

П. П. Казаков, ассистент; Н. Р. Прокопчук, профессор; Ж. С. Шашок, доцент;
А. В. Касперович, доцент; Н. П. Побединская, инженер

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭФИРНОЙ ТЕХНИЧЕСКОЙ НИТИ

By means of scanning electronic microscopy the surface of the polyester technical yarns produced by two various processes has been investigated. In most cases the crystal formations of the various forms and sizes have been found on a surface of fibers. By similar structure spherulites are characterized. Crystals of low-molecular weight oligomers have absolutely another shape that was confirmed by micrographs of a polyester fiber, aged at a high temperature. It is noticed, that the more quantity of spherulites on a surface of fibers, the below their strength characteristics. It is assumed, that formed spherulites interfere with orientation of macromolecules along the fiber's axis during its formation and drawing. Thus, the ordered supramolecular structure is upset, that negatively affects the yarn's strength.

Введение. Металлические и текстильные корды являются традиционными материалами для шинной промышленности. Стремление с помощью существующих марок кордов решить проблему снижения веса покрышки при одновременном улучшении эксплуатационных показателей практически невозможно (особенно для покрышек с металлокордом, недостатком которого является низкая выносливость при многократных деформациях изгиба и низкая стойкость к коррозии) [1].

В настоящее время для изготовления корда широко используются полиэфирные волокна. Кроме полиэфирного корда применяются еще вискозный и полиамидный. Однако они имеют некоторые недостатки. Например, вискозный корд характеризуется относительно низкой прочностью, которая резко падает при увеличении влажности (намокании). Полиамидный корд обладает высокой прочностью, однако недостаточно устойчив к циклическим нагрузкам. Полиэфирное волокно характеризуется низким влагопоглощением, не имеет разности в механических свойствах в сухом и влажном состояниях, отличается стабильностью размеров при эксплуатации, высокой износостойкостью. Благодаря этим свойствам во всем мире наблюдается рост применения в каркасе легковых радиальных шин полиэфирного корда разных марок на основе полиэтилентерефталата. В 1992 г. его доля в производстве этих шин составляла: 98% в Северной Америке, 83% в Японии и 15% в Западной Европе. Началось использование этих кордов и в странах СНГ [2].

Основная часть. Как известно, для получения полиэфирной нити высокой прочности и с низкой усадкой необходимо [3]:

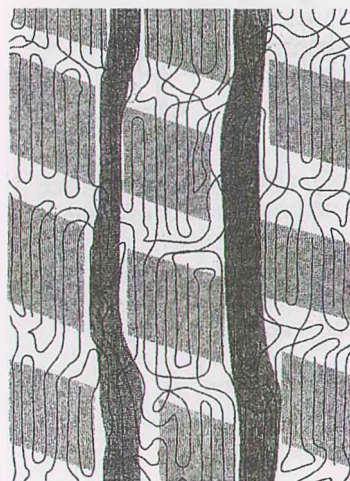
1. Использовать полимер с очень высокой молекулярной массой. Для производства технических нитей применяют полиэтилентерефталат с характеристической вязкостью 1,0–1,2 (фенол/тетрахлорэтан 60/40 мас. %), что соответствует среднечисловой молекулярной массе M_n примерно 30 000–38 000. Для изготовления высококачественного шинного корда используют

полимер с максимально возможной характеристической вязкостью.

2. Достичь предельно высокой степени ориентации макромолекул вдоль оси волокна. Чем больше степень ориентации, тем выше механические характеристики конечной продукции. С этой целью используются такие технологические приемы, как вытяжка сформованного волокна, а также высокоскоростное формование.

3. Получить волокно с высокой степенью кристалличности. Такое волокно обладает низкой усадкой, удлинением, хорошей устойчивостью к деформациям. Зачастую высокоориентированное полиэфирное волокно имеет и высокую степень кристалличности.

В значительной степени физико-механические свойства ориентированных изделий (волокон, пленок) определяются надмолекулярной структурой материала. На рис. 1 представлено схематическое изображение расположения макромолекул в полиэфирном волокне [3].



Кристаллическая фаза
(ориентированная, упорядоченная)

Аморфная ориентированная фаза, мезофаза
(ориентированная, неупорядоченная)

Аморфная фаза
(неориентированная, неупорядоченная)

Рис. 1. Надмолекулярная структура ориентированного полиэфирного волокна

В полиэфирном волокне полимер находится в трех фазах: аморфная фаза (макромолекулы располагаются беспорядочно, хаотично), аморфная упорядоченная фаза (макромолекулы

ориентированы вдоль оси волокна, но структура еще неупорядочена), кристаллическая фаза (макромолекулы упорядочены и формируют кристаллы). При производстве технических нитей необходимо добиться максимального содержания кристаллической и аморфной ориентированной фаз, так как они и определяют основные механические характеристики изделий. Однако следует учесть и тот факт, что возможно образование таких кристаллических структур, как сферолиты, когда происходит рост кристаллов от одного центра кристаллизации во всех направлениях. В этом случае кристаллическая фаза уже не является ориентированной вдоль оси волокна, что приводит к снижению механических свойств.

Для производства высокопрочной технической нити на ОАО «Могилевхимволокно» была применена новая технологическая схема производства волокна. Вместо дополиконденсации в расплаве (когда молекулярная масса полиэтилентерефталата повышается приблизительно с 18 000 до 28 000, при этом полимер находится в расплавленном состоянии) применена технология твердофазной дополиконденсации. Твердофазная дополиконденсация позволяет получить полимер с более высокой молекулярной массой (до 40 000), при этом реакция протекает в полимере, находящемся в виде гранул, при температурах, немного меньших, чем температура плавления самого полимера. Для полиэтилентерефталата твердофазная дополиконденсация осуществляется при температурах 220–250°C, в то время как при дополиконденсации в расплаве температура достигает 285–290°C. Снижение температуры синтеза позволяет избежать побочных реакций и тем самым добиться более высокой молекулярной массы полимера, заметно понизить содержание побочных продуктов.

Для формирования волокна используется современное оборудование для высокоскоростного прядения из расплава. Скорость формирования достигает 6000 м/мин, что позволяет получать высокоориентированное волокно, не требующее дополнительной стадии термовытяжки. Полученные нити должны обладать повышенной прочностью, высоким модулем упругости и низкой усадкой.

Таким образом, изменения, внесенные в технологическую схему производства технических нитей на ОАО «Могилевхимволокно», должны обеспечить увеличение молекулярной массы полиэтилентерефталата, а также получение волокна с высокой ориентацией и степенью кристалличности, что позволит производить нить с высокими механическими характеристиками.

Поверхность волокон, сформованных по новой и старой технологическим схемам, была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На фотографиях поверхностей целого ряда полиэфирных волокон (дополиконденсация полимера в расплаве) было обнаружено множество кристаллических образований – сферолитов (рис. 2).

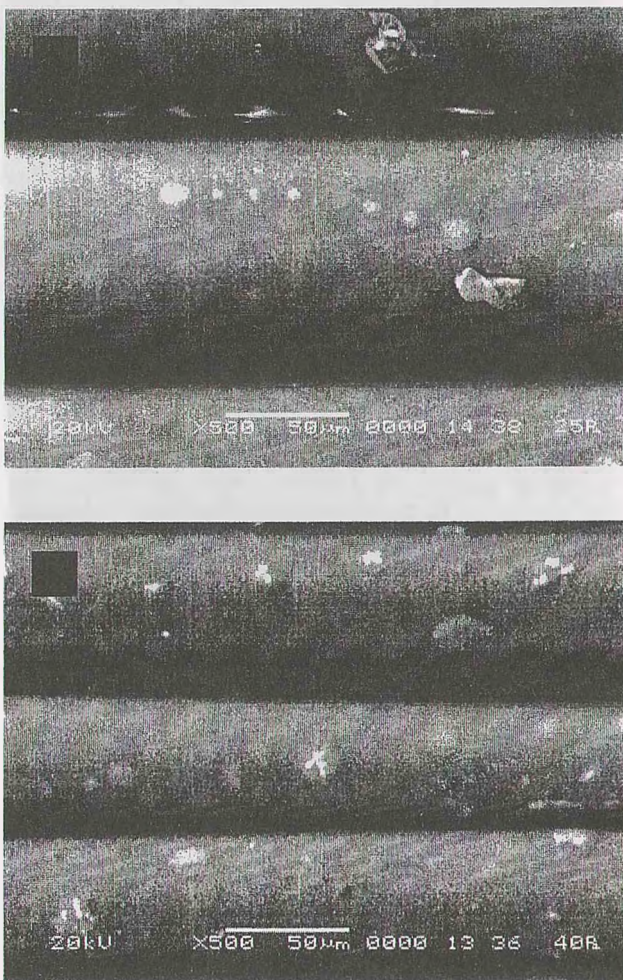


Рис. 2. Сферолиты на поверхности полиэфирных волокон (низкоскоростное формование)

Известно, что на поверхности полиэфирных волокон также могут образовываться кристаллы циклических олигомеров с малой степенью полимеризации ($n = 3-4$). Однако такие кристаллы имеют совершенно другую форму. На рис. 3 представлены фотографии поверхности волокна, состаренного при 200°C в течение 10 сут. Точно такие же кристаллы олигомеров на поверхности полиэфирных пленок описываются в [4].

Было замечено, что чем больше количество сферолитов, тем хуже прочностные характеристики образцов нитей. Скорее всего, если сферолиты имеются на поверхности, то они будут находиться и во внутренних областях волокна. Такие образования должны препятствовать дальнейшему ориентированию макромолекул при вытягивании волокна, нарушать упорядоченную надмолекулярную структуру, вследствие чего снижается прочность.

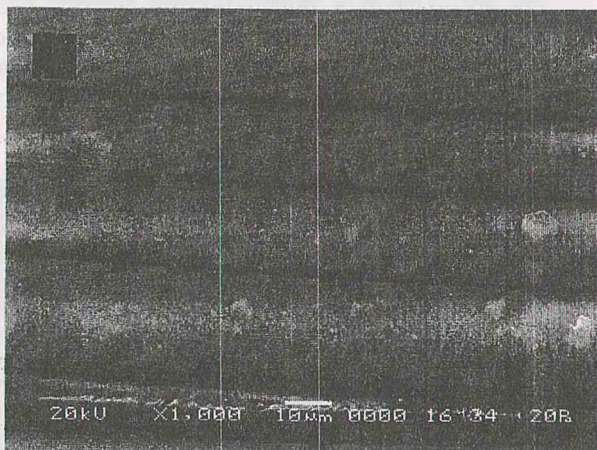


Рис. 3. Кристаллы олигомеров на поверхности полиэфирных волокон

На рис. 4 представлены фотографии полиэфирных волокон, полученных по новой технологической схеме. На поверхности этих волокон также обнаруживаются сферолиты. Наличие таких дефектов должно отрицательно повлиять на прочность технических нитей.

Причинами образования сферолитов могут быть низкая молекулярная масса полимера, наличие примесей различной природы, выступающих в роли центров кристаллизации, разнообразные продукты деструкции, а также условия формования волокна (охлаждение, скорость формования) и т. д.

Заключение. Таким образом, на поверхности полиэфирных волокон обнаружено достаточно большое количество сферолитов. Можно предположить, что устранение подобных дефектов

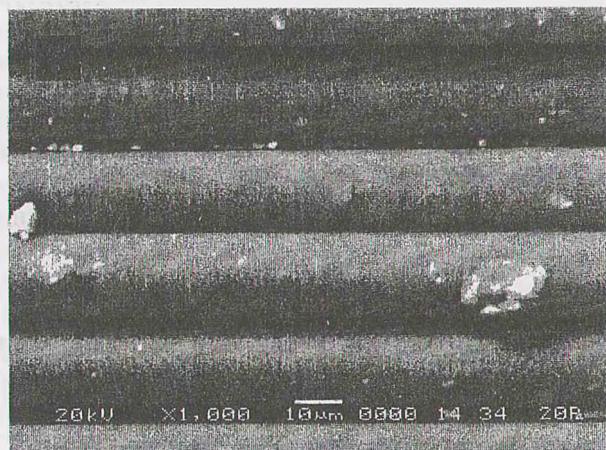


Рис. 4. Сферолиты на поверхности полиэфирных волокон (высокоскоростное формование)

позволит повысить прочностные характеристики технических нитей.

Литература

1. Смирнов, А. Г. Армирующие материалы для внедорожных шин / А. Г. Смирнов, В. О. Даниленко, Ю. Г. Шевченко // Производство и использование эластомеров. – 1995. – № 11–12. – С. 10–19.
2. Ильясов, Р. С. Шины. Некоторые проблемы эксплуатации и производства / Р. С. Ильясов, В. П. Дорожкин, Г. Я. Власов. – Казань, 2000. – 576 с.
3. Fakirov, S. Handbook of Thermoplastic Polyesters / S. Fakirov. – Weinheim: Wiley-VCH, 2002. – 1377 p.
4. Perovic, A. The Effect of Coatings on the Surface Precipitation of Oligomeric Crystals in Poly(ethylene Terephthalate) Films / A. Perovic, D. K. Murty // J. Appl. Polym. Sci. – 1984. – Vol. 29. – P. 4321–4327.