

УДК 541.64:539.2

**О СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ УСАДОЧНЫХ ВОЛОКОН  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

*Калофоров Н. Я.*

Работа посвящена изучению структурных изменений усадочных волокон из деструктированного полипропилена при различных операциях их получения (вытяжка, термообработка, кручение). Проведено исследование влияния ряда зародышеобразований, таких как стеарат кальция, окись титана, смесь Хромфталя БР и Хромфтала А<sub>3</sub>В, на структуру и свойства волокон, полученных из двух типов полипропилена. Изучено влияние этих зародышеобразователей на степень кристалличности, величину двулучепреломления, ориентационные факторы в кристаллических и аморфных областях. Показано, что стеарат кальция в наибольшей степени по сравнению с другими изученными зародышеобразователями ускоряет достижение равновесной степени кристалличности в процессе переработки волокна. На основании данных рентгенографического изучения структуры волокон полипропилена на различных стадиях их получения высказан ряд предположений о механизмах происходящих при этом молекулярных перестроек в кристаллических и аморфных областях.

Ранее было установлено, что на степень кристалличности, ориентацию макромолекулярных цепей и удлинение влияют присутствие зародышеобразователей, ММ, полидисперсность и тип ПП, а также отдельные операции получения усадочных волокон. Степень кристалличности невытянутого волокна повышается в присутствии таких зародышеобразователей, как стеарат кальция в количестве 0,4 %, смесь Хромфталя красного БР и хромфталя красного А<sub>3</sub>В в количестве 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> вес. %, Титан Байер Р-КБ-2 (TiO<sub>2</sub>) в количестве 0,2 %. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что присутствие стеарата кальция приводит к получению смектически-гексагональной структуры волокон. В присутствии 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup> вес. % смеси Хромфталя красного БР и Хромфталя красного А<sub>3</sub>В повышается общая ориентация макромолекулярных цепей при отдельных операциях получения волокон из ПП типа Мостен 55.212. Изменение общей ориентации в этом случае происходит главным образом за счет изменения ориентации молекулярных цепочек в аморфных областях, что, по всей вероятности, связано с конформационными изменениями в этих областях.

Проблема модификации ПП продолжает оставаться актуальной. Полиморфизм структуры ПП-волокон до настоящего времени затрудняет вывод такой количественной зависимости, которая позволила бы определять необходимые технологические условия для получения требуемой структуры. Еще более сложной является ситуация для усадочных волокон, полученных из деструктированного ПП. Причиной этого являются структурные изменения, протекающие при деструкции. Поэтому единственным путем получения волокон с требуемыми структурными свойствами является экспериментальный путь. Для решения этой задачи необходимо изучение структурных изменений, происходящих в ПП в зависимости от условий получения волокон. Это позволит рационально использовать де-

структуренный ПП для получения определенного типа усадочных волокон.

Во многих работах имеются сведения о свойствах полиолефинов, однако без достаточного количества данных об их молекулярных параметрах, таких как степень кристалличности, ориентация макромолекулярных цепей, средняя ММ, полидисперсность полимера [4, 2] и присутствие зародышеобразователей в полимере. Это связано с неправильными представлениями о том, что свойства волокон не зависят от вышеприведенных факторов. В литературе имеются данные [3] о структурных изменениях термически деструктированного ПП в отсутствие зародышеобразователей, но почти нет данных об изучении структурных изменений ПП (переработанного на усадочные волокна), модифицированного трилауритриофосфилом (ТЛТФ), а также в присутствии зародышеобразователей. В настоящей работе была сделана попытка выяснить некоторые вопросы вышеприведенной проблемы. Работа была проведена со сложными полимерными системами, поэтому трудно было выявить влияние отдельных факторов на структуру и свойства полимера.

Как показано в работах [4, 5], некоторые структурные изменения усадочных волокон связаны с усадкой и другими свойствами.

Некоторые авторы считают, что при более высоких титрах волокон присутствие зародышеобразователей является необходимым [6]. Другие авторы полагают, однако, что содержание зародышеобразователей в волокнах из ПП необходимо ограничивать. При этом все подчеркивают необходимость дальнейшего исследования поведения зародышеобразователей в ПП-волокнах, так как этот вопрос не решен для отдельных операций получения волокон из ПП. Это особенно важно для усадочных волокон, так как усадка увеличивается в присутствии зародышеобразователей [6].

Изучению проблеме влияния зародышеобразователей на ПП, используемый в основном не для получения волокон, посвящены работы [7–13], в которых изучены изменения в структуре [10, 13, 14] и свойствах ПП [7, 8, 12]. Существуют данные о влиянии этих агентов на повышение прочности на растяжение [6, 9], прочности к удару [6, 12], модуля сдвига [8], температуры плавления [8], оптической прозрачности [12], удлинения, твердости, а также на сопротивление кручению и на образование небольшого количества вакуолей [6]. Повышается склонность к вытяжке, уменьшается размер кристаллов [12] и повышается скорость кристаллизации [7, 8, 12]. В качестве зародышеобразователей используют некоторые пигменты, наполнители, красители [7, 11, 12], стабилизаторы [8], металлосодержащие хелаты [9], органические спирты [11], органические кислоты и их соли [6, 11].

Пигменты были испытаны в качестве зародышеобразователей также и при получении невытянутых ПП-волокон [6]. В работе [6] не приведены конкретные данные о том, какие пигменты были исследованы, однако установлено, что оптимальная концентрация пигментов находится в интервале 0,16–0,25 % по отношению к ПП.

В настоящей статье сделана попытка изучения влияния зародышеобразователей на свойства полипропиленовых усадочных волокон. При этом опыты были распространены на отдельные операции получения волокон.

ПП типа Мостен 55.212 (Химические заводы, Литвинов, ЧССР) имел при 230° индекс расплава 1,40 г/10 мин, содержание изотактической части 97,14%, содержание летучей части 0,01%, содержание золы 0,06% ПП типа Даплен 708 С/Д-30 (Петрохеми, Остераихише Стикштрафверке, Линц, Австрия) был получен в виде деструктированного образца. ТЛТФ (Дайхахи Хемикал Индастриз, Япония) имел температуру плавления 20°, содержание фосфора 4,9%. Стеарат кальция (Северочешские жироперерабатывающие заводы, Усти-над-Лабем) имел содержание кальция 6,93%, содержание свободных жирных кислот 0,60%, иодное число 5,79. Содержание добавленного нами стеарата кальция в конечном волокне составляло 0,4%. Хромфтал красный БР и Хромфтал красный А<sub>3</sub>В были получены от фирмы Циба – Гайти, Швейцария, TiO<sub>2</sub> (фирма Байер) в количестве 0,2% использовали в качестве зародышеобразователя.

ТЛТФ вводили в ПП при механическом перемешивании. Условия деструкции ПП типа Мостен (шесть образцов) в экструдере были следующие: содержание ТЛТФ – от 0,15 (образец 4) до 0,20 вес.% (образцы 1–3, 5, 6), производительность дозировки – от 68,5 (образцы 1–3, 5, 6) до 79,5 (образец 4) кг/час, температура деструкции  $292 \pm 3^\circ$ , индекс расплава при  $230^\circ$  деструктированного ПП типа Мостен  $11\text{--}18$  г/мин [5]. Полученный деструктированный ПП был подвергнут формированию и вытягиванию периодическим способом (скорость формирования 660 м/мин, температура вытяжки  $130 \pm 3^\circ$ , степень вытяжки  $\lambda = 3,93$ , скорость вытяжки 120 м/мин). Волокна обрабатывали для получения извитости механическим путем и термофиксировали в свободном состоянии при  $70^\circ$  (крючение – пять витков на 1 см).

В большинстве случаев деструкция полимеров в расплаве в промышленном масштабе проводится без использования инертной среды. В данной работе инертную среду также не использовали. При этом определенное количество воздуха поступало в шнек для плавления при загрузке ПП типа Мостен, что при повышенных

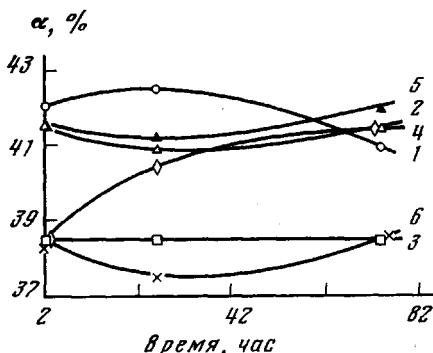


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности невытянутых усадочных волокон  $\alpha$ , полученных из модифицированного ПП, от времени

Волокна получены из ПП типа Мостен, деструктированного в присутствии ТЛТФ (1–4), и из ПП типа Даплен (5, 6). Зародышеобразователи:  $TiO_2$  (0,2%) (1–6), стеарат кальция (0,4%) (1–5), смесь Хромфталя красного БР и Хромфтала красного А<sub>3</sub>В ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  вес.%) (4); 1 – образцы 1 и 2, 2 – образец 4, 3 – образец 5, 4 – образец 6, 5 – образец 7, 6 – образец 8

рабочих температурах ( $292^\circ$ ) приводило к протеканию процессов деструкции, описанных в работе [15].

Для сравнения были использованы два образца усадочного волокна, полученные в оптимальных условиях из готового деструктированного ПП типа Даплен (образцы 7 и 8).

Отдельные параметры ПП оценивали методами, приведенными в работе [16].

Модификация заключалась в получении ПП, отличающегося величинами ММ и полидисперсности и, кроме того, отличающегося содержанием либо только  $TiO_2$ , либо двух компонентов ( $TiO_2$  и стеарата кальция), либо нескольких компонентов ( $TiO_2$ , стеарата кальция, Хромфталя БР и Хромфтала А<sub>3</sub>В). На основании литературных данных [4, 17, 18] в нашей работе предполагалось, что скорость кристаллизации пропорциональна количеству возникших зародышей при других одинаковых условиях. Другими словами, в присутствии зародышеобразователей повышается скорость кристаллизации [6]. В таком случае более низкая первоначальная степень кристалличности Даплена в виде невытянутых волокон (рис. 1, кривая 6), видимо наблюдается потому, что в полимере отсутствует стеарат кальция в качестве зародышеобразователя. При добавлении стеарата кальция к ПП (кривые 1, 2, 4, 5) степень кристалличности увеличивается в течение 2–74 час.

В литературе [6] имеются данные о том, что соли жирных кислот могут выступать в качестве зародышеобразователей для ПП. В работе [2] указано на то, что стеариновая кислота, введенная в натуральный каучук, повышает количество зародышей кристаллизации, а этим и общую скорость кристаллизации. Исходя из этих литературных данных, а также из приведенных экспериментальных данных (рис. 1), можно считать установленным, что стеарат кальция представляет собой зародышеобразователь и пластификатор для ПП. При добавлении очень малых количеств ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  вес.%) смеси Хромфталя красного БР и Хромфтала красного А<sub>3</sub>В требуется определенное время, чтобы скорость кристаллизации увеличилась (рис. 1, кривая 4). В определенной степени это связано с индукционным периодом, который является характерным для пигментов, используемых в качестве зародышеобразователей [6].

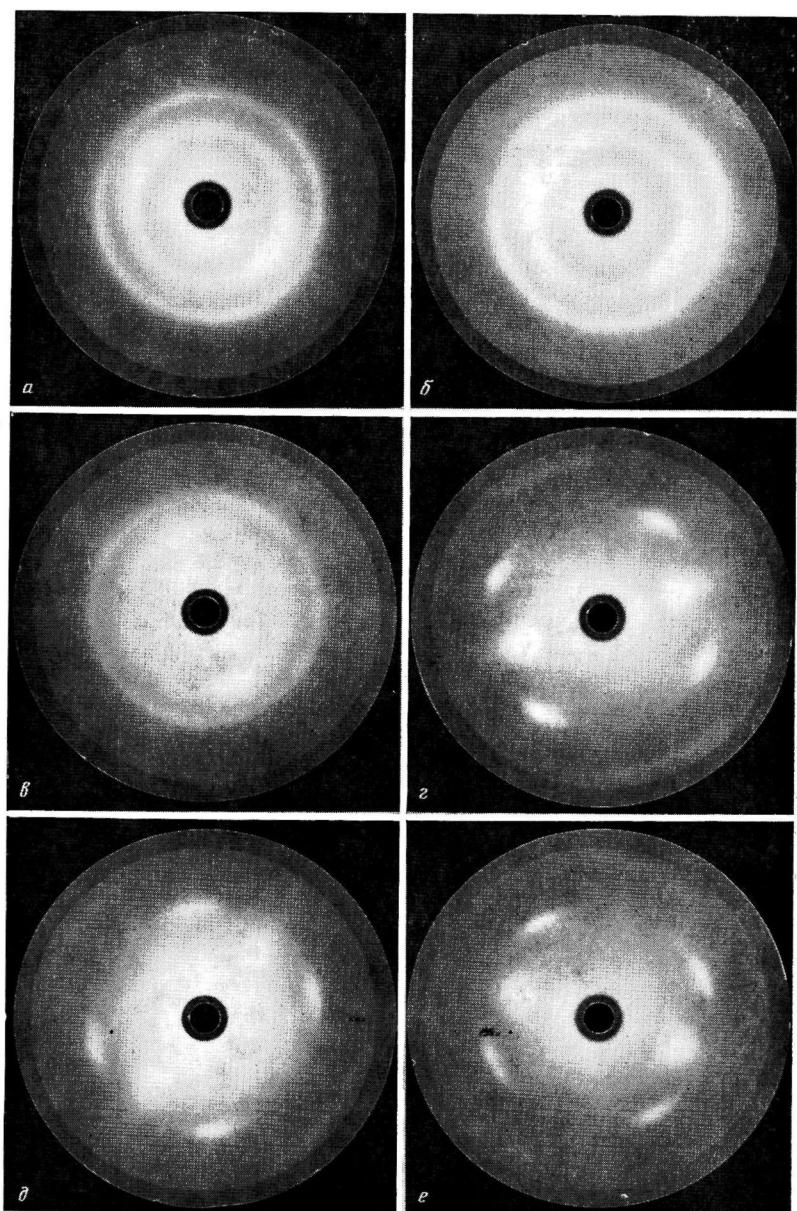


Рис. 4. Рентгенограммы усадочных волокон ПП:

*a—e* — невытянутые предориентированные со смектической гексагональной структурой, *г—е* — вытянутые извитые и фиксированные, *а, г* — типа Мостен, *б, в, д, е* — Даплен. Волокна де-структурированы в присутствии ТЛТФ и стеарата кальция (*а, г*), в присутствии стеарата каль-ция (*б, д*) и без стеарата кальция (*в, е*)

В литературе [13] имеются данные о том, что перманент красный ЕЗБ в количестве  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  вес.% действует как зародышеобразователь. Длительное время, требуемое для достижения более высокой степени кристалличности (рис. 1, кривая 4), обусловлено, по всей вероятности, не только индукционным периодом, но также и высокой полидисперсностью этого образца [5]. Низкая степень кристалличности, связанная с высокой полидисперсностью [5], наблюдается также для образца 5 (рис. 1, кривая 3),

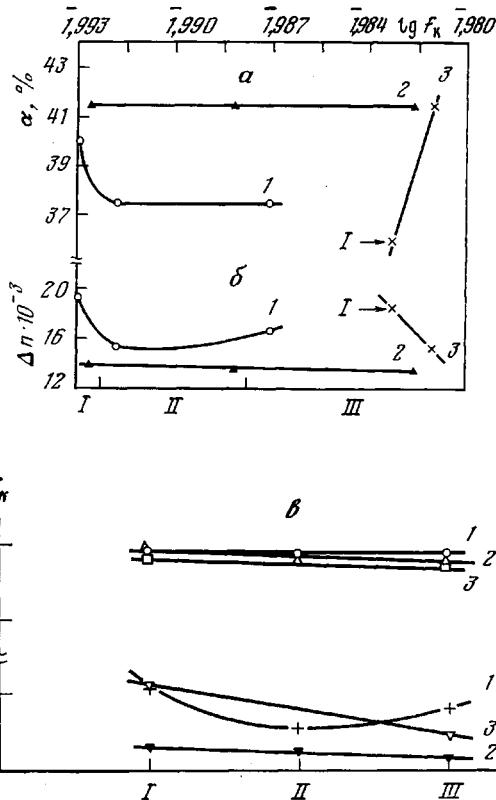


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности (а), двойного лучепреломления  $\Delta n$  (б),  $f_k$  и  $f_a$  (в) от вида обработки волокон

Усадочные волокна получены из полимера типа Мостен (1) и полимера типа Дацлен (2, 3). Зародышеобразователи:  $TiO_2$  (0,2%) (1–3), стеарат кальция (0,4%) (1, 2). 1 — образец 1, 2 — образец 7, 3 — образец 8. Вид обработки волокон: I — вытяжка, II — кручение, III — тепловая обработка

представляющего собой ПП типа Мостен, содержащий стеарат кальция. Иными словами, высокая полидисперсность тормозит эффект зародышеобразования для стеарата кальция и в определенной степени для Хромфталя красного БР и Хромфталя красного А<sub>3</sub>В, несмотря на то, что молекулярная масса образцов является более высокой [5]. Это связано с тем, что для ПП и ПЭ скорость кристаллизации тем ниже, чем выше полидисперсность [2, 19].

Из рис. 2, а (кривая 1) видно, что при кручении вытянутого волокна, полученного из ПП типа Мостен в присутствии стеарата кальция, степень кристалличности понижается, что связано с небольшим уменьшением ориентации в кристаллических областях, выраженной зависимостью  $lg f_k$ . При термической обработке извитого вытянутого волокна (кривая 1) не наблюдали изменения степени кристалличности, хотя  $lg f_k$  уменьшается. Это находится в согласии с представлениями [20, 21] о том, что изменение ориентации линейных полимеров часто, но не всегда, связано с кри-

стализацией. Для полимера типа Даплен в отсутствие стеарата кальция (рис. 2, кривая 3) видно, что увеличение степени кристалличности не связано с увеличением ориентации в кристаллических областях, а обусловлено отсутствием стеарата кальция в волокне. Присутствие стеарата кальция в волокне ускоряет достижение равновесной степени кристалличности во время переработки (рис. 2, кривые 1 и 2), что обусловлено эффектом зародышеобразования стеарата кальция.

Для ПП-волокон (особенно усадочных) характерной является хорошо ориентированная структура с низкой степенью кристалличности [22]

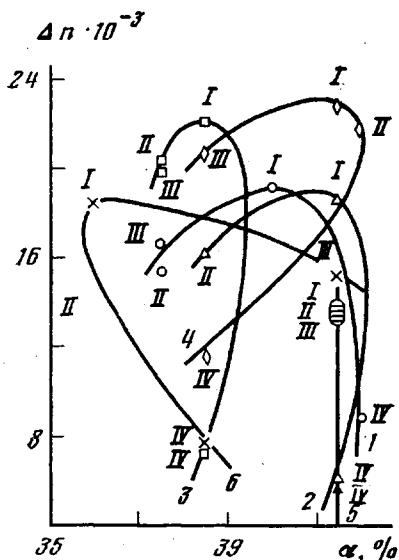
(рис. 1–4). С точки зрения практики влияние одноосной ориентации является очень важным для полукристаллических полимеров [17], что объясняется большим влиянием ориентации образца на некоторые свойства, независимо от степени кристалличности. Известно [23, 24], что величины двойного лучепреломления дают картину общей ориентации в волокне и для кристаллических и для аморфных областей. В данной работе установлено, что для ПП в присутствии стеарата кальция форма кривых общей ориентации (рис. 2, б, кривые 1 и 2) и зависимостей степени кристалличности от  $\lg f_k$  (рис. 2, а, кривые 1 и 2) является близкой. Однако для ПП типа Мостен в присутствии стеарата кальция повышение величины общей ориентации (рис. 2, б, кривая 1) отвечает пониженным величинам степени кристалличности (рис. 2, а, кривая 1), в то время как для Даплена в присутствии стеарата кальция пониженные величины общей ориентации (рис. 2, б, кривая 2) отвечают повышенным значениям степени кристалличности (рис. 2, а, кривая 2). Эту аномалию можно объяснить различным поведением полимерных систем типа Мостен и Даплен в присут-

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления  $\Delta n \cdot 10^{-3}$  от степени кристалличности  $\alpha$  при отдельных операциях получения усадочных волокон из модифицированного ПП (обозначение образцов см. в подписи к рис. 1; условия обработки волокон см. в подписи к рис. 2; IV — невытянутые волокна)

ствии одновременно  $TiO_2$  и стеарата кальция (рис. 2, а, б, кривые 1, 2). Одной из вероятных причин вышеупомянутой аномалии является специфическое влияние этих зародышеобразователей на отдельные виды торговых марок ПП. При изучении влияния [11] различных зародышеобразователей на восемь продажных типов изотактического ПП было сделано предположение о том, что их влияние главным образом вторично. Зародышеобразователи активируют остатки катализатора, случайные загрязнения или различные ингредиенты в полимере и поэтому не оказывают одинакового влияния на каждый из видов торговых марок ПП.

Другой вероятной причиной различия в структуре полимеров типа Мостен и Даплен может быть различная полидисперсность и ММ.

Известно [24], что при отдельных операциях получения ПП-волокон ориентация изменяется. Насколько сильно протекают эти изменения у де-структурированного ПП, из которого изготавливают усадочное волокно, видно на рис. 2, б (кривая 1): при кручении вытянутого волокна из ПП типа Мостен в присутствии стеарата кальция понижается общая ориентация волокна (рис. 2, б, кривая 1); при термической фиксации извитого вытянутого волокна наблюдается небольшое повышение общей ориентации.



Очень важными для практики и легко определяемыми экспериментально-структурными характеристиками являются ориентационные факторы в кристаллических  $f_k$  и аморфных  $f_a$  областях. Для оценки структурных изменений химических волокон особенно важным является параметр  $f_a$  [18]. Из рис. 2, *a* видно, что  $f_k$  значительно выше  $f_a$ , что находится в согласии с литературными данными [1]. Это означает, что и в случае наиболее высокой ориентации в кристаллических областях остается определенное разупорядочение в аморфных областях, что влияет на некоторые прочностные характеристики ориентированного ПП.

В некоторых литературных источниках приведены данные о величинах  $f_k$  [21, 25, 26] и  $f_a$  [21, 26] для обычных типов ПП-волокон. В этой работе приведены экспериментальные данные для  $f_k$  и  $f_a$  усадочных волокон из ПП, деструктированного в присутствии ТЛТФ (рис. 2, *a*, кривые 1). Невытянутые волокна усадочного типа с предориентированной смектической гексагональной структурой (рис. 4, *a–e*) дают после вытяжки волокна с высокой величиной  $f_k$  (рис. 2, *e*). Также большие величины  $f_k$  имеют обычные ПП-волокна (вытянутые при 20°), которые характеризуются тем, что соответствующие им невытянутые волокна имели также смектическогексагональную структуру [26].

Из рис. 2, *a* видно, что при отдельных операциях получения усадочных волокон значения  $f_a$  изменяются больше, чем  $f_k$ . Повышение общей ориентации при термической обработке волокон (рис. 2, *b*, кривая 1) связано с повышением  $f_a$  (рис. 2, *c*, кривая 1 внизу), обусловленным увеличением молекулярной ориентации. При этом повышается эластичность волокон [27], что является благоприятным фактором при получении гигиенической пластической кожи из усадочных волокон. Изменение общей ориентации в определенной степени (рис. 2, *b*, кривые 1, 3) обусловлено вкладом  $f_a$  (рис. 2, *c*, кривые 1, 3), так как имеет такой же характер зависимости, как и общая ориентация.

Большие изменения ориентации макромолекул в аморфных областях при получении усадочных волокон происходят в силу того, что эти области менее стабильны, чем кристаллические. Приведенные выше различия величин  $f_k$  и  $f_a$  и характера их зависимостей вызваны значительными различиями в механизме поведения цепей в аморфных и кристаллических областях при отдельных операциях получения волокон. Можно предположить (рис. 2, *b*, кривая 1), что общая ориентация, достигающая наибольших значений при вытяжке, связана с наиболее высокой степенью перегруппировки статистически свернутых в клубки цепных молекул. Это означает, что в аморфных областях полимера при вытяжке наблюдается наибольшая упорядоченность сегментов макромолекул, которая уменьшается при кручении и снова повышается при термической обработке волокон (рис. 2, *c*, кривая 1). Аналогичные структурные изменения наблюдаются у ПЭ [28, 29]. Небольшое снижение высоких значений  $f_k$  (рис. 2, *c*, кривые 1–3) при отдельных операциях получения волокон свидетельствует о том, что кристаллиты не изменяют свою ориентацию в значительной мере и в значительной степени не перегруппировываются.

Из рис. 3 видно, что при вытяжке усадочных ПП-волокон ориентация повышается у всех образцов. Степень кристалличности повышается только у образца, который содержит Хромфтал красный БР и Хромфтал красный A<sub>3</sub>B (кривая 4). При кручении вытянутых волокон у всех образцов наблюдается понижение (в большей или меньшей степени) ориентации волокон. Исходя из уже приведенных в данной работе экспериментальных данных (рис. 3, 2, *c*) и из литературных данных для обычных волокон [30], можно предположить, что общая ориентация при кручении понижается, так как понижается главным образом степень ориентации макромолекул в аморфных областях. При кручении образца из ПП типа Мостен (рис. 3, кривые 1–3), содержащего стеарат кальция, понижается степень кристалличности, что происходит и при вытягивании обычных ПП-воло-

кон при  $150^\circ$  [30]. Понижению степени кристалличности при кручении противодействует присутствие смеси Хромфтала красного БР и Хромфтала красного А<sub>3</sub>В (кривая 4); не наблюдается снижения степени кристалличности и для ПП марки Дацлен (кривые 5 и 6). Для термически фиксированных извитых усадочных волокон изменения ориентации и степени кристалличности очень малы и их можно не принимать во внимание (рис. 3). Вместе с тем необходимо отметить, что степень кристалличности повышается при термической фиксации ПП марки Дацлен в отсутствие стеарата кальция (рис. 3, кривая 6). Это наблюдается и у обычных волокон [31]. В то же время у ПП типа Мостен в присутствии смеси Хромфтала красного БР и Хромфтала красного А<sub>3</sub>В степень кристалличности понижается при термической фиксации. Таким образом, структурные изменения и свойства при отдельных операциях получения усадочных волокон зависят от вида торговой марки ПП и действия зародышеобразователей. Из рис. 3 (кривая 3), кроме того, видна тенденция к повышению степени ориентации при увеличении ММ [5], что характерно и для обычных волокон [32]. Влияние молекулярной массы (кривая 3) наблюдается и при более высокой полидисперсности ПП [5].

В большом количестве литературных источников [1–3, 13, 23, 26, 33] имеются данные рентгеноструктурного анализа обычных ПП-волокон. В нашей работе приведены некоторые данные рентгеноструктурного анализа усадочных волокон, полученных из деструктированного ПП в присутствии ТЛТФ и зародышеобразователей. На рис. 4, а–в видны предориентированные волокна ПП со смектически-гексагональной структурой. Такая структура образовалась в условиях низкой скорости формования при низкой скорости охлаждения расплава ПП. Волокно, полученное из ПП марки Дацлен в отсутствие стеарата кальция (рис. 4, в), является немного менее кристаллическим, чем ПП-волокна с добавкой стеарата кальция (рис. 4, а, б). Эти результаты для невытянутых волокон, полученные методом рентгеноструктурного анализа (рис. 4, а–в) находятся в хорошем согласии с результатами экспериментов по определению степени кристалличности методом оценки плотности образцов рис. 11. Таким образом, добавление стеарата кальция приводит к повышению степени кристалличности в невытянутых ПП-волокнах.

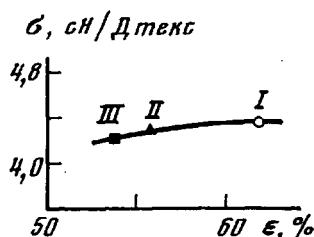
Смектически-гексагональное молекулярное упорядочение невытянутых волокон (рис. 4, а–в) почти не изменяется при вытяжке усадочных волокон (рис. 4, г–е). Другими словами, при вытяжке усадочных волокон не происходит изменения типа кристаллической решетки, а только ее деформация. Такая же зависимость наблюдается у обычных невытянутых волокон со смектически-гексагональной структурой [26], когда последние вытягиваются при комнатной температуре [34]. Для невытянутых волокон из ПП марки Дацлен в отсутствие стеарата кальция, являющегося в меньшей степени кристаллическим и менее ориентированным волокном (рис. 4, в), при вытяжке обнаружена более совершенная кристаллическая структура (рис. 4, е) по сравнению с остальными вытянутыми волокнами (рис. 4, г, д). По всей вероятности, последнее обусловлено присутствием TiO<sub>2</sub> и отсутствием стеарата кальция в этом волокне. Подтверждением этому предположению служат литературные данные [13], согласно которым в присутствии данного зародышеобразователя образуется преимущественно псевдогексагональная или моноклинная структура.

Для усадочных волокон из деструктированного ПП анизотропия (которую оценивали по двойному лучепреломлению) (рис. 2, б) понижена по сравнению с обычными волокнами, чем обусловлено определенное различие физических и физико-механических свойств усадочных волокон по сравнению с неусадочными ПП-волокнами. Из рис. 5 видно, что прочность на растяжение мало изменяется. Разрывное удлинение, как известно [23, 35], уменьшается при повышении степени кристалличности [5, 36] и ориентации [20, 23, 28], при понижении полидисперсности и ММ ПП

[20, 35]. Однако существуют исключения из этой тенденции для полимера с определенными низкими [35] и высокими значениями ММ [20]. Образцы 5 и 6 (рис. 5) характеризуются более низким разрывным удлинением, что связано с повышенной общей ориентацией (рис. 3, кривые 3 и 4) по сравнению с образцами 1 и 2 (рис. 5, рис. 3, кривая 1). Небольшое повышение степени кристалличности образцов 1 и 2 [5] в присутствии стеарата кальция, являющегося одновременно пластификатором и зародышеобразователем, связано с повышением разрывного удлинения (рис. 5). В ли-

Рис. 5. Зависимость разрывного удлинения  $\epsilon$  от прочности на разрыв  $\sigma$  вытянутых, извитых и термофиксированных, полученных из ПП Мостен усадочных волокон

Деструктирующий агент и зародышеобразователи приведены в подписях к рис. 1 и 2. I — образцы 1 и 2; II — образцы 3 и 4; III — образцы 5 и 6



тературе имеются данные [6], свидетельствующие о небольшом повышении степени кристалличности обычных волокон при одновременном повышении разрывного удлинения. Это наблюдается в случае оптимальной концентрации пластификатора, который может играть и роль зародышеобразователя. Изменения разрывного удлинения подтверждают вышеупомянутые структурные изменения в ПП.

Химические заводы им. Г. Димитрова  
Исследовательский отдел  
Братислава, ЧССР

Поступила в редакцию  
7 XII 1978

#### Литература

1. Г. П. Андрианова, Физикохимия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 14.
2. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968, стр. 116.
3. Morio Kojima, J. Polymer Sci., A-2, 6, 1255, 1968.
4. Nobuyuki Takara, Akio Nakajima, Chem. Abstrs, 77, 36174, 1972; Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 49, 382, 1971.
5. Н. Я. Калофоров, Химич. волокна, 1979, № 4, 28.
6. I. Diačík, V. Slavík, K. Fusek, Chemické vlákna, 18, 105, 1968.
7. Paolo Parrini, Guglielmo Corrieri, Chem. Abstrs, 74, 4116, 1971; Chim. Ind. Milan, 52, 970, 1970.
8. H. V. Wood, W. O. Drake, Pat. USA, 3, 560, 470, 1971; Chem. Abstrs, 74, 100443, 1971.
9. H. N. Beck, Pat. USA, 3, 554, 996, 1971; Chem. Abstrs, 74, 64627, 1971.
10. F. Rybníkář, Kunststoffe, 58, 515, 1968.
11. F. Rybníkář, J. Appl. Polymer Sci., 13, 827, 1969.
12. Paolo Parrini, Chem. Abstrs, 72, 3993, 1970; Corsi Semin. Chim., 1968, N 8, 196.
13. H. J. Leugering, Makromolek. Chem., 109, 204, 1967.
14. Hisaaki Kanetsuna, Chem. Abstrs, 72, 3883, 1970; Kogyo Gijutsuin Sen'i Kogyo Shikensho Kenkyu Hokoku, 1969, № 86, 13.
15. Н. Я. Калофоров, Высокомолек. соед., B20, 810, 1978.
16. Kolektív autorov, Katalog analyticky-fyzikalnych metod, VÚCHV, Svit, 1974.
17. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 32.
18. Свойства и особенности переработки химических волокон, под ред. А. Б. Пакшвера, «Химия», 1975, стр. 85.
19. Polymer Handbook, Eds J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y.
20. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 514.
21. M. Jambrich, I. Diačík, K. Fusek, Chemické vlákna, 26, 40, 1976.
22. Г. Н. Молькова, Д. В. Фильберт, А. Б. Пакшвер, Химич. волокна, 1975, № 1, 71.
23. Kolektív, Polypropylen, Bratislava, 1965, p. 94.
24. O. Paigrt, B. Reichstädter, F. Ševčík a kolektív, Polypropylenová vlákna, Praha, 1977, p. 34.
25. M. Jambrich, I. Diačík, K. Fusek, Chemické vlákna, 25, 63, 1975.
26. I. Diačík, V. Hurt, E. Benická, K. Fusek, T. Rzymán, Chemické vlákna, 25, 105, 1975.

27. *B. D. Rysyuk, M. P. Nosov*, Wld. Text. Abstrs, 8, 475, 1976; Тезисы докладов Республиканской конференции по высокомолекулярным соединениям, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1973, стр. 106.
28. *U. G. Gafurov*, Chemická vlákna v textilním průmyslu, 1973, № 47, 126/11 Mezinárodní kongres o chemických vláknech, červen 1972, Dornbirn, Rakousko — IVčást.
29. *U. G. Gafurov*, Chemická vlákna v textilním průmyslu, 1973, № 48, 123/11 Mezinárodní kongres o chemických vláknech, červen 1972 Dornbirn, Rakousko — LVčást.
30. *Yu. A. Volkov, V. A. Usenko*, Chem. Abstrs, 78, 85754, 1973; Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Tekst. Prom., 1972, 6, 24.
31. *Г. Н. Молькова, Д. В. Фильберг, А. В. Пакшвер, Б. Б. Лавров*, Химич. волокна, 1971, № 2, 20.
32. *М. П. Зверев, Т. Ф. Костина, Л. А. Полюсихина*, Химич. волокна, 1967, № 6, 9.
33. Кристаллические полиолефины, под ред. Р. А. Раффа, К. В. Дока, т. 2, «Химия», 1970, стр. 274.
34. *M. Jambrich, I. Diačík, K. Fusek, P. Mizerák, H. Džubasová*, Chemické vlákna, 23, 119, 1973.
35. *A. A. Геллер, Б. Э. Геллер*, Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров, «Химия», 1972, стр. 9.
36. *J. Gordon Cook*, Handbook of Polyolefin Fibres, Watford, 1967, p. 82.

---

**ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF SHRINKABLE FIBERS  
OF MODIFIED POLYPROPYLENE**

*Kaloforov N. Ya.*

S u m m a r y

The structural transformations of shrinkable fibers from degraded polypropylene at various methods of obtaining (draw, thermal treatment, torsion) have been studied. The influence of some nucleators (calcium stearate, titanium oxide, the blend of BP and A<sub>3</sub>B Chromphthals) on the structure and properties of polypropylene of two types was studied. The influence of these nucleators on the degree of crystallinity, the value of birefringence and orientation factors in crystalline and amorphous domains was considered. It was shown that calcium stearate permits to attain the equilibrium degree of crystallinity most rapidly. From the data of X-ray study of the structure of polypropylene fibers some assumptions about the mechanisms of molecular rearrangements in crystalline and amorphous domains of a fiber during its formation were made.

---