

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Калофоров Н. Я.

Изучено влияние микроколичеств ПЭО с  $M=4 \cdot 10^6$  и  $5 \cdot 10^6$  на особенности структуры и свойства ПП-воловокон. При прибавлении 0,15–0,2% ПЭО наблюдается небольшое повышение текучести, что связано с увеличением деструкции расплава, с понижением ориентации макромолекул, с небольшим уменьшением степени кристалличности и температуры плавления воловокон. Пигмент также является компонентом, который может изменять псевдопластичность расплава, обусловленную структурой, возникающей в результате агломерации и стерической иммобилизации пигмента.

Под влиянием добавления микроколичеств ПЭО с  $M=6 \cdot 10^5$  (ПЭО-6), наблюдали значительные и неаддитивные изменения структуры и свойств ПП-воловокон, полученных из порошкообразного ПП [1].

В настоящей работе описано влияние добавления микроколичеств ПЭО с  $M=4 \cdot 10^6$  (ПЭО-4) и  $5 \cdot 10^6$  (ПЭО-5) на изменение структуры и некоторых свойств ПП-воловокон.

Использовали различные марки ПП, производимые в ЧССР; в полимер вводили пигмент Хромофталь красный А<sub>3</sub>В (0,3%) производства фирмы «Циба Гейги» (Швейцария). Применили ПЭО фирмы «Юнион Карбайд» (США) марок Полиокс WSR-301 (ПЭО-4) и Коугюлент (ПЭО-5). Смешение, плавление и формование смесей ПП с добавками и оценку их структуры и свойств проводили согласно работе [2]. Однако температура зоны плавления и формовой головки была 240° в опытах с ПП марки Татреи TF-411 (гранулированный или помолотый), а скорость формования 120 м/мин (только для помолотого полимера).

Точки  $A$ ,  $A'$  на оси ординат (рис. 1, 2) относятся к неориентированным воловокнам, которые не содержат ПЭО. При прибавлении ~0,2% ПЭО-4, по всей вероятности, улучшается лиофильно-лиофобный баланс и вследствие этого дисперсность системы (рис. 1, в, кривые 1). Тот же эффект наблюдается и для ПЭО-6 [1], хотя совместимость высокомолекулярного ПЭО-4 с ПП, полученным из гранулированного ПП (рис. 1, кривые 1), по сравнению с порошкообразным [1] ПП менее вероятна.

В системе ПП – ПЭО-4 (0,02–0,25%) или ПЭО-5 дисперсной фазой, по всей вероятности, является ПЭО, а также высокомолекулярные фракции ПП (рис. 1, 2, кривые 1). Исследование образцов, данные для которых были использованы при построении кривых 1, 2, было проведено в различных условиях, что является одной из возможных причин получения различных результатов. При прибавлении ПЭО-5 (рис. 2) в количестве <0,15–0,2% (кривые 1, 2) наблюдается небольшое повышение текучести расплава, что связано с увеличением деструкции расплава, с понижением ориентации макромолекул, небольшим уменьшением степени кристалличности и температуры плавления воловокон. Это в определенной степени аналогично «внутренней» пластификации, при которой ослабление межмолекулярного взаимодействия является результатом частичной деструкции полимера [3]. При количестве введенного ПЭО >0,15% (кривые 2) наблюдается сначала небольшое повышение, а потом понижение текучести, что связано сначала с повышением, а затем с уменьшением деструкции и сначала с небольшой, а затем с повышенной ориентацией.

Под влиянием длительного действия пигмента понижается текучесть

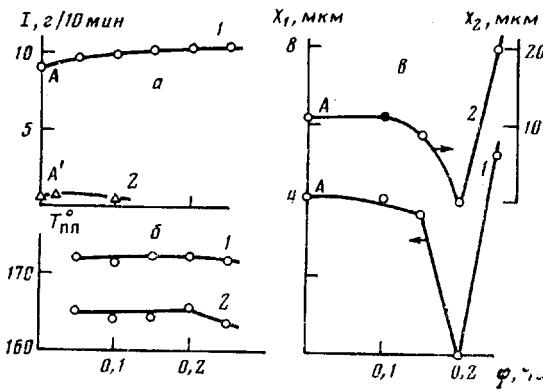


Рис. 1. Зависимость индекса расплава  $I$  (в г/10 мин) при нагрузке 21,6 Н (а), начальной и конечной температур плавления неориентированных ПП-волокон (б), а также степени агломерации  $X$  для образцов со средней  $X_1$  и максимальной  $X_2$  степенью агломерации (с) от концентрации  $\varphi$  ПЭО-4. 1 — гранулированный Татрен TF-411, 2 — гранулированный Мостен 55212

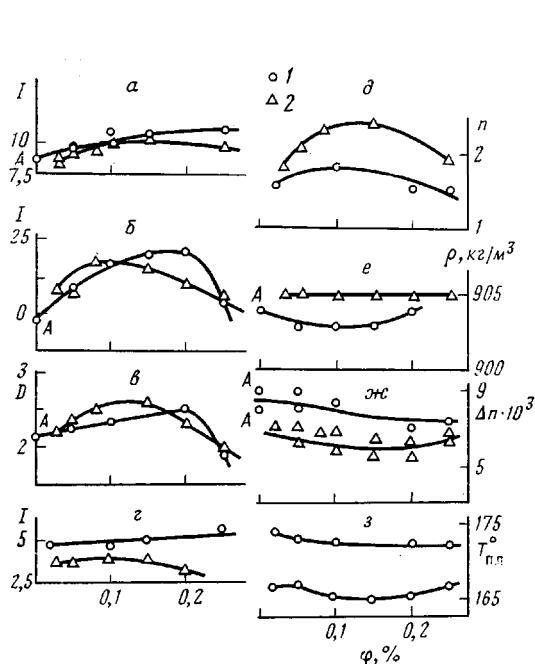


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость индекса расплава  $I$  (в г/10 мин) при нагрузке 21,6 (а) и 13,6 Н (г), индекса деструкции  $D$  (б), индекса псевдопластичности  $n$  (д), плотности  $\rho$  (е), ориентации макромолекул  $\Delta n$  (ж), а также начальной и конечной температур плавления (з) неориентированных волокон от концентрации  $\varphi$  ПЭО-5. 1 — исходный гранулированный Татрен TF-411, исследованный через 1,5 сут после приготовления, 2 — помолотый образец того же полимера, смешанный с 0,3% красителя, исследованный через 155 сут после приготовления

Рис. 3. Зависимости степени агломерации  $X$  для средней  $X_1$  (1) и максимальной  $X_2$  степени агломерации (2) от концентрации ПЭО-5

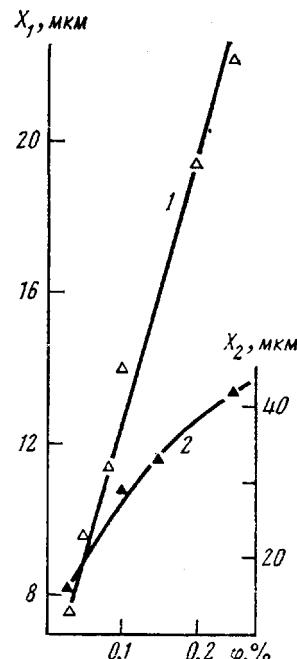


Рис. 3

расплава (рис. 2, а, г, кривые 2 по сравнению с кривой 1) в результате повышенной агломерации (рис. 3) и степени кристалличности (рис. 2, е, кривая 2 по сравнению с кривой 1), причем это наблюдается и в отсутствие ПЭО-5 [2, 4, 5]. Несмотря на повышенную кристалличность (рис. 2, е кривая 2 по сравнению с кривой 1), имеет место более низкая ориентация (рис. 2, ж, кривая 2 по сравнению с кривой 1). Эта аномалия появляется также и в отсутствие в системе ПЭО-5 [2, 4]. Максимум деструкции смещается к более низкой концентрации ПЭО-5 (рис. 2, в кри-

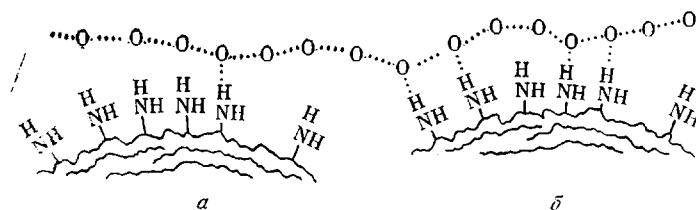


Рис. 4. Схематическое изображение одно- (a) и многократных связей (б) макромолекул полифункционального ПЭО-5 и его хемисорбционного взаимодействия как флоккулянта с поверхностью частиц Хромофталата красного А<sub>3</sub>В. Точками отмечены звенья, растворимые в ПП, а кружками – нерастворимые

вая 2 по сравнению с кривой 1). При этом вязкость расплава изменяется в зависимости от напряжения сдвига (рис. 2, а по сравнению с рис. 2, г) намного сильнее, чем при изменении концентрации ПЭО-5 (рис. 2, а, г, кривые 1, 2). Текучесть расплава смеси ПП – ПЭО (0,02–0,25 %) понижается в ~2 раза при двукратном повышении напряжения сдвига (рис. 2, а).

Известно, что материалы с высокой ММ, включая также расплав ПЭО, ведут себя в значительной степени как псевдопластичные системы [6]. Псевдопластичность повышается с увеличением ММ [6]. При этом у высокомолекулярных полимеров, таких, как ПЭО, наблюдается значительное снижение вязкости в условиях повышенных температур и высокой скорости сдвига [6]. Вследствие проявлений псевдопластичности растворов ПЭО их вязкость резко снижается с повышением скорости сдвига, а в некоторых случаях этот эффект выражен более сильно, чем влияние температуры или концентрации [6].

Результаты приведенных выше экспериментов позволяют утверждать, что при изменении концентрации ПЭО-4 или ПЭО-5 не наблюдаются неаддитивные изменения свойств расплава (рис. 1, 2, кривые 1), однако наблюдается сильная псевдопластичность, а также ее значительное понижение с повышением напряжения сдвига, что типично для молекулярных растворов ПЭО. Различие текучести менее отчетливо при более высоком напряжении сдвига (рис. 2, а, кривая 1 по сравнению с кривой 2) и температуре (рис. 2, б, кривая 1 по сравнению с кривой 2). При повышении напряжения сдвига в присутствии пигmenta вязкость понижается несколько сильнее (рис. 2, а, кривая 2 по сравнению с рис. 2, г, кривая 2), чем в отсутствие пигmenta (рис. 2, а, кривая 1 по сравнению с рис. 2, г, кривая 1). Причина этого состоит в том, что при несколько более высокой концентрации добавок для расплава характерны большие отклонения от ньютоновского поведения системы (рис. 2, д, кривая 2 по сравнению с кривой 1) и несколько более низкая устойчивость. Таким образом, кроме ПЭО, пигмент также является компонентом, который может влиять на псевдопластичность расплава.

Флоккуляцию частиц пигmenta (рис. 3, кривая 2) при взаимодействии с их поверхностью макромолекул или частиц ПЭО-5 можно, по всей вероятности, объяснить образованием водородных связей (рис. 4) при высоких (230° в течение 3 мин и 280° в течение 15 мин) или комнатных температурах, что изменяет механизм действия самого ПЭО-5 (рис. 2, кривые 1 по сравнению с кривыми 2). При повышении концентрации ПЭО-5 можно ожидать увеличения образования нерастворимых комплексов (рис. 4), что связано с повышенной агломерацией пигmenta (рис. 3), с торможением роста текучести расплава (рис. 2, а, г, кривые 2 по сравнению с кривыми 1) и с ориентацией макромолекул в волокна (рис. 2, ж, кривая 2 по сравнению с кривой 1).

ПЭО-5 – сильнополарный высококристаллический полимер, обладающий коагуляционной и флоккуляционной способностью [3]. Его ММ в ~92 раза выше ММ неполярного и не столь кристаллического ПП. Различия в свойствах обоих полимеров в значительной степени ограничивают их взаимную совместимость. При этом известно, что в состоянии расплава

растворимость полимера понижается с повышением ММ, и фракция с наиболее высокой ММ осаждается первой. Поэтому ПЭО-5 менее совместим с ПП и по сравнению с ПЭО-6 в большей степени осаждается Хромофтalam красным (рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калофоров Н. Я. А. с. 219652 ЧССР. 1985.
2. Калофоров Н. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1763.
3. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 431, 1050.
4. Калофоров Н. Я., Гусикова А. // Хим. волокна. 1982. № 5. С. 52.
5. Калофоров Н. Я. Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1, С. 14.
6. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 6./Ed. by Mark H. F., Gaylord N. G. N. Y., 1967. P. 126, 132, 137.

Научно-исследовательский отдел  
химических заводов им. Г. Димитрова  
Братислава, ЧССР

Поступила в редакцию  
5.IX.1985

#### INFLUENCE OF HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE OXIDE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FIBERS

Kaloforov N. Ya.

#### Summary

The influence of microamounts of PEO having  $M=4 \cdot 10^6$  and  $5 \cdot 10^6$  on features of structure and properties of PP fibers has been studied. The addition of 0,15-0,20% of PEO results in small enhancing of fluidity related with increasing of degradation of the melt, decreasing of orientation of macromolecules and small decreasing of crystallinity and melting point of fibers. A pigment is also a component being capable to change the pseudoplasticity of the melt related with the structure appearing as a result of agglomeration and steric immobilization of a pigment.