

**СПОСОБНОСТЬ К ФИБРИЛЛИЗАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

М. П. Зверев, Л. А. Половихина, И. Д. Чернова

За последние годы широко применяется новый метод получения волокон, основанный на способности ориентированных пленок из высококристаллических полиолефинов к макрофибрillизации [1]. Несмотря на промышленное освоение этого метода, в литературе практически отсутствуют исследования, связанные с выяснением основных закономерностей этого процесса, что, естественно, затрудняет получение изделий с заданными свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка изучить способность к фибрillизации пленок из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в зависимости от температуры и степени вытягивания.

Механические свойства пленок определяли на динамометре типа Поляни [2]. Плотность образцов измеряли флотационным методом [3]. Кинетику сорбции бензола пленками изучали на сорбционной вакуумной установке типа Мак-Бена [4]. Исследование способности к фибрillизации осуществляли на пленках, сформованных из расплава, толщина которых составляла 70 мкм. Исходные неориентированные пленки вытягивали при 30 и 100° на различный процент.

При повышении степени вытягивания, как и следовало ожидать, происходит увеличение прочности пленок в направлении ориентации σ_{\parallel} и падение прочности в направлении, перпендикулярном ориентации σ_{\perp} , что дает представление о способности материала к фибрillизации (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость свойств пленок от температуры и степени вытягивания

| $T, {}^{\circ}\text{C}$ | Степень вытягивания, % | Модуль упругости $E \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$ | Прочность $\sigma_{\parallel} \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$ | Удлинение $\varepsilon, \%$ | Прочность $\sigma_{\perp} \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$ | Плотность $\rho, \text{кГ/м}^3$ |
|-------------------------|------------------------|--|--|-----------------------------|--|---------------------------------|
| 30 | 600 | 351 | 131 | 118 | 3,30 | 935,0 |
| | 710 | 443 | 105 | 79 | 3,10 | 938,5 |
| | 840 | 612 | 219 | 73 | 2,40 | 940,5 |
| 100 | 600 | 451 | 140 | 105 | 1,50 | 950,0 |
| | 710 | 558 | 169 | 80 | 1,45 | 951,5 |
| | 840 | 658 | 228 | 70 | 0,78 | 952,5 |
| | 1000 | 784 | 257 | 46 | 0,58 | 953,5 |

При постоянной температуре вытягивания способность пленок к фибрillизации, как это видно из табл. 1, определяется степенью вытягивания, т. е. чем выше степень вытягивания, тем ниже прочность σ_{\perp} . Из анализа табл. 1 следует, что способность пленок к фибрillизации зависит не только от ориентации, но и от кристалличности полимера. Действительно, прочность σ_{\parallel} пленок, вытянутых при 30° на 840%, выше по сравнению с пленками, вытянутыми при 100° на 600%, что свидетельствует о меньшей ориентации последних. Однако прочность σ_{\perp} выше у образцов, вытянутых при 100° на 600%.

О влиянии кристалличности полимера на способность пленок к фибрillизации указывают данные по плотности, которая выше для образцов ориентированных при 100° при всех степенях вытягивания. При этом прочность σ_{\perp} линейно снижается с увеличением плотности (рис. 1). Можно

предположить, что более высокое значение плотности образцов, вытянутых при 100° , связано или с увеличением размеров кристаллитов, или степени их совершенства.

В результате структурных превращений, происходящих при ориентационном вытягивании пленок, снижается прочность межфибрillлярных участков полимера, которая зависит от температуры и степени вытягивания. На справедливость высказанного предположения указывают данные по сорбции бензола ориентированными пленками, подвергнутыми дефор-

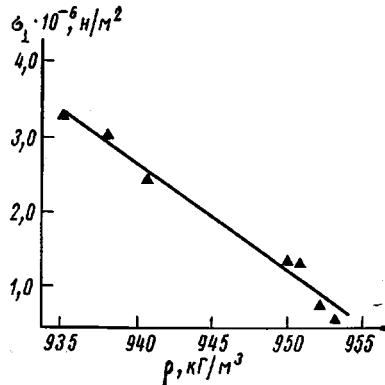


Рис. 1. Зависимость прочности σ_1 ориентированных пленок от плотности ρ

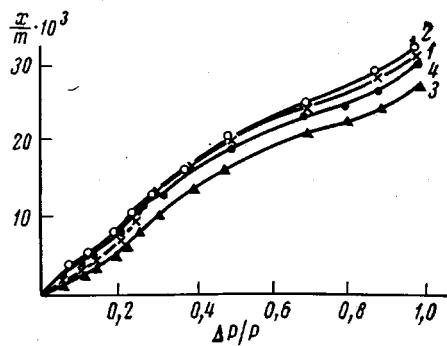


Рис. 2. Изотермы сорбции бензола пленками, вытянутыми на 600% при 100° (1) и 30° (3) и деформированными на 15% в перпендикулярном направлении (2)

мации на 15% в направлении, перпендикулярном ориентации, а также результаты по определению разрывной нагрузки P_\perp при температуре жидкого азота. Для сопоставления были взяты образцы, вытянутые на 600% при 30 и 100° . Пленки, вытянутые при 100° , как и следовало ожидать, имеют величину равновесной сорбции ниже по сравнению с образцами, вытянутыми при 30° (рис. 2). Однако после деформации на 15% в направлении, перпендикулярном ориентации, наблюдается возрастание равновесной сорбции в образцах, вытянутых при 100° , в то время как величина сорбции в образцах, вытянутых при 30° , практически не изменяется. Возрастание сорбции образцов связано с дефектами в межфибрillлярных участках полимера, которые получаются в процессе их деформации. При этом наблюдается снижение плотности от 950 до 943 кг/м^3 для пленок, вытянутых при 100° , тогда как плотность пленок, вытянутых при 30° , изменяется незначительно (от 947 до 945 кг/м^3).

В полном соответствии с данными по сорбции пленок находятся результаты по определению величины P_\perp при температуре жидкого азота. Из табл. 2 видно, что разрывная нагрузка в направлении, перпендикулярном ориентации пленок P_\perp , снижается в зависимости от условий их вытягивания. Это указывает на изменение числа цепей в межфибрillлярных

Таблица 2

Разрывная нагрузка P_\perp пленок, полученных при различных условиях вытягивания

| $T, {}^\circ\text{C}$ | Степень вытягивания, % | P_\perp, n |
|-----------------------|------------------------|---------------------|
| 30 | 600 | 7,8 |
| 30 | 840 | 4,2 |
| 100 | 600 | 2,5 |
| 100 | 1000 | 1,3 |

участках полимера, поскольку ориентированные материалы с одинаковым числом несущих проходных цепей имеют при температуре жидкого азота постоянную нагрузку на начальное сечение [5].

Таким образом, из приведенных данных следует, что в результате структурных превращений, происходящих при вытягивании пленок из гибкоцепного высококристаллического ПЭ, снижается прочность межфибрillлярных участков полимера, характеризующая способность их к фибрillизации. Изменением температуры и степени вытягивания можно регулировать способность пленок к фибрillизации. По-видимому, эффективность фибрillизации пленочного материала будет выше, если его вытягивание осуществлять при температуре, превышающей температуру плавления неориентированного полимера [6].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, Сб. Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К. Е. Перепелкина, «Химия», 1973, стр. 490.
2. Ф. Л. Фогельсон, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
3. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Н. Н. Завьялова, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
4. Е. М. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1953, 269.
5. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., А15, 1286, 1973.
6. М. П. Зверев, Л. А. Половухина, Высокомолек. соед., В10, 266, 1968.

УДК 541(64+183):547.538

АНИОННЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С *m*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, С. М. Хашимова

Для получения ионообменных смол широко используют сополимеры стирола и дивинилбензола, однако применение этих сополимеров часто ограничивается непостоянством состава технического дивинилбензола и относительно невысокими кинетическими свойствами из-за нерегулярной структуры исходных сополимеров вследствие значительной разницы в константах сополимеризации [1].

Поэтому применение дизопропенилбензола в качестве спивающего агента при получении сополимеров представляет несомненный интерес для последующего синтеза на их основе ионитов различного типа [2].

В настоящей работе синтезированы и исследованы анионообменные смолы на основе сополимеров винилбензилхлорида (ВБХ) и *m*-диизопропенилбензола (ДИПБ).

ВБХ синтезировали по методике [3]; он имел следующие характеристики: т. кип. 72—73°/3 *torr*; n_D^{25} 1,5760; d_4^{20} 1,080; ДИПБ перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72—73°/3 *torr*; n_D^{25} 1,5530; d_4^{20} 0,917.

Сополимеризацию ВБХ с ДИПБ проводили суспензионным методом в среде 0,2%-ного раствора поливинилового спирта в присутствии перекиси бензоила (2% от веса мономера) при постепенном повышении температуры от 60 до 75° в течение 10 час. Полученные гранулы сополимеров экстрагировали бензолом в аппарате Сокслета для удаления растворимых продуктов.

После предварительного набухания в диоксане сополимеры аминировали трехкратным избытком различных аминирующих агентов: trimетиламином, диметилмоноэтаноламином, пиридином и триэтиламином. Полученные анионообменные смолы переводили в OH-форму и подвергали физико-химическим испытаниям.