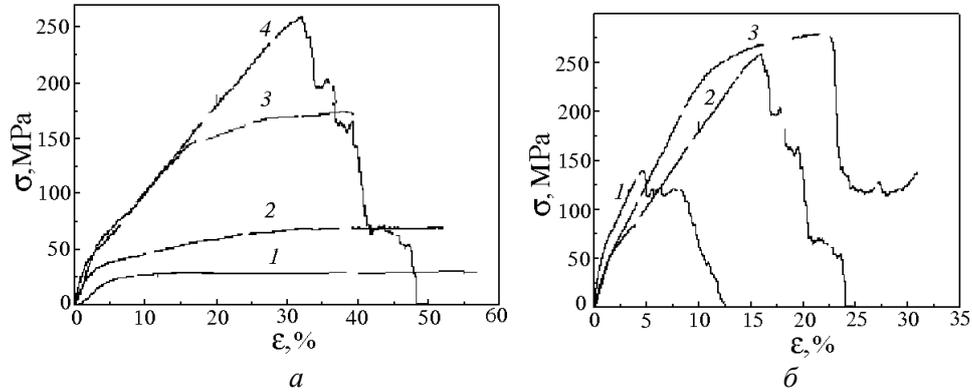


**Рис. 4.** Дифрактограммы ПП (1) и композиционной (2, 3) нитей: 2 – исходное состояние; 3 – после вытяжки с  $R = 4.0$  при  $T = 20^\circ\text{C}$

Наилучший комплекс механических свойств достигается в случае волочения при  $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$  (рис. 5). Предельная вытяжка волочением при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление) обеспечивает девятикратное повышение прочности и более чем трехкратное увеличение жесткости при том, что пластичность по сравнению с этим ростом снижается менее интенсивно (таблица). Абсолютная величина (31.7%) удлинения остается достаточно высокой. Нетривиально воздействие гидростатического давления. Приводя к максимальному увеличению модуля упругости, волочение под давлением дает значительно меньший прирост упрочнения.

Аналогичные эффекты наблюдаются и при ориентационной вытяжке во-

лочением нитей состава 40/60/3. Термоориентационное вытягивание при  $T = 135^\circ\text{C}$  в условиях нелокализованной инструментом деформации, обеспечивая более высокую жесткость нити, проигрывает ориентационной вытяжке волочением в абсолютных значениях прочности.



**Рис. 5.** Кривые растяжения композиционной нити состава 40/60/6: *a* – волочение при  $P = 0.1$  МПа,  $T = 20^\circ\text{C}$  с вытяжками  $R$ : 1.0 (1); 1.78 (2); 2.56 (3) и 4.0 (4); *б* – волочение с вытяжкой  $R = 4.0$  при различных баротермических условиях:  $P = 20$  МПа,  $T = 20^\circ\text{C}$  (1);  $P = 0.1$  МПа,  $T = 20^\circ\text{C}$  (2) и  $P = 0.1$  МПа,  $T = 70\text{--}90^\circ\text{C}$  (3)

Таблица 1

Характеристики композиционных нитей\*

Суммарная вытяжка $R$	Условия обработки			Характеристики			Кратность увеличения характеристик			
	$V$ , mm/s	$P$ , МПа	$T$ , $^\circ\text{C}$	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$E_{in}$ , МПа	$\sigma_T$	$\sigma_b$	$E_{in}$	
Состав 40/60/6 (различные условия волочения)										
1.00	0	0.1	20	18	30	372	1	1	1	
1.78	25			30	71	1277	1.7	2.4	3.4	
2.56				38	175	1690	2.1	5.8	4.5	
4.00				200	54	258	2000	3.0	8.6	5.4
					48	206	2080	2.7	6.9	5.6
				70–90	53	283	1980	2.9	9.4	5.3
		20	20	66	145	2780	3.7	4.8	7.5	
Состав 40/60/3 (волочение и термоориентационное вытягивание)										
1.00	0	0.1	20	17	33	422	1	1	1	
4.00 (воло- чение)	100		20	75	193	1732	4.4	5.8	4.1	
4.80 (тер- моори- ентация)	835		135	70	152	2880	4.1	4.6	6.8	

\* $R = 1$  – исходная нить

Наблюдаемый характер изменения механических свойств композиционной нити при ее твердофазной ориентации типичен для кристаллизующихся полимеров, поскольку для аморфных с ростом  $R$  отмечается существенное

увеличение пластичности при незначительном изменении жесткости и прочности [5]. Так как в качестве основного кристаллизующегося компонента выступает ПП (у СПА по сравнению с ПП степень кристалличности пренебрежимо мала), можно считать, что достигнутое улучшение комплекса свойств обуславливается прежде всего модификацией ПП-волокон.

### Выводы

Твердофазная ориентация композиционных полимерных нитей обеспечивает существенное улучшение их механических свойств, обусловленное упорядочением ультратонких волокон и ориентацией макромолекул вдоль оси деформации. По-видимому, при соответствующих условиях экстрагирования матричного полимера предлагаемый способ модификации может быть пригоден и для получения упрочненных комплексных нитей из ультратонких полимерных волокон.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины Э.А. Медведской, В.Г. Слободиной, Т.П. Заике и В.П. Кравченко за помощь в приготовлении образцов и проведении исследований.

1. *М.В. Цебренько*, Ультратонкие синтетические волокна, Химия, Москва (1991).
2. *М.В. Цебренько, Н.М. Резанова, И.А. Цебренько*, Высокомолекулярные соединения **Б42**, 709 (2000).
3. *И.А. Цебренько*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук, КГУТиД, Киев (2000).
4. *В.З. Спусканюк, Н.И. Матросов, Э.А. Медведская, А.Б. Дугадко*, в сб.: Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в металургії та машинобудуванні, Краматорск (2001).
5. *В.А. Белошенко, А.А. Аскадский, В.Н. Варюхин*, Успехи химии **67**, 1044 (1998).

*V.A. Beloshenko, N.N. Belousov, A.V. Glushchenko, A.B. Dugadko,  
N.I. Matrosov, V.G. Rezanova, M.V. Tsebrenko*

### SOLID-PHASE ORIENTATION OF COMPOSITE FILAMENTS WITH ULTRATHIN POLYPROPYLENE FIBRES

The influence of drawing under different barometric conditions on solid-phase orientation of composite filaments with ultrathin polypropylene (PP) fibres has been investigated. A correlation between the structural state, mechanical properties, parameters of thermal shrinkage and conditions of processing has been revealed.

**Fig. 1.** Microstructure of composite filament in the initial state ( $\hat{a}$ ,  $\hat{a}$ ) and after stretching with  $R = 4.0$  under the room temperature ( $\hat{a}$ ,  $\hat{a}$ );  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}$  – cross microsection;  $\hat{a}$ ,  $\hat{a}$  – longitudinal microsection

**Fig. 2.** Microstructure of composite filament (longitudinal microsection) for  $T = 70-90^\circ\text{C}$  after stretching  $R$ :  $\hat{a} - 2.56$ ;  $\hat{a} - 4.0$

**Fig. 3.** Temperature dependences of shrinkage parameters for composite filament of composition 40/60/6 with stretching  $R$ : 1.78 ( $\square$ ), 2.56 ( $\blacklozenge$ ), and 4.0 ( $\bullet$ ). The drawing was done at  $\dot{O} = 70-90^\circ\text{C}$  ( $\hat{a}$ ) and  $20^\circ\text{C}$  ( $\hat{a}$ )

**Fig. 4.** Diffraction patterns of PP (1) and composite filaments (2, 3): 2 – initial state; 3 – after stretching with  $R = 4.0$  at  $T = 20^\circ\text{C}$

**Fig. 5.** Tension curves for composite filament of composition 40/60/6:  $\dot{a}$  – drawing at  $P = 0.1$  MPa,  $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$  with stretching  $R$ : 1.0 (1); 1.78 (2); 2.56 (3), and 4.0 (4);  $\acute{a}$  – drawing with  $R = 4.0$  under different barometric conditions:  $P = 20$  MPa,  $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$  (1);  $D = 0.1$  MPa,  $\dot{O} = 20^\circ\text{C}$  (2), and  $D = 0.1$  MPa,  $\dot{O} = 70\text{--}90^\circ\text{C}$  (3)