

TERMIČNA ANALIZA SPONTANO KODRANIH POLIPROPILENSKIH VLAKEN

THERMAL ANALYSES OF SELF-CRIMPED POLYPROPYLENE FIBERS

Andrej Demšar, Franci Sluga

Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, Snežniška 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
andrej.demsar@ntftex.uni-lj.si

Prejem rokopisa - received: 2001-02-06; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-07-16

V prispevku so podani rezultati DSC (diferenčne dinamične kalorimetrije) analize v predilnem jašku asimetrično ohlajanih PP vlaken. Raziskan je bil vpliv temperature oblikovanja ter asimetričnega ohlajanja na temperaturo tališča, stopnjo kristaliničnosti ter obliko talilnega vrha izdelanih filamentnih prej. Raziskava je pokazala, da imajo najvišjo temperaturo tališča filamentne preje, izdelane pri temperaturah oblikovanja od 220 do 260 °C, ter da se stopnja kristaliničnosti izdelanih filamentnih prej z višanjem temperature oblikovanja znižuje. Na podlagi rezultatov DSC analize lahko sklepamo, da se v postopku intenzivnega asimetričnega ohlajanja filamentnih prej v predilnem jašku oblikujejo filamentne preje z bilateralno strukturo. Različni nadmolekularni strukturi se vzdolž asimetrično ohlajanih filamentnih prej nahajata v konfiguraciji "stran ob stran".

Ključne besede: polipropilen, predenje iz taline, kodranje, spontano kodranje, teksturiranje, DSC analiza, tališče

This paper presents DSC (Differential Scanning Calorimetry) analyses of asymmetrically quenched PP filament yarns. The influence of the spinning temperature and the asymmetrical cooling on the melting temperature, the crystallinity and the shape of the melting curve was investigated. The research showed that the highest melting temperatures are detected at the filament yarns spun from 220 to 260 °C, and that the crystallinity is reduced at higher spinning temperature. The DSC analyses also confirmed the prediction that with the asymmetrical cooling of the filament yarns in the spin shaft filament yarns with a bilateral supermolecular structure are formed. This means that the crimped polypropylene yarns consist of two different supermolecular structures, which are arranged in side-by-side order along the yarn.

Key words: polypropylene, melt spinning, crimping, selfcrimping, texturing, DSC analyses, melting,

1 UVOD

Sintetična vlakna so po definiciji ravna, brez kakršnih koli površinskih značilnosti ali prostorske konformacije. Nasprotno pa je za naravna vlakna značilno, da niso povsem ravna in gladka ter da zavzemajo v prostoru bolj ali manj izraženo prostorsko konformacijo. Tudi zato so naravna vlakna ter izdelki iz njih bolj voluminozni. Pojav kodrov pri naravnih vlaknih je posledica njihove značilne nadmolekularne ureditve. Tako je kodranje volnenih vlaken posledica njihove bilateralne strukture, kjer sta orto in para korteks asimetrično porazdeljena vzdolž vlakna. Ker se orto in para korteks, kot strukturna elementa volnenih vlaken, razlikujeta po strukturi in lastnostih (krčenje - para korteks se krči manj kot orto korteks) in sta v volnenem vlaknu razporejena v konfiguraciji "stran ob stran", se volnena vlakna spiralno skodrajajo. Volnena vlakna so naravna bikomponentna vlakna.

Da bi izdelali sintetična vlakna čim bolj podobna naravnim, jim je bilo treba dati neko stopnjo voluminoznosti. Postopek, pri katerem se sintetičnim vlaknom podeli višja stopnja voluminoznosti imenujemo teksturiranje. Večina teksturiranih postopkov je termomehanskih, njihova značilnost pa je mehanska deformacija ravnega filameta v skodrano obliko (nastanejo dvo oziroma tridimenzionalni kodri), čemur sledi toplotna obdelava prostorsko deformirane niti.

Kot alternativa tradicionalnim termomehanskim metodam kodranja in teksturiranja tekstilnih vlaken so bile razvite metode za proizvodnjo skodranih vlaken, katerih vijačna prostorska konformacija ni posledica termomehanskih postopkov, temveč je posledica notranje strukture vlaken, podobno kot pri volni. Skupno tem metodam je, da so tako izdelana vlakna sestavljena iz dveh komponent, ki imata različno nadmolekularno oziroma kemijsko strukturo ter s tem različne mehanske lastnosti (krčenje) in ki sta v vlaknu razporejeni v konfiguraciji "stran ob stran". Vlakno, v katerem se komponenti različno krčita oziroma imata različne mehanske lastnosti, se bo po razteznem preoblikovanju ali termični poobdelavi spontano skodralo.

Poznamo dve skupini postopkov za izdelavo vlaken s sposobnostjo spontanega kodranja. V prvi so postopki, kjer združimo dve kemijsko različni komponenti v stran ob stran konfiguraciji (bikomponentna vlakna). V drugi pa so postopki kjer, dosežemo spontano kodranje pri, po kemični strukturi homogenih vlaknih, brez kakršne koli dodatne strojne opreme, le s spreminjanjem pogojev oblikovanja.

Znano je, da se lahko PP (polipropilenska) vlakna, če so oblikovana pri določenih pogojih, po fazi razteznega preoblikovanja spontano skodrajajo. Značilnost tako nastalih kodrov je, da so le ti tridimenzionalni in še najbolj spominjajo na vijačnico. Veliko postopkov za izdelavo PP vlaken z bilateralno strukturo ter s tem

spodobnostjo spontanega skodranja je poznanih¹⁻⁸. Eden od postopkov je tudi asimetrično ohlajanje taline v predilnem jašku⁶⁻⁸.

V prispevku je predstavljena DSC (diferenčna dinamična kalorimetrija termična analiza asimetrično ohlajanih PP filamentnih prej, izdelanih pri različnih temperaturah oblikovanja ter različnih načinih ohlajanja filamentne preje v predilnem jašku⁶⁻⁸.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Iz sekancev komercialnega homopolimera Hostalen PPN 1060 F z nizkim indeksom talilnega tečenja (MFI = 2g/10 min) je bila izdelana monofilamentna PP preja. Oblikovanje je potekalo na laboratorijski predilno raztezalni napravi. Staljeni polimer je bil ekstrudiran skozi predilno šobo z eno luknjico, katere premer je bil 2 mm, nato je strjujoča se filamentna nit potovala skozi vertikalni predilni jašek preko vodilca za nanos

Preglednica 1: Oznaka vzorcev: oblikovani vzorci so označeni glede na temperaturo oblikovanja (prva oznaka) ter način ohlajanja (druga oznaka), kjer pomeni A - brez ohlajanja, B - nekontaktno in C - kontaktno hlajenje v predilnem jašku

Table 1: Designation of samples: the as-spun samples are designated according to the applied spinning temperature (first designation) and the mode of cooling (second designation) where A means - no cooling, B noncontact and C - contact cooling in the spinning shaft

nehlajeni	180-A	200-A	220-A	240-A	260-A	280-A
hlajeni - v zračnem toku	180-B	200-B	220-B	240-B	260-B	280-B
hlajeni - kontaktno	180-C	200-C	220-C	240-C	260-C	280-C

Preglednica 2: Pogoji oblikovanja

Table 2: Spinning conditions

VZORCI	180-A	200-A	220-A	240-A	260-A	280-A
	180-B	200-B	220-B	240-B	260-B	280-B
	180-C	200-C	220-C	240-C	260-C	280-C
polimer	Polipropilen Hostalen PPN 1060F (Hoechst)					
MFI (230 °C/2,16 kg) (g/10min)	2					
premer luknjice šobe (mm)	2					
Temp. ekstruderja cona 1 (°C)	180	200	220	240	260	280
cona 2 (°C)	180	200	220	240	260	280
cona 3 (°C)	180	200	220	240	260	280
Temp. predilne črpalke (°C)	180	200	220	240	260	280
Temp. - šobni paket cona 1 (°C)	180	200	220	240	260	280
cona 2 (°C)	180	200	220	240	260	280
Navijalna hitrost (m/min)	129	129	129	129	129	129

Preglednica 3: Število kodrov na 10 centimetrov, razvitih po razteznem preoblikovanju vzorcev z različnimi razteznimi razmerji

Table 3: The number of crimps/10 cm formed after drawing of the samples at different draw ratios

vzorci	število kodrov/10 cm, razvitih pri različnih razteznih razmerjih						
	raztezno razmerje - λ						
	2	3	4	5	6	7	8
180-A	3,1	14,5	18,3	11	pretrg	pretrg	pretrg
200-A	2,7	2,4	3,6	2,2	pretrg	pretrg	pretrg
220-A	2,4	3	2	0	0	pretrg	pretrg
240-A	1,6	2	2	0	0	pretrg	pretrg
260-A	1,4	2,6	2,3	2,3	3,7	2,8	3
280-A	0	1,3	1,2	1	1	3	7,8
180-B	6,1	11,3	6,3	pretrg	pretrg	pretrg	pretrg
200-B	19,3	31,4	20,5	pretrg	pretrg	pretrg	pretrg
220-B	17,1	26,1	16,4	12,8	pretrg	pretrg	pretrg
240-B	10,1	11,0	8,9	7,6	pretrg	pretrg	pretrg
260-B	1,5	2,3	6,6	11,4	11,3	12,5	12,0
280-B	1,0	2,3	2,7	2,7	1,1	10,8	19,5
180-C	4,8	11,4	7,3	pretrg	pretrg	pretrg	pretrg
200-C	17,0	30,4	21,6	pretrg	pretrg	pretrg	pretrg
220-C	18,3	29,6	18,3	12,7	pretrg	pretrg	pretrg
240-C	5,0	6,0	6,7	7,5	3,0	pretrg	pretrg
260-C	1,0	1,3	5,0	10,5	9,9	8,8	pretrg
280-C	1,0	1,3	1,8	1,5	3,4	9,8	15,6

preparacije na navijalno napravo. Izdelane so bile tri skupine vzorcev, vsaka z različnim načinom ohlajanja strjujoče se monofilamentne niti v predilnem jašku. Prva skupina vzorcev (A) ni bila ohlajana v predilnem jašku. Temperatura v predilnem jašku je bila 24 °C. Druga skupina vzorcev (B) je bila hlajena le z bočnim vpihovanjem ohlajenega zraka s temperaturo 4 °C (asimetrično nekontaktno). Tretja skupina vzorcev (C) je bila hlajena z bočnim vpihovanjem ohlajenega zraka ter z enostranskim preходом filamentne niti preko ohlajenega kovinskega valja (asimetrično kontaktno in nekontaktno). Znotraj vsake skupine vzorcev je bilo izdelanih šest vzorcev pri različnih temperaturah oblikovanja (taline), 180, 200, 220, 240, 260 in 280 °C.

Oznake vzorcev so podane v **preglednici 1**, pogoji oblikovanja pa v **preglednici 2**.

Nekatere lastnosti izdelanih filamentnih prej (tekstilno mehanske, gostota, število nastalih kodrov po razteznem preoblikovanju, lezenje materiala itd.) so bile že analizirane ter podane v literaturi ^{7,8}. V preglednici 3 je podano število nastalih kodrov po razteznem preoblikovanju filamentne preje.

Termične lastnosti izdelanih filamentnih prej so bile analizirane z diferenčno dinamično kalorimetrijo na Perkin Elmerjevem diferenčnem dinamičnem kalorimetru serije 7. Talilna endoterma vzorcev je bila posneta ob segrevanju vzorcev s hitrostjo 5 °C/min do temperature 180 °C. Iz talilne endoterme sta bili odčitani temperatura tališča in talilna entalpija vzorcev. Iz talilne entalpije vzorcev je bila po enačbi (1) izračunana stopnja njihove kristaliničnosti ($x_{k,DSC}$). Rezultati DSC analize so podani na slikah od 1 do 4.

$$x_{k,DSC} = \frac{\Delta H_{vz}}{\Delta H_k} \quad (1)$$

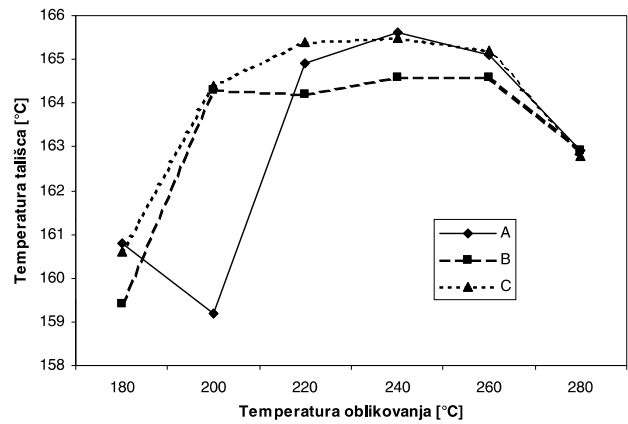
$x_{k,DSC}$... stopnja kristaliničnosti izračunana iz talilne entalpije

ΔH_{vz} ... talilna entalpija vzorca (J/g)

ΔH_k ... Talilna entalpija popolnoma kristalinega materiala (za PP je 209 J/g)

3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Na podlagi predhodnih raziskav ^{7,8} je bilo ugotovljeno, da se pri danih pogojih predilnega oblikovanja (premer luknjice šobe, asimetrično ohlajanje) razvije največje število kodrov pri temperaturah oblikovanja od 200 do 220 °C ter pri razteznem razmerju $\lambda = 3$ naknadnega razteznega preoblikovanja filamentnih prej (**preglednica 3**). Ugotovljeno je bilo tudi, da je nastanek kodrov posledica bilateralne strukture izdelane filamentne preje, v kateri se dve različni nadmolekularni strukturi nahajata v "stran ob stran" konfiguraciji vzdolž filameta. Znano je, da se močnejše oz. intenzivnejše ohlajana stran pri kasnejših predelavah bolj krči in se zato po nastanku kodrov nahaja na notranji strani kodra

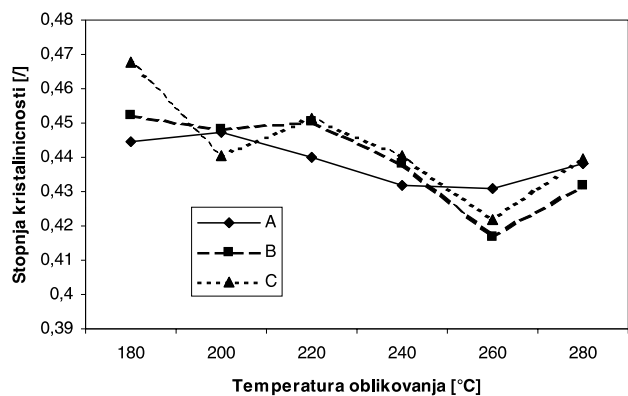


Slika 1: Temperatura tališča v odvisnosti od temperature oblikovanja ter načina ohlajanja

Figure 1: The melting temperature in dependence of the spinning temperature and the mode of cooling

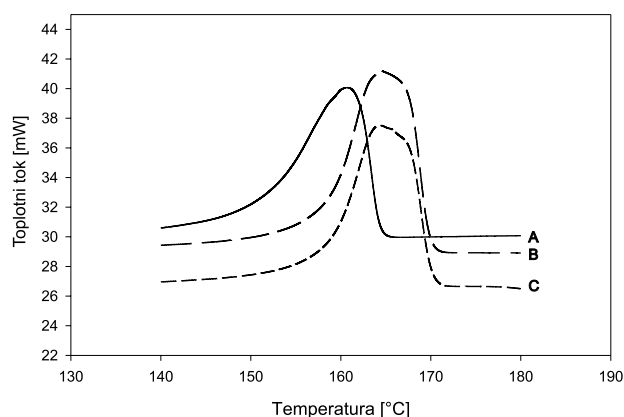
ter da je to posledica višje kristaliničnosti intenzivneje ohlajane strani ⁶.

Na **sliki 1** je prikazana odvisnost temperature tališča od temperature oblikovanja ter načina ohlajanja filamentnih prej. S **slike 1** je razvidno, da imajo pri vseh treh skupinah vzorcev, izdelanih z različnim načinom hlajenja v predilnem jašku, najvišjo temperaturo tališča vzorci, izdelani pri temperaturah oblikovanja od 220 do 260 °C. Če med seboj primerjamo vzorce, ki so bili izpostavljeni različnemu režimu ohlajanja, lahko ugotovimo, da imajo vzorci, ki so bili v predilnem jašku ohlajani z bočnim vpihovanjem hladnega zraka, nižjo temperaturo tališča od vzorcev, ki niso bili ohlajani oziroma so bili ohlajani kontaktno. Izjema je v predilnem jašku neohlajan, vzorec 200-A, ki ima najnižje tališče. Ker nam tališče nekega polimera (vlakna) govori o taljenju kristalinih tvorb z najvišjo stopnjo urejenosti, lahko iz rezultatov sklepamo, da nastaja najpopolnejša nadmolekularna ureditev v filamentnih prejah (izdelanih iz uporabljenega polimera) pri temperaturah oblikovanja med 220 in 260 °C.



Slika 2: Stopnja kristaliničnosti v odvisnosti od temperature oblikovanja ter načina ohlajanja

Figure 2: The degree of crystallinity in dependence of the spinning temperature and the mode of cooling

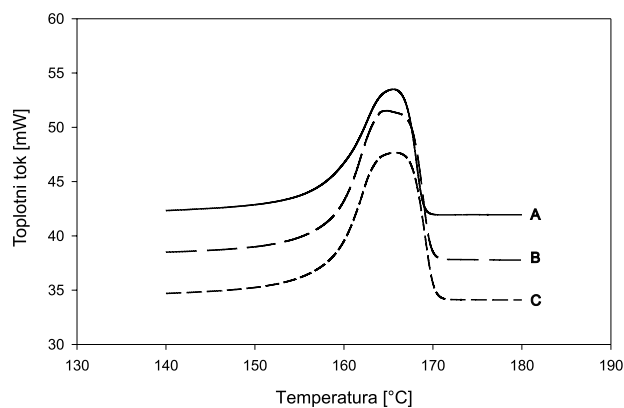


Slika 3: Talilni termogrami različno ohlajanih vzorcev, izdelanih pri temperaturi oblikovanja 200 °C

Figure 3: Melting thermograms of differently cooled samples produced at a spinning temperature of 200 °C

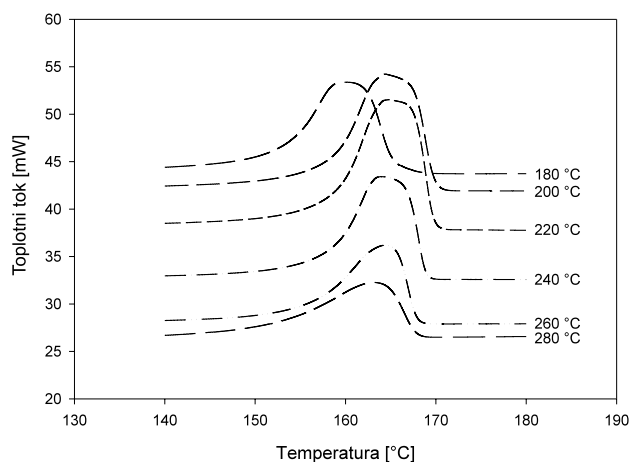
Na **sliki 2** je prikazana stopnja kristaliničnosti vzorcev, izračunana iz talilne entalpije vzorcev po enačbi (1), v odvisnosti od temperature oblikovanja ter načina ohlajanja. S **sliki 2** je razvidno, da se pri vseh treh skupinah vzorcev kaže zniževanje stopnje kristaliničnosti z višanjem temperature oblikovanja. Najbolj je to očitno pri vzorcih, ki so bili v predilnem jašku ohlajani, manj očitno pa je zniževanje stopnje kristaliničnosti z višanjem temperature oblikovanja pri vzorcih, ki v predilnem jašku niso bili ohlajani. Na podlagi rezultatov lahko sklepamo, da je zniževanje stopnje kristaliničnosti z zniževanjem temperature oblikovanja posledica večje urejenosti makromolekul v talini pri nižjih temperaturah oblikovanja ter s tem hitrejša kristalizacije v predilnem jašku pri pređenju ⁹.

Z asimetričnim ohlajanjem filamentov v predilnem jašku smo hoteli doseči, da se vzdolž filameta v konfiguraciji "stran ob stran" oblikujeta dve različni nadmolekularni strukturi. Zaradi različnih nadmolekularnih struktur vzdolž filamentov bi moral biti talilni vrh na termogramu diferencialne dinamične kalorime-



Slika 4: Talilni termogrami različno ohlajanih vzorcev, izdelanih pri temperaturi oblikovanja 220 °C

Figure 4: Melting thermograms of differently cooled samples produced at a spinning temperature of 220 °C



Slika 5: Talilni termogrami asimetrično ohlajanih vzorcev, izdelanih pri različnih temperaturah oblikovanja

Figure 5: Melting thermograms of asymmetrically cooled samples produced at different spinning temperatures

trije pri asimetrično ohlajanih vzorcih širši v primerjavi s talilnim vrhom vzorcev, ki niso bili asimetrično ohlajani. Na **sliki 3 in 4** so prikazani talilni termogrami različno ohlajanih vzorcev, izdelanih pri temperaturah oblikovanja 200 in 220 °C. S **slik 3 in 4** je razvidno, da so talilni vrhovi asimetrično ohlajanih vzorcev širši. Sklepamo lahko, da je širši talilni vrh posledica različnih nadmolekularnih ureditev v filamentni preji, ki so posledica asimetričnega ohlajanja v predilnem jašku.

Na **sliki 5** so prikazani talilni termogrami vzorcev, izdelanih pri različnih temperaturah oblikovanja ter z asimetričnim ohlajanjem v predilnem jašku. S slike je razvidno, da je najbolj izražena razširitev samega talilnega vrha pri vzorcih, izdelanih pri temperaturah oblikovanja 200 ter 220 °C, torej pri vzorcih, pri katerih je število nastalih kodrov po raztezanju največje.

4 SKLEP

S termično analizo vzorcev z metodo diferencialne dinamične kalorimetrije smo poskušali potrditi tezo, da med oblikovanjem PP filamentnih prej z asimetričnim ohlajanjem le-teh v predilnem jašku nastaja vzdolž filamentov asimetrična nadmolekularna struktura v konfiguraciji stran ob stran. Pričakovali smo, da se bo dvojnost v nadmolekularni strukturi filamentnih prej pokazala v razširjenem talilnem vrhu. Na podlagi poteka talilnih termogramov ter talilnih vrhov lahko potrdimo tezo, ki smo jo na začetku analize postavili, torej, da se je dvojnost nadmolekularne ureditve filamentnih prej pokazala v razširitvi talilnega vrha.

Analiza je tudi pokazala, da imajo najvišje tališče filamentne preje, izdelane pri temperaturah oblikovanja od 220 do 260 °C, kar pomeni, da pri teh temperaturah oblikovanja prihaja do nastajanja najpopolnejših nadmolekularnih struktur.

Izkazalo se je tudi, da se iz talilnih entalpij izračunana stopnja kristaliničnosti filamentnih prej znižuje z zviševanjem temperature oblikovanja. Sklepamo lahko, da je to posledica spomina, ki ga ima talina ter s tem hitrejšega poteka kristalizacije v predilnem jašku pri vzorcih, izdelanih pri nižjih temperaturah oblikovanja.

5 LITERATURA

- ¹ M. Ahmed, Polypropylene Fibres - Science and Technology, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982
- ² R. Jeffries, Bicomponent Fibres, Merow Monographs, Watford, Eng., 1971
- ³ Crimping Polypropylene Fiber During Extrusion, *International Fiber Journal*, 11(1996)3, 57
- ⁴ Extrusion Process for Polypropylene Yarns with Built-in 3D Helical Crimp, *Chemical Fibers International*, 46(1996)2, 110
- ⁵ First Autocrimp system in operation, *Man-made Fiber Year Book*, 1997, 50
- ⁶ T. Matsuo, Polypropylene Fibres Crimped by Asymmetrical Quenching, *Journal of the Textile Machinery Society of Japan*, 23(1977)2, 29-34
- ⁷ Demšar A. and Sluga F., Crimped polypropylene yarns. - *Kovine, zlitine, tehnologije* 33(1999)6, 523-526
- ⁸ Demšar A. and Sluga F., The Curling Phenomenon of Polypropylene yarns. - *International Journal of Polymeric Materials*, 47(2000)4, 559-567
- ⁹ Bukošek V., Zasnova strukture vlaken pri predenju. - XV Strokovni simpozij o novitetah v tekstilni tehnologiji, zbornik predavanj, Ljubljana, 17. in 18. april, 1980, 241-249