

6  
A 40  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА

---

На правах рукописи

МОТЕЦЬС Э.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОРИЕНТАЦИОННОГО  
УПРОЧНЕНИЯ ВОЛОКНА ПОЛИФЕН

(диссертация написана на русском языке)

Специальность 354 — технология химических  
волокон

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва—1971г.

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА

---

На правах рукописи

МОТЕЛЬС З.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОРИЕНТАЦИОННОГО  
УПРОЧНЕНИЯ ВОЛОКНА ПОЛИФЕН

(диссертация написана на русском языке)

Специальность 354 — технология химических  
волокон

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва-1971г.

6  
АУО

СК

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте искусственного волокна.

Научные руководители:

доктор технических наук НОСОВ М.П.

кандидат технических наук СИГАЛ М.Б.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,

профессор

ПЕРЕПЕЛКИН К.Е.

кандидат физико-математических

наук

САВИЦКИЙ А.В.

Ведущее предприятие: Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического волокна (г.Калинин).

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " 1971 г.

Защита диссертации состоится " май " 1972 г. на заседании Ученого Совета Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна (г.Мнтин, Моск.обл., ул.Колонцова, 5).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь  
канд. техн. наук

*Смирнова*

СМИРНОВА Г.С.

Центральная научная  
Библиотека

Непрерывный прогресс современной техники постоянно выдвигает новые требования к свойствам химических волокон. Это определяет необходимость создания малотоннажных промышленных производств химических волокон, обладающих рядом ценных свойств и, прежде всего, высокой химической и термической стойкостью. Применение волокон специального назначения, заменяющих дефицитные, дорогостоящие металлы, сплавы и другие материалы, полностью себя оправдывает не только в техническом, но и в экономическом отношении.

К таким волокнам, в частности, относится волокно полифен, получаемое формованием из дисперсии политетрафторэтилена (ПТФЭ). Значительный интерес к волокну полифен обусловлен исключительно ценными эксплуатационными свойствами ПТФЭ: практически абсолютной химической стойкостью, сохранением работоспособности в широком интервале температур от  $-267$  до  $270^{\circ}\text{C}$ , низким коэффициентом трения и др.

Однако, превосходя многие волокна по термической и химической стойкости, волокно полифен, вследствие специфики способа получения, уступает им по механическим свойствам. Улучшение комплекса механических свойств волокна полифен позволит значительно расширить круг отраслей промышленности, использующих это волокно, а также сократить эксплуатационные расходы за счет увеличения срока службы применяемых изделий, износ которых связан, главным образом, с низкими прочностными свойствами волокон.

Библиотека

Таким образом, упрочнение волокна полифен является в настоящее время актуальной задачей, в значительной степени определяющей области его технического использования. Этому вопросу посвящено сравнительно небольшое количество работ, в основном патентного характера.

Целью настоящей работы явилось исследование основных закономерностей процесса ориентационного упрочнения волокна полифен и разработка на этой основе технологического режима и аппаратурного оформления этого процесса.

В соответствии с основной задачей исследования в литературном обзоре диссертации рассматриваются вопросы, связанные с общими принципами упрочнения волокон из кристаллизующихся полимеров, со спецификой структуры ПТФЭ и условиями получения из него волокна.

Специфические свойства ПТФЭ — отсутствие текучести выше температуры плавления кристаллов, а также практически полная нерастворимость исключают возможность его переработки в волокно известными методами формирования из растворов и расплавов полимеров. В связи с этим был разработан ряд специальных способов получения волокна из ПТФЭ, наиболее технологичным из которых оказался способ формирования из водной дисперсии ПТФЭ. Этот способ положен в основу процесса получения волокна полифен, состоящего из следующих основных стадий:

1. получение гомогенной прядильной композиции

из водной дисперсии ПТФЭ и вязкого раствора, так называемого раствора полимера-загустителя;

2. формирование волокна из этой композиции;

3. термическая обработка волокна с целью спекания частиц ПТФЭ и удаления полимера-загустителя;

4. текстильная обработка волокна.

Способ получения волокна с использованием дисперсии полимера может быть практически применен для получения волокон из полимеров различных классов. Однако в настоящее время наиболее полно коллоидный способ формирования разработан для получения волокна из дисперсии ПТФЭ.

Приведенное в литературном обзоре сравнение предельно-достижимых и реально достигнутых прочностей волокна полифен и ряда химических волокон, получаемых классическими методами формирования из растворов и расплавов полимеров, показало, что волокно полифен обладает значительными прочностными ресурсами, которые не реализованы в рамках существующего технологического режима процесса его получения.

Из анализа литературных данных также следует, что наиболее эффективным и сравнительно простым в аппаратурном отношении способом упрочнения большинства химических волокон является ориентационное вытягивание. Этот способ упрочнения достаточно полно исследован применительно к волокнам из ряда кристаллизующихся полимеров.

Однако специфика коллоидного способа формирования волокна полифен и некоторые особенности структуры самого ПТФЭ обусловили необходимость проведения специального исследования, направленного на установление основных закономерностей процесса ориентационного упрочнения волокна полифен.

Объектами настоящего исследования служили образцы волокна полифен, полученные в условиях опытной установки. Исследование процесса вытягивания волокна проводили на изготовленном Киевскими экспериментальными мастерскими универсальном вытяжном стенде - УВС-67. Конструкция стенда позволяла в широком диапазоне варьировать и контролировать основные параметры процесса вытягивания. Фактическую кратность вытяжки оценивали по отношению толщины невтянутого и вытянутого волокна. Морфологию волокна изучали методами ртутной порометрии и электронной микроскопии. Изучение структуры волокна проводили оптическим, акустическим и рентгенографическим методами. Изучение деформационных характеристик и явления масштабного эффекта прочности проводили на динамометре ZI-4. Физико-механические свойства волокна определяли при температурах 20 и  $-196^{\circ}\text{C}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### I. Морфологические особенности невтянутого волокна полифен

Приведенные в литературном обзоре данные свидетельствуют о том, что способ получения волокна из ПТФЭ принципиально отличается от классических способов получения волокон из растворов и расплавов полимеров. Это обусловило необходимость подробно рассмотреть особенности морфологии невтянутого волокна полифен.

Электронномикроскопические исследования поверхности и поперечных срезов невтянутого волокна полифен показали, что волокно представляет собой пористую систему, образованную контактирующими частицами ПТФЭ. В местах контактов частиц прошел процесс спекания с образованием прочной аутогезионной связи между частицами. При этом, однако, полного слияния частиц не наблюдалось. В некоторых случаях спекание происходит между частицами, принадлежащими соседним волокнам и находившимися в непосредственном контакте при термической обработке. Это является причиной кажущейся монолитности комплексной нити полифен. Последующие взаимные перемещения элементарных волокон (например, в процессе растяжения) приводят к их отрыву друг от друга (это сопровождается образованием тяжей между спекшимися частицами) и значительному увеличению рассыпчатости нити.

Форма частиц ПТФЭ в волокне после спекания аналогична их исходной форме в дисперсии. Это свидетельствует об отсутствии в процессах формования и термической обработки волокна существенной деформации частиц. Средний размер, наблюдаемых в волокне частиц ПТФЭ находится в пределах 0,1-0,4 мк и соответствует их размеру в исходной дисперсии.

Отсутствие заметной деформации частиц в процессе получения волокна полифен и отсутствие текучести ПТФЭ в условиях процесса спекания обуславливают образование между контактирующими частицами проходной системы каналов и пор.

Изучение пористой структуры волокна полифен проводили методом ртутной порометрии. Полученные данные показывают, что поры, присутствующие в волокне, имеют эффективный радиус от 200 до 1600 Å. Это соизмеримо с размером пространства между контактирующими частицами ПТФЭ. Суммарный объем пор в невтянутом волокне равен 0,05 см<sup>3</sup>/г и распределяется следующим образом: около 0,022 см<sup>3</sup>/г приходится на поры с эффективным радиусом 200-500 Å, и около 0,028 см<sup>3</sup>/г на поры с эффективным радиусом 700-1600 Å.

Относительно невысокий для систем такого типа показатель пористости волокна полифен, по-видимому, обусловлен наличием в дисперсии частиц различного размера, которые, распределяясь статистически равномерно, увеличивают степень заполнения свободного объема и уменьшают, таким образом, пористость волокна.

Сопоставление показателей прочности и пористости волокна полифен и других волокон позволяет предположить наличие в волокне полифен, по сравнению с другими волокнами, большего количества ассиметричных пор, расположенных непараллельно оси волокна и являющихся, таким образом, дефектами, понижающими его прочность.

Естественно, что большой интерес вызывает изучение характера распределения дефектов в волокне. Некоторое представление о характере распределения дефектов по длине волокна можно составить на основании данных, полученных при изучении масштабного эффекта прочности (зависимости прочности волокна от длины испытываемого образца). Результаты измерений прочности образцов волокна различной длины хорошо описываются монотонной кривой, аналогичной кривой масштабного эффекта прочности твердых тел. Разброс значений прочности для образца волокна данной длины незначителен (коэффициент вариации значений прочности равен 10%, а гарантийная ошибка не превышает 3%).

Это свидетельствует об отсутствии в диапазоне исследованных зажимных длин участка, не содержащего дефекта, вызывающего снижение прочности волокна. В противном случае существенно увеличился бы разброс экспериментальных точек за счет резкого возрастания прочности в местах отсутствия дефектов. Следовательно, дефектные участки волокна достаточно равномерно распределены по его длине.

## 2. Основные закономерности деформации волокна полифен

Очевидно, что способность волокна полифен к деформации определяется прочностью связей, образовавшихся между контактирующими частицами полимера при спекании. Роль связей между частицами ПТФЭ в процессе деформации волокна полифен была оценена при изучении кривых "нагрузка-удлинение".

Из анализа кривых следует, что несмотря на специфику морфологии, деформация волокна полифен подчиняется основным закономерностям деформации волокон, полученных формованием из растворов или расплавов кристаллизующихся полимеров. Такое поведение волокна полифен при растяжении свидетельствует о том, что прочность связи, образовавшейся между контактирующими частицами ПТФЭ при спекании, выше напряжений, необходимого для их деформации, и обеспечивает, таким образом, возможность упрочнения волокна полифен методом ориентационного вытягивания. В этом смысле волокно полифен в процессе деформации ведет себя как сплошное тело. Отсюда, однако, не следует, что волокно полифен по своей сплошности аналогично другим волокнам, полученным, например, из расплавов полимеров. Как отмечалось выше, наличие дискретных частиц ПТФЭ, пусть даже прочно связанных между собой, не обеспечивает той сплошности, какая достигается при формовании волокон из расплавов полимеров.

Форма полученных кривых "нагрузка-удлинение" зависит от температуры испытания. Так при температуре минус  $196^{\circ}\text{C}$ , что значительно ниже предельной температуры перехода в аморфной области ПТФЭ ( $-120^{\circ}\text{C}$ ), волокно разрушается на начальной стадии деформации, т.е. раньше, чем начинается процесс переориентации. По мере повышения температуры величина максимальной деформации волокна возрастает до определенного предела. При температуре  $370^{\circ}\text{C}$ , то есть выше температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) кристаллитов ПТФЭ, деформация волокна достигает 800-900%, а зависимость "нагрузка-удлинение" приближается по форме к кривой растяжения аморфных полимеров выше температуры их стеклования. Возможность деформации волокна полифен при температуре, значительно (более чем на  $40^{\circ}\text{C}$ ) превышающей  $T_{\text{пл}}$  кристаллитов ПТФЭ, связана, по-видимому, как с увеличением последней под действием силового поля, так и с отсутствием текучести ПТФЭ выше  $T_{\text{пл}}$ . Дальнейшее увеличение температуры растяжения приводит к снижению величины максимальной деформации волокна до 300% (при  $T=400^{\circ}\text{C}$ ). Это, по-видимому, связано с началом интенсивного процесса деструкции полимера при температурах, превышающих  $370^{\circ}\text{C}$ , ускоренного действием растягивающих усилий, что приводит к резкому уменьшению долговечности волокна и соответственно снижению величины его предельной деформации.

Однако, поскольку процесс деструкции полимера протекает с конечной скоростью, можно ожидать, что

сокращение времени пребывания волокна при высоких температурах позволит дополнительно повысить температуру его растяжения (выше  $370^{\circ}\text{C}$ ) без заметного разрушения полимера и увеличить, таким образом, максимальную величину вытяжки.

### 3. Влияние различных факторов на процесс вытягивания волокна полифен

При изучении процесса термического вытягивания волокна представляло интерес оценить, успевае ли волокно, движущееся по нагревателю вытяжной машины, принять его температуру. Не ставя своей задачей определение истинной температуры волокна, мы попытались оценить ее отличие от температуры нагревателя по характеру деформации волокна. Построенные в одних координатах "нагрузка-удлинение", кривые деформации волокна на динамометре (волокно перед деформацией выдерживалось в течение 5 мин при температуре испытания, это дает основание полагать, что температура волокна соответствовала температуре нагревателя) и на вытяжном стенде (время контакта движущейся нити с нагревателем составляло, примерно, 1 сек) удовлетворительно совмещаются. Это позволило допустить, что в первом приближении фактическая температура нити близка к температуре нагревателя. Поэтому в дальнейшем за температуру нити при термическом вытягивании была принята температура нагревателя.

Изучение зависимости максимальной кратности вытяжки ( $\lambda_{max}$ ) от температуры показало, что в интервале температур  $20-250^{\circ}\text{C}$  не происходит заметного изменения  $\lambda_{max}$ . Резкое возрастание  $\lambda_{max}$  наблюдается при температурах  $250-370^{\circ}\text{C}$ . В области температур  $250-400^{\circ}\text{C}$  зависимость  $\lambda = f(T)$  проходит через максимум. Наличие максимума, по-видимому, связано с тем, что повышение температуры приводит, с одной стороны, к ослаблению межмолекулярного взаимодействия, способствующему увеличению  $\lambda_{max}$ , а с другой стороны, к сокращению долговечности волокна и, как следствие, к уменьшению величины  $\lambda_{max}$ . Наиболее эффективно процесс вытягивания волокна полифен протекает при температуре  $370^{\circ}\text{C}$ , что, как отмечалось ранее, значительно выше температуры плавления кристаллитов ПДФЭ.

Влияние ориентационной вытяжки на механические свойства волокон определяется соотношением процессов ориентации структурных элементов в направлении действия силового поля и их дезориентации под влиянием теплового воздействия. В связи с этим представляло интерес оценить роль релаксационных процессов при термическом вытягивании волокна полифен в исследованном интервале температур и кратностей вытяжки.

Изучение зависимости прочности волокна полифен (6) от кратности вытяжки при температурах вытягивания



от 20 до 400°C показало, что прочность во всем исследованном диапазоне температур возрастает пропорционально кратности вытяжки. При температуре вытягивания равной 370°C  $\lambda_{max}$  достигает 8-8,5, а  $\sigma$  - 40 кгс/мм<sup>2</sup>. При этом все экспериментальные точки независимо от температуры вытягивания удовлетворительно описываются одной прямой линией. Полученный результат свидетельствует о преобладающем влиянии ориентационных процессов над релаксационными при вытягивании волокна полифен.

Таким образом, анализ зависимости  $\sigma = f(\lambda)$  показал, что прочность волокна полифен однозначно определяется кратностью вытяжки. Поэтому в дальнейших исследованиях основное внимание было уделено выбору условий, позволяющих увеличить значение максимальной кратности вытяжки.

С этой целью изучалось влияние схемы вытягивания (одно- и двухступенчатой) на величину общей максимальной кратности вытяжки. Распределение вытяжек по зонам варьировали от полной вытяжки в первой зоне до полной вытяжки во второй зоне. Температуру в первой зоне изменяли от 20 до 370°C, а во второй зоне поддерживали постоянной и равной 370°C.

Зависимость, связывающая кратность вытяжки во второй зоне ( $\lambda_2$ ) с кратностью вытяжки в первой зоне ( $\lambda_1$ ) при различных температурах описывается с

с достаточной точностью (коэффициент корреляции  $Z = 0,95$ ) следующим уравнением гиперболы:

$$\lambda_2 = 0,34 + \frac{11,32}{\lambda_1}$$

Гиперболический характер рассматриваемой зависимости свидетельствует о том, что максимальная кратность общей вытяжки является постоянной величиной и не зависит от распределения частных вытяжек и температур по зонам, т.е. не зависит от схемы вытягивания. Поэтому в дальнейших исследованиях использовалась однозонная схема вытягивания.

Изучение зависимости усилий, возникающих при вытягивании волокна полифен, от скорости вытягивания в диапазоне скоростей от 3 до 50 м/мин, позволило определить влияние скоростного режима процесса вытягивания на величину  $\lambda_{max}$ . Полученные данные показывают, что в исследованном диапазоне скорость вытягивания волокна влияет на величину  $\lambda_{max}$  только при температурах вытягивания ниже температуры плавления кристаллитов ПТФЭ. При вытягивании волокна выше температуры плавления кристаллитов  $\lambda_{max}$  не зависит от скорости вытягивания. Это по-видимому связано с возрастанием при этой температуре скорости протекания релаксационных процессов.

Основными типами нагревателей, широко применяемых в настоящее время для нагрева волокон при вытягивании, являются: металлическая пластина, имеющая одинаковую температуру по всей поверхности (утяжок), и трубчатая

печь с постоянной температурой по всей длине (термокамера). Общая отличительная особенность этих нагревателей заключается в том, что ненагретая нить практически мгновенно попадает в зону с высокой температурой. Возникающий при этом радиальный градиент температуры волокна отражается на равномерности протекания процесса вытягивания по всему сечению волокна.

Для изучения влияния условий нагрева волокна на величину  $\lambda_{max}$  был изготовлен трубчатый градиентный нагреватель общей длиной 1100 мм, который состоял из 17 зон с независимым регулированием температуры в каждой зоне. Такая конструкция нагревателя позволяла изменять градиент температуры по сечению волокна за счет создания различных градиентов температуры по длине нагревателя.

Изучались различные схемы распределения температуры по длине градиентного нагревателя (см. рис. 1). Результаты исследования (оптимальные для каждой схемы распределения температур) приведены в табл. I.

Таблица I

Условия вытягивания и физико-механические свойства волокна полифен, вытянутого с применением градиентного нагревателя

Схема нагрева (см. рис. I)	$T_{max}, ^\circ C$	$\lambda_{max}$	Прочность кгс/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %
а	360	7,8	36,7	26,5
б	370	9,5	43,8	17,6
в	380	12,6	49,5	13,2

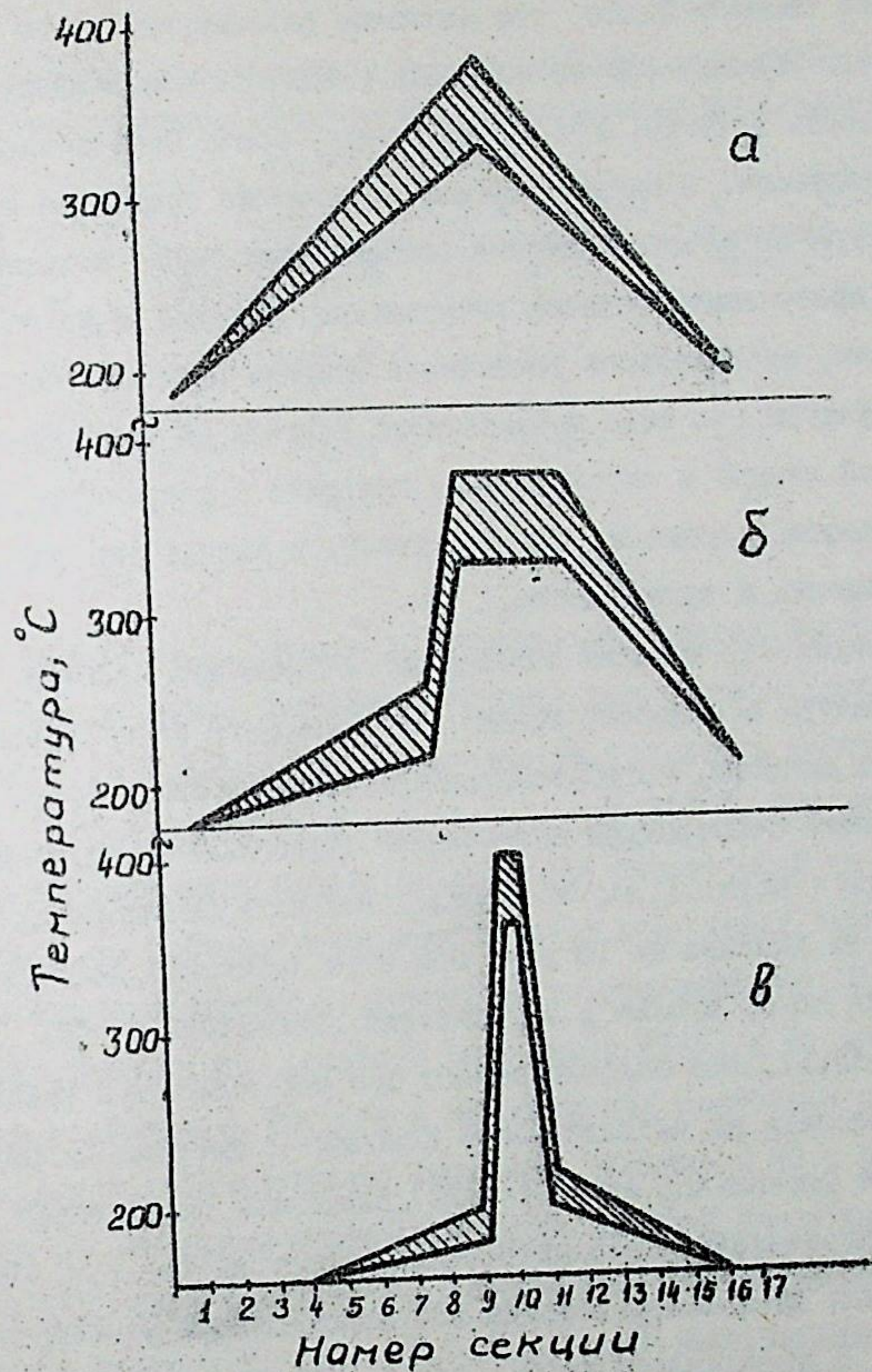


Рис. I. Характер распределения температур по длине градиентного нагревателя. Заштрихованная область — исследованный диапазон температур.

Из таблицы видно, что наиболее равномерный режим нагрева волокна (а) не позволил увеличить максимальную кратность вытяжки. Это, по-видимому, может быть объяснено следующим. С одной стороны, уменьшение градиента температуры по сечению волокна способствует более равномерному протеканию процесса вытягивания. Однако, с другой стороны, значительное увеличение времени действия высокой температуры (за счет постепенного нагрева на нагревателе большой длины) и силового поля приводит к сокращению долговечности волокна и, как следствие, к уменьшению его способности к вытягиванию.

Сокращение времени пребывания волокна при высокой температуре и создание градиента температур на начальных стадиях нагрева, когда температура нагревателя существенно ниже температуры интенсивной термической деструкции полимера (см. рис. 1, в), позволило увеличить максимальную кратность вытяжки до 13 раз. При этом прочность волокна возрасла до 50 кгс/мм<sup>2</sup>, а удлинение понизилось до 12% (см. табл. 1). Еще больший эффект был достигнут при вытягивании волокна на металлической пластине с местным нагревом в центре (локальном нагревателе). Изменение температуры по длине нагревателя аналогично приведенному на рис. 1, в. При этом время пребывания волокна при максимальной температуре ( $T_{max}$ ) уменьшилось до 0,1 сек.

Результаты опытов с применением локального нагревателя приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия вытягивания и физико-механические свойства волокна, вытянутого с применением локального нагревателя

№/п	$T_{max}$ , °C	$\lambda_{max}$	Прочность, кгс/мм <sup>2</sup>	Удлинение, %	Толщина, текс
1	370	10,3	47,0	16,1	10,3
2	375	16,8	55,7	8,3	6,4
3	380	21,7	58,8	6,6	4,9
4	385	13,4	51,2	11,9	7,8

Применение локального нагревателя, позволившего сократить время пребывания волокна при высокой температуре до 0,1 сек, дало возможность увеличить температуру, соответствующую  $\lambda_{max}$ , до 380°C. Это превращает температуру начала интенсивной термической деструкции ПТФЭ. Однако, поскольку процесс деструкции полимера протекает с конечной скоростью, то, по-видимому, 0,1 сек недостаточно для заметной деструкции ПТФЭ, в то время как подвижность сегментов макромолекул несколько увеличивается, что позволяет растянуть волокно в 20 и более раз (в отдельных опытах кратность вытяжки достигала 24-25). Следовательно сокращение времени нагревания волокна позволяет, увеличив температуру вытягивания, существенно повысить величину  $\lambda_{max}$ .

Центральная научная  
Библиотека  
Академии наук Виргизской ССР

Таким образом, экспериментальные данные, полученные при исследовании процесса вытягивания волокна полифен, показали, что определяющее влияние на величину  $\lambda_{max}$  и физико-механические свойства волокна оказывают температура вытягивания и время пребывания волокна в силовом поле при этой температуре.

4. Влияние процесса вытягивания на структуру и свойства волокна полифен

Изучение структуры волокна полифен, подвергнутого вытягиванию, проводили рентгенографическим, оптическим и акустическим методами. Результаты рентгенографических исследований (см. табл. 3) показали, что на начальных стадиях вытягивания резко уменьшается поперечный размер ( $l$ ) кристаллитов ПДФЭ и происходит их ориентация вдоль оси волокна (в качестве меры ориентации кристаллических областей пользовались величиной  $\varphi_{1/2}$  половина азимутального угла распределения интенсивности рефлекса /100/). При  $\lambda > 6$  ориентация кристаллитов в основном заканчивается и угол разориентации достигает  $3,6-4^{\circ}$ , что типично для высокоориентированных волокон из кристаллизующихся полимеров. При вытягивании волокна полифен происходит также увеличение двойного лучепреломления ( $\Delta n$ ) и акустического показателя ( $\alpha_{ак}$ ) молекулярной ориентации (см. табл. 3). Причем оба эти показателя обнаруживают хорошую корреляцию.

Таблица 3

Изменение структуры и механических свойств волокна полифен при вытягивании

$\lambda$	$l, \text{ \AA}$	$\varphi_{1/2}, \text{ град}$	$\Delta n$	$\alpha_{ак}$	Прочность, кгс/мм	Удлинение, %
1,0	1000	19,3	0,028	0,77	-	-
1,7	800	10,6	0,029	0,83	-	-
2,5	670	7,2	0,033	0,89	-	-
3,5	680	6,5	0,037	0,95	19,2	48,4
4,5	670	5,1	0,041	0,96	23,5	31,6
6,6	650	4,0	0,044	0,98	34,3	25,1
8,2	650	3,8	0,045	0,99	40,8	21,3
9,4	-	3,6	-	-	43,6	18,6
11,2	-	-	0,046	0,99	48,1	15,2
14,1	-	-	0,046	0,99	51,7	11,9
17,0	-	-	-	-	54,9	8,7
21,7	-	-	-	-	58,8	7,1

Примечание. Прочность и удлинение волокна, вытянутого меньше, чем в 3,5 раза, не могут быть определены, т.к. в процессе испытания волокно подвергается дополнительному вытягиванию.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при вытягивании волокна полифен происходят глубокие изменения в его структуре. Это подтверждает сделанный ранее вывод о поведении волокна полифен в процессе ориентационного вытягивания как сплошного тела.

Изучение пористой структуры вытянутого волокна показало, что при вытягивании суммарный объем пор в волокне уменьшается от 0,05 см<sup>3</sup>/г до 0,01 см<sup>3</sup>/г. Происходит также понижение чувствительности волокна к масштабному эффекту прочности, свидетельствующее об уменьшении дефектности волокна. Это, по-видимому, может быть объяснено следующим. Ранее было показано, что вытягивание волокна полифен, сопровождающееся значительным упрочнением волокна, проводится при температуре выше температуры плавления кристаллитов ПТФЭ, т.е. в условиях эффективного протекания аутогезионных процессов спекания частиц полимера. Принимая во внимание одновременное поперечное сжатие волокна, вызванное действием растягивающего силового поля, можно предположить, что в процессе ориентационной вытяжки волокна полифен происходит увеличение поверхности контакта частиц ПТФЭ и их дополнительное спекание, приводящее в конечном счете к увеличению сплошности волокна. По-видимому, увеличение сплошности волокна полифен в процессе термического вытягивания позволяет обеспечить высокую степень ориентационного упрочнения волокна полифен.

Поскольку одним из основных отличительных свойств волокна полифен является его высокая термостойкость (при температуре 270°C волокно сохраняет около 40% прочности), естественно, что в комплексе эксплуатационных свойств волокна одним из важнейших является его способность

сохранять свою длину в условиях повышенных температур, т.е. малая величина усадки.

Изучение влияния кратности термического вытягивания на способность волокна полифен к усадке при повышенных температурах показало, что увеличение кратности вытяжки (при температуре вытягивания выше T<sub>пл</sub> кристаллитов ПТФЭ) приводит к значительному уменьшению его усадки (см. табл. 4).

Таблица 4

Зависимость усадки волокна полифен от кратности вытяжки

Кратность вытяжки	3,5	6,6	11,2	21,7
Усадка при T=270°C	21,6	10,7	7,5	4,3

Следовательно термическое вытягивание волокна полифен наряду с эффективным упрочнением волокна понижает его способность к усадке при повышенных температурах.

Необходимо также отметить, что термическое вытягивание является способом получения тонкой нити полифен (толщиной 13,3 текс и ниже), т.к. получение такой нити в процессе формования из дисперсии ПТФЭ в настоящее время встречает ряд существенных технологических затруднений.

Проведенные исследования показали, что термическое вытягивание волокна полифен несмотря на морфологические особенности волокна, обусловленные коллоидным методом формования, является эффективным способом его

упрочнения, позволяющим получить волокно полифен, не уступающее по физико-механическим свойствам волокнам, сформованным из растворов и расплавов полимеров (см. табл.5).

Таблица 5

Сравнительные данные о физико-механических свойствах волокон, полученных различными способами

Название волокна	Проч- ность при 20°C, кгс/мм <sup>2</sup>	Удлине- ние при 20°C, %	Проч- ность при -196°C, кгс/мм <sup>2</sup>	Модуль (акустиче- ский), кгс/мм <sup>2</sup>
Винол	32,0-93,6	10-30	570	4500
Нитрон	52,7-70,0	10-17		1450
Полифогмаль- дегидное	50,0-80,0	14-20	410	-
Вязкозное	22,8-60,8	12-23	-	2200
Капрон	46 7-85,5	15-41	230	760
Полифен	30,0-55,0	10-20	210	3500

Разработанный на основании проведенных исследований технологический режим процесса вытягивания волокна полифен позволил на экспериментальном вытяжном стенде и реконструированной производственной крутильно-вытяжной машине (марки KB-150И) получить волокно полифен с прочностью 40-55 кгс/мм<sup>2</sup> при удлинении 9-18%.

Внедрение результатов исследования на экспериментальном заводе БНИИВа привели к увеличению средней прочности выпускаемого волокна полифен с 17-19 кгс/мм<sup>2</sup> до 31-35 кгс/мм<sup>2</sup>.

Данные, полученные в настоящей работе, были положены в основу технологического задания на проектирование специализированной машины для вытягивания волокна полифен.

## В В О Д И

1. Исследовался процесс ориентационного упрочнения политетрафторэтиленового волокна полифен. Показано, что специфика морфологии волокна, обусловленная коллоидным способом формования, не снижает эффективность процесса ориентационного упрочнения, обеспечивая степень упрочнения, характерную для волокон, формируемых из растворов и расплавов кристаллизующихся полимеров.

2. Изучены основные особенности морфологии волокна полифен. Показано, что волокно представляет собой пористую систему, образованную спекшимися частицами ПТФЭ. Высказано и обосновано предположение о капиллярно-пористом характере макроструктуры волокна.

3. На основании изучения деформационных кривых показано, что в процессе спекания волокна полифен между контактирующими частицами ПТФЭ образуется прочная аутогезионная связь, обеспечивающая возможность эффективного ориентационного вытягивания волокна.

4. Показано, что прочность и разрывное удлинение волокна полифен однозначно определяются кратностью вытяжки волокна. Максимальная прочность достигается при максимальной кратности вытяжки, значение которой зависит от условий вытягивания.

5. Установлено, что величина максимальной кратности вытяжки волокна полифен определяется температурой

вытягивания и временем пребывания волокна в температурно-силовом поле. Наиболее эффективно процесс вытягивания протекает при температурах выше температуры плавления кристаллитов ПТФЭ, в области температур начала интенсивной термической деструкции полимера, при времени воздействия температурно-силового поля, не превышающем 0,1-0,3 сек.

6. Изучены одно- и двухступенчатая схемы вытягивания волокна полифен. Показано, что общая максимальная кратность вытяжки не зависит от схемы вытягивания. Более технологичной является одноступенчатая схема вытягивания.

7. Установлено, что скорость вытягивания волокна полифен оказывает влияние на величину максимальной кратности вытяжки волокна при температурах вытягивания ниже температуры плавления кристаллитов ПТФЭ. При температурах вытягивания выше  $327^{\circ}\text{C}$  (температура плавления кристаллитов ПТФЭ), максимальная кратность вытяжки не зависит от скоростного режима вытягивания.

8. Изучены изменения структуры волокна полифен, обусловленные процессом вытягивания. Показано, что значительное упрочнение волокна связано с ориентацией структурных элементов, аналогично ориентационному упрочнению других волокон, получаемых формованием из растворов и расплавов кристаллизующихся полимеров.

9. Установлено, что наряду с увеличением степени ориентации структурных элементов, термическое вытягивание волокна полифен значительно уменьшает его пористость. Выказано предположение, что этим обусловлена высокая эффективность упрочнения волокна при термическом вытягивании.

10. Разработан технологический режим вытягивания волокна полифен, обеспечивающий получение волокна с прочностью 40-55 кгс/мм<sup>2</sup> при удлинении 9-18%.

11. Результаты настоящего исследования внедрены на экспериментальном заводе ВНИИВа, что позволило наладить выпуск волокна полифен со средними показателями механических свойств, соответствующими уровню передовых зарубежных фирм.

12. На основании проведенного исследования выдано технологическое задание на проектирование специализированной машины для вытягивания волокна полифен.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. З.Н.Мотельс, М.Б.Сигал, М.П.Носов, Тезисы докладов на научно-технической конференции по итогам исследовательских работ ВНИИВа и филиалов, Мытищи, 1970, стр.61.
2. З.Н.Мотельс, М.Б.Сигал, В.Я.Варшавский, М.П.Носов, Хим.волокна, № 1, 53 (1971).
3. З.Н.Мотельс, М.Б.Сигал, М.П.Носов, В.Г.Райкин, Хим.волокна, № 2, 74 (1971).
4. З.Н.Мотельс, М.Б.Сигал, М.П.Носов, А.Ш.Гойхман, Л.И.Слупкер, И.Р.Бренер, Хим.волокна, № 6, 60 (1971).
5. З.Н.Мотельс, М.П.Носов, М.Б.Сигал, Высокомол.соед., 14Б, № 1, 21(1972).
6. З.Н.Мотельс, М.Б.Сигал, М.П.Носов, Тезисы докладов на научно-технической конференции по итогам исследовательских работ ВНИИВа и филиалов, Мытищи, 1971, стр.50.

Основные результаты исследований доложены на научно-технических конференциях по итогам исследовательских работ ВНИИВа и филиалов за 1967-1969г.г. и 1970-1971г.г.

Л-59005  
Зак.3. Тир.150. 4-1-72г.

Ротапринт ВНИИВа