

УДК 539.434:677.494

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОУСАДКИ
ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НИТИ
С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

**THE RESEARCH AND PROGNOSIS OF SHRINKING PROCESS
OF THE MODIFIED POLYOLEFIN FILAMENT
WITH THE SHAPE MEMORY EFFECT**

О.В. РЫМКЕВИЧ, Е.С. ЦОБКАЛЛО, О.А. МОСКАЛЮК
O.V. RYMKEVICH, E.S. TSOBKALLO, O.A. MOSKALYUK

(Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна)
(Saint-Petersburg State University of Technology and Design)
E-mail: Olga.Rymkevich@gmail.com

Рассмотрены изменения продольных размеров синтетической полиэтиленовой термоусаживаемой мононити с эффектом памяти формы в различных температурно-временных режимах. Исследованы деформационно-прочностные характеристики мононити в зависимости от температуры и времени выдерживания в печи. Предложена модель, позволяющая описать процесс усадки мононити с эффектом памяти формы.

The change of longitudinal sizes of the synthetic polyethylene monofilament with the effect of shape memory in the different temperature-temporal modes has been considered. The temperature and time dependence of annealing in the oven of the deformation and strength characteristics of the monofilament have been investigated. The microhardness of the monofilament has been defined. The model, allowing to describe the shrinking process of monofilament with the effect of shape memory has been proposed.

Ключевые слова: эффект памяти формы, полиолефиновая модифицированная мононить, коэффициент продольной усадки, деформационно-прочностные характеристики, спектр поглощения.

Keywords: the shape memory effect, modified polyolefin monofilament, coefficient of longitudinal shrinkage, deformation and strength characteristics, absorption spectrum.

Целью работы является исследование усадки и механических свойств полимерной термоусаживаемой синтетической нити с эффектом памяти формы; разработка физической модели термоусадки.

Объектом исследования является полимерная синтетическая мононить черного цвета с линейной плотностью при комнатной температуре $T=60$ текс и диаметром $d=0,24$ мм, являющаяся основным термоусаживаемым компонентом текстильного полотна InnoSHRINK XTFS производства фирмы Innotect. Для изучения химического состава мононити были проведены исследования методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК-спектр поглощения был получен на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex-70 фирмы Bruker (Германия) в диапазоне $5000 \dots 500 \text{ см}^{-1}$.

В ИК-спектре нити были выделены следующие характерные полосы поглощения, соответствующие различным видам колебаний: 2916 см^{-1} – валентные антисимметричные колебания группы – CH_2 -; 2850 см^{-1} – валентные симметричным колебаниям группы – CH_2 -; 1738 см^{-1} – валентные колебания группы $\text{C}=\text{O}$; 1470 см^{-1} – деформационные ножничные колебания группы – CH_2 -, характеризует аморфную и кристаллическую фазы; 717 см^{-1} – деформационные маятниковые колебания группы – CH_2 -, характеризует аморфную и кристаллическую фазы. По полученному спектру поглощения можно утверждать, что исследуемый объект – полиолефиновая нить, модифицированная с помощью поперечных сшивок.

После исследования химического состава полиолефиновая модифицированная мононить подвергалась температурному воздействию в диапазоне температур $100 \dots 200^\circ\text{C}$. Температура плавления (вязкотекучести) немодифицированного ПЭ составляет порядка $115 \dots 125^\circ\text{C}$ [1]. Исследуемая мононить подвергалась нагреванию до 200°C . Отсутствие размягчения мононити при таких высоких температурах объяс-

няется наличием сшивок – поперечных химических связей между цепочками макромолекул. Изменение геометрических размеров связано не только с температурой, но и со временем теплового воздействия при данной температуре. Для проведения экспериментов были выбраны следующие времена теплового воздействия: $1 \dots 20$ минут. Нагревание нити осуществлялось в электропечи SNOL 58/350. В качестве характеристики степени термоусадки нити исследовалось изменение ее продольных размеров ($\epsilon_{\text{прод}}$). Контролировали также и изменение диаметра при температурно-временных воздействиях, то есть изменение поперечных размеров нити [2].

Температурные воздействия, приводящие к большим значениям термоусадки, несомненно, приводят и к изменению механических свойств материалов. Исследование механических свойств проводилось на универсальной установке Instron-1122. Из диаграмм растяжения нити, подвергнутой термоусадке в различных температурно-временных режимах и потом охлажденной до комнатной температуры, были определены следующие деформационно-прочностные характеристики: начальный модуль упругости (E_0), разрывное напряжение (σ_p) и относительное разрывное удлинение (ϵ_p).

В исследуемом температурном диапазоне $100 \dots 200^\circ\text{C}$ был определен коэффициент продольной усадки термоусаживаемой ПЭ мононити. Коэффициент продольной усадки $\epsilon_{\text{прод}}$ определялся следующим образом:

$$\epsilon_{\text{прод}} = \left| \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \right| \cdot 100\% , \quad (1)$$

где ℓ_0 – начальная длина нити; ℓ – длина нити после усадки.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента продольной усадки мононити от времени теплового воздействия при различных ($100 \dots 200^\circ\text{C}$) температурах [2].

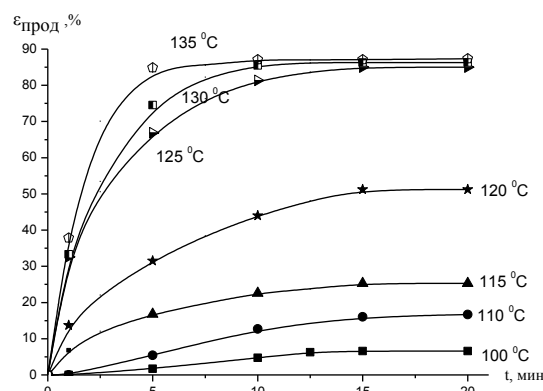
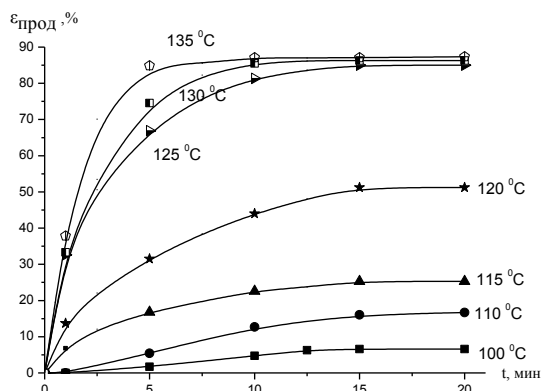


Рис. 1

Физические процессы, которые лежат в основе термоусадки материала – конформационные транс-гош переходы, обеспечивающие переход полимерных макромолекулярных цепей из квазиравновесного более вытянутого (ориентированного) состояния в исходное равновесное состояние, характеризующееся более свернутым состоянием макромолекулярных цепей. Энергетическая диаграмма процесса термоусадки изображена на рис. 2 (зависимость энергии состояния U от растяжения полимера).

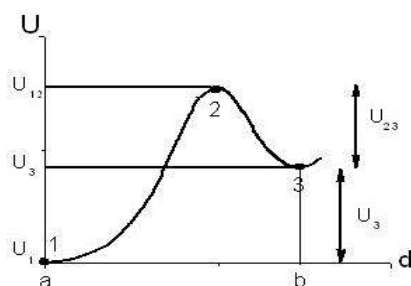


Рис. 2

Известно, что кинетические характеристики кооперативных конформационных переходов в ПЭ имеют следующие значения: $E_0=30...70$ кДж/моль; предэкспоненциальный множитель $-10^{-6}...10^{-7}$ [3], [4]. Такая величина E_0 объясняется тем, что изменение размеров полимеров (деформация, ползучесть, усадка и пр. изменение размеров) связано не с одиночными гош-транс и транс-гош переходами (энергия активации которых для ПЭ равна 12...15 кДж/моль), а с осуществлением одновре-

менно нескольких конформационных переходов в сегментах макромолекул.

Произведем оценку высоты барьера U_{12} , используя уравнение Аррениуса [4...6]:

$$U_{32} = RT \ln \frac{t}{t_0}, \quad (2)$$

где t – время реализации полной усадки при заданной температуре; t_0 – предэкспоненциальный множитель; U_{32} – энергия активации процесса термоусадки; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(К моль)); T – температура, К.

Подставив соответствующие значения, получаем $U_{32}=65...68$ кДж/моль. Полученное значение энергии активации процесса термоусадки у полимеров с эффектом памяти формы подтверждает, что физические механизмы, лежащие в основе этого эффекта, состоят в протекании корпоративных конформационных переходов из вытянутого состояния макромолекул (квазиравновесного состояния 3) в состояние устойчивого структурного равновесия (состояние 1).

Зависимости коэффициента продольной усадки полиолефиновой модифицированной мононити от времени теплового воздействия, представленные на рис. 1, имеют затухающий характер и могут быть описаны экспоненциальным законом регрессии [7]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{нас}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau(T)}}\right), \quad (3)$$

где ε – значение коэффициента усадки нити при данной температуре в момент времени t ; $\varepsilon_{\text{нас}}$ – максимально возможное значение коэффициента термоусадки нити при данной температуре; t – время теплового воздействия при определенной температуре; $\tau = f(T)$ – время релаксации

процесса, то есть время, необходимое для перехода через потенциальный барьер U_{32} . В табл. 1 указаны значения коэффициентов максимальной продольной деформации и соответствующие им значения времен релаксации τ .

Таблица 1

Температура, T°С	$\varepsilon_{\text{нас}}$, %	τ , мин	Температура, T°С	$\varepsilon_{\text{нас}}$, %	τ , мин
115	25	4,76	150	88	2,0
120	51	3,7	165	88	1,5
125	85	2,7	180	88	1,1
130	86	2,4	190	88	0,7
135	87	2,2	200	88	0,27

Для исходной полиолефиновой модифицированной мононити с эффектом памяти формы получены следующие характеристики: разрывное напряжение $\sigma_p = 290$ МПа, разрывная деформация $\varepsilon_p = 24$ %, модуль упругости $E_0 = 17$ МПа. Значения разрывных напряжений у исследуемой термоусаживаемой полиолефиновой мононити на порядок выше, чем у обычной полиолефиновой нити, в частности, для полиэтилена высокого давления значения

разрывного напряжения σ_p лежат в интервале 9...16 МПа, для полиэтилена низкого давления 15...45 МПа [8], что связано с наличием поперечных сшивок между макромолекулами полиэтилена.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости начального модуля упругости и разрывной деформации нити, подвергнутой воздействию различных (100...200°С) температурно-временных режимов и охлажденной до 20°С.

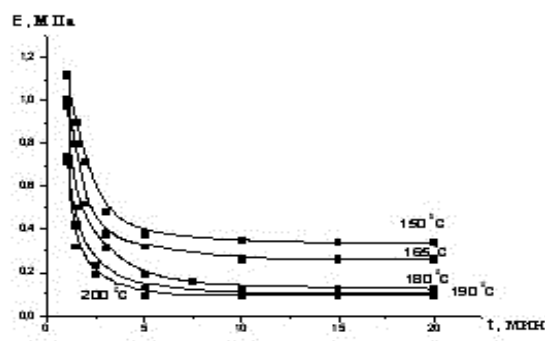
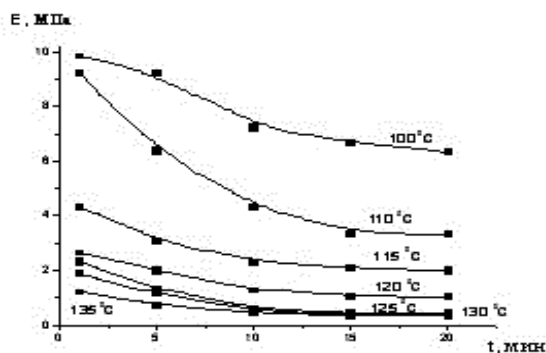


Рис. 3

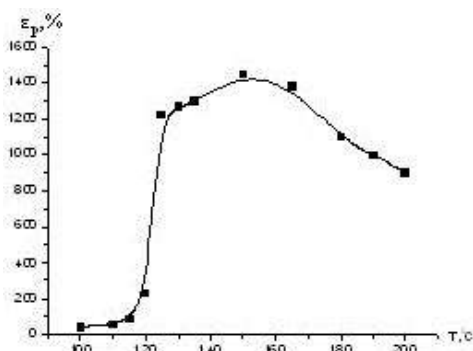


Рис. 4

Как показал эксперимент, при повышении температуры и увеличении времени теплового воздействия деформационно-прочностные характеристики модифицированной полиолефиновой мононити заметно изменяются – модуль упругости уменьшается, зависимость разрывной деформации имеет явно выраженный максимум в районе 150°С.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модель, позволяющая описать особенности продольной усадки модифицированной нити с эффектом памяти формы. Показано, что энергия активации процесса термоусадки соответствует значению активации кооперативных конформационных переходов.

2. Установлено, что с повышением температуры и времени теплового воздействия значения модуля упругости уменьшаются, разрывная деформация имеет ярко выраженный максимум.

3. Полученные экспериментальные кривые позволяют оценить величину усадки и механические свойства модифицированной полиолефиновой мононити в диапазоне 100...200°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В.* Физика и механика полимеров. – М., 1983.

2. *Рымкевич О.В., Цобкалло Е.С.* Влияние температурных режимов на усадку модифицированной полиолефиновой мононити термоусаживаемой трубки // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2012, №3. С.13...16.

3. Технические свойства полимерных материалов: Уч.-справ.пособие / В.К.Крыжановский, В.В.Бурлов, А.Д.Паниматченко, Ю.В.Крыжановская. – СПб., 2003.

4. *Пахомов П.М., Новак И.И., Шаблыгин М.В., Алешина Н.А.* Определение энергии активации конформационных переходов в полимерах // Журнал прикладной спектроскопии. – 1978. Т.28, №2. С.319...322.

5. *Цобкалло Е.С., Новак И.И., Пахомов П.М., Корсуков В.Е.* Изменение конформационного набора при удлинении гибкоцепных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1978, №1. Т.20 А. С.17...21.

6. *Цобкалло Е.С., Корсуков В.Е., Сталевич А.М., Савицкий А.В.* Связь кинетики деформирования с молекулярными процессами при ориентировании полиэтилена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1980, №5. Т.22 А. С.1100...1105.

7. *Рымкевич О.В., Рымкевич П.П., Романова А.А.* Описание вязкоупругости полимерных материалов статистическим методом // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2013, №1(23). С.26...30.

8. *Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э. и др.* Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л., 1998.

Рекомендована кафедрой сопротивления материалов. Поступила 17.12.13.