

Izdelava polipropilenskih vlaken iz mešanic dveh polimerov različne molekulske mase

Po razvitju laboratorijskega postopka izdelave visokomodulnih polipropilenskih vlaken je bila raziskana tudi možnost oblikovanja vlaken iz mešanice dveh polimerov različne molekulske mase in različne porazdelitve molekulske mas ter pridobivanje visokomodulnih PP vlaken na ta način. Raziskava je pokazala, da dodatek CR-polimera (CR – Controlled Rheology, reološko kontroliran polimer) nižje molekulske mase z ožjo porazdelitvijo molekulske mas k polimeru višje molekulske mase s širšo porazdelitvijo molekulske mas izboljša njegovo predilnost in omogoča izdelavo vlaken z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi. Med visokomodulna vlakna spadajo filamentne preje: ki so oblikovane iz polimerne mešanice s prevladujočim deležem CR-polimera, izdelane so s hitro ohladitvijo ekstrudata pri majhnem razvleku v predilnem jašku, z več stopenjskim kontinuirnim in dodatnim diskontinuirnim raztezanjem do mejnih razteznih razmerij pri nizkih hitrostih in visokih temperaturah; njihovi moduli pa so nad 13 Gpa.

Ključne besede: polipropilen, polimerna mešanica, molekulska masa, predelje iz taline, modul elastičnosti

Manufacturing of Polypropylene Fibres from Binary Polymer Blends of Different Molecular Weights

After the development of a laboratory manufacturing method for producing high-modulus PP fibres, the possibility of manufacturing such fibres from binary polymer blends of different molecular weights was investigated. The research has shown that the addition of a low molecular weight CR-polymer to the polymer with higher molecular weight and broader molecular weight distribution improves its spinnability and enables the manufacturing of fibres with improved mechanical properties. Filament yarns spun from blends with a prevailing component of a low molecular weight CR-polymer, produced by rapid cooling of the extrudate and at low draw-down ratios in the spinning line, with three-stage continuous drawing and additional discontinuous drawing to the limiting draw ratios at low speeds and high temperatures, belong with moduli of 13 GPa to high-modulus fibres.

Keywords: polypropylene, polymer blend, molecular weight, melt spinning, elastic modulus

UDK 677.494.742.3 : 678-13

1.0 UVOD

Že vrsto let je cilj mnogih raziskav izboljšanje mehanskih lastnosti vlaken iz vlaknotvornih polimerov, med njimi tudi polipropilenskih (PP) vlaken. Sposobnost oblikovanja polimera v vlakna in končne mehanske ter druge fizikalne lastnosti vlaken so odvisne tudi od srednje

molekulske mase in od porazdelitve molekulske mas, to je od polidisperznosti polimera. Znano je, da višja molekulska masa zagotavlja boljše mehanske lastnosti vlaken, vendar pa je predilnost teh polimerov slaba. Na podlagi večih raziskav so ugotovili, da se predilnost izboljša z dodatkom drugega polimera, vpliv na mehanske lastnosti pa je odvisen od sestave mešanice. [1, 2, 3]

V okviru nekajletne raziskave na Oddelku za tekstilštvo v Ljubljani, v kateri smo razvili laboratorijski postopek izdelave visokomodulnih PP vlaken, je bila raziskana tudi možnost oblikovanja vlaken iz mešanice dveh polimerov različne molekulske mase in različne porazdelitve molekulske mas in pridobivanje vlaken visokih modulov na tak način. Rezultati te laboratorijske raziskave so dobro izhodišče za izdelavo visokomodulnih polipropilenskih vlaken v industrijskih pogojih.

2.0 VPLIV MOLEKULSKE MASE IN PORAZDELITVE MOLEKULSKIH MAS POLIMERA NA TALILNO OBLIKOVANJE IN RAZTEZNO PREOBLIKOVANJE PP FILAMENTNIH PREJ

Na reološke lastnosti (strižna viskoznost, raztezna viskoznost, relaksacijski čas, strižni modul itd.) PP polimera pri oblikovanju filamentnih prej in s tem na njihove mehanske lastnosti močno vplivata srednja molekulska masa in porazdelitev molekulske mas polimera. Talina PP je močno viskozna tekočina z dolgimi relaksacijskimi časi in izrazitim neneWTonskim obnašanjem. Pri idealnih tekočinah v skladu z Newtonovim zakonom (strižna napetost je premosorazmerna z viskoznostjo; sorazmernostni faktor je gradient hitrosti) strižna napetost pri tečenju premosorazmerno narašča s strižno hitrostjo (hitrostjo deformacije). Pri polimernih tekočinah ta sorazmernost obstaja le še v področju zelo nizkih strižnih napetosti (ali strižnih hitrosti). Krivulja strižna napetost / strižna hitrost ni več linear, temveč različnih oblik. Z naraščajočo molekulske maso se povečuje odklon od newtonskega obnašanja, čim višja je utežna molekulska masa polimera, tem večji je ta odmak. Nad kritično molekulske maso, ki je v primeru PP okrog 5000, viskoznost narašča premosorazmerno z \bar{M}_w [3, 6]. Na viskoznost taline PP vpliva tudi porazdelitev molekulske mas polimera. Polimeri s širšo porazdelitvijo molekulske mas imajo bolj izraženo neneWTonsko obnašanje kot polimeri z ožjo porazdelitvijo molekulske mas. Zaradi prisotnih dolgih molekul z višjo utežno molekulske maso tudi viskoznost hitreje narašča pri polimeru s široko porazdelitvijo molekulske mas.

Posebnost taline PP je tudi njena velika elastičnost. Odvisna je od molekulske mase polimera. Z naraščanjem molekulske mase polimera [4] in z razširtvijo porazdelitve molekulske mas [5] se spekter relaksacijskih časov širi in doseže tudi vrednosti okoli ene sekunde. Posledica velike elastičnosti taline je dolg viskoelastični spomin in velike notranje napetosti taline pri oblikovanju filamentne preje, ki vodijo do intenzivne tvorbe balončka, to je razširitev curka po izstopu iz šobe, periodičnega nihanja debeline strjujočih se filamentov in zloma taline.

Stabilnost procesa oblikovanja PP filamentnih prej je določena z viskoelastičnim obnašanjem taline polimera pod vplivom natezne napetosti v predilnem jašku.

Curek je sedaj izpostavljen natezni sili, ki povzroča njegovo razvlečenje. Tu se prične razvijati molekulska orientacija, nit se prične strjevati, nastajajo faze – kristalina, amorfna in tvori se morfološka struktura. Natezna napetost, ki se na poti od kanala šobe do navjalne naprave spreminja od majhne do maksimalne vrednosti, je funkcija viskoznosti ekstrudirane polimerne tekočine. Odvisna je od celotne zgodovine deformiranja (deformacije iz relativno davne preteklosti, kot so pogoji strižnega tečenja v ekstruderju in šobi) in hitrosti razvlečenja strjujočega se predilnega curka.

Minoshima s sodelavci [6] je raziskal vpliv molekulske mase in porazdelitve molekulske mas PP na natezno viskoznost in ugotovil, da se pri polimerih s široko porazdelitvijo molekulske mas natezna viskoznost znižuje s hitrostjo razvleka v predilnem jašku, pri polimerih z ozko porazdelitvijo molekulske mas pa je vpliv hitrosti razvleka zanemarljiv. Pri prvih se pri razvlečenju strjujočega polimernega curka pojavi vrat, ki je posledica padajoče viskoznosti z naraščajočo hitrostjo razvlečenja. Zaradi povečanja hitrosti razvlečenja v območju vrata lahko nastopi krhki prelom polimernega curka. Ozka porazdelitev molekulske mas pa omogoča zvezen razvlek brez tvorbe vrata in daje enakomernejša vlakna z bolj izenačenimi lastnostmi.

Lastnosti oblikovanih PP filamentnih prej so določene predvsem z natezno napetostjo v predilnem jašku. Lu in Spruiell [7] sta ugotovila, da za vsak PP določene molekulske mase obstaja kritična navjalna hitrost, pod katero orientacija molekul hitro narašča, nad njo pa se le počasi spreminja. Zaključila sta, da je ta hitrost določena predvsem z utežno molekulske maso polimera, od katere je odvisna viskoznost, in ki pogojuje napetost pri oblikovanju vlaken. Miroshima [8], ki je raziskal vpliv porazdelitve molekulske mas PP polimera na orientacijo talilno oblikovanih vlaken, je ugotovil, da je orientacija vlaken večja pri polimerih z ozko porazdelitvijo. Viskoznost polimernega curka pri zmernih in visokih hitrostih razvlečenja je pri teh polimerih višja, kar povzroča večjo napetost strjujočih se vlaken in s tem višjo stopnjo orientacije vlaken.

Molekulska masa in porazdelitev molekulske mas polimera imata ob stopnji taktičnosti in prisotnih primesih v talini velik vpliv na hitrost tvorbe kristalizacijskih jeder, hitrost rasti kristalov ter na stopnjo in mehanizem kristalizacije. Rezultati raziskav [9, 10, 11] o vplivu molekulske mase in porazdelitve molekulske mas PP polimera na hitrost kristalizacije so privedli do naslednjih zaključkov: stopnja kristaliničnosti narašča z nižanjem molekulske mase PP polimera; hitrost tvorbe kristalizacijskih jeder narašča z nižanjem molekulske mase PP polimera in hitrost kristalizacije narašča s širštvijo porazdelitve molekulske mas. Kamide [10] je v nasprotju s pričakovanji in rezultati ostalih raziskovalcev [9, 11] ugotovil, da hitrost kristalizacije narašča z naraščanjem molekulske mase polimera.

Misra s sodelavci [12] je ugotovil, da stopnja kristaliničnosti narašča z navjalno hitrostjo in to predvsem za PP polimere z ozko in srednjo porazdelitvijo molekulske mas, medtem ko PP polimeri s široko porazdelitvijo molekulske mas dosežejo visoko kristaliničnost že pri nizkih hitrostih.

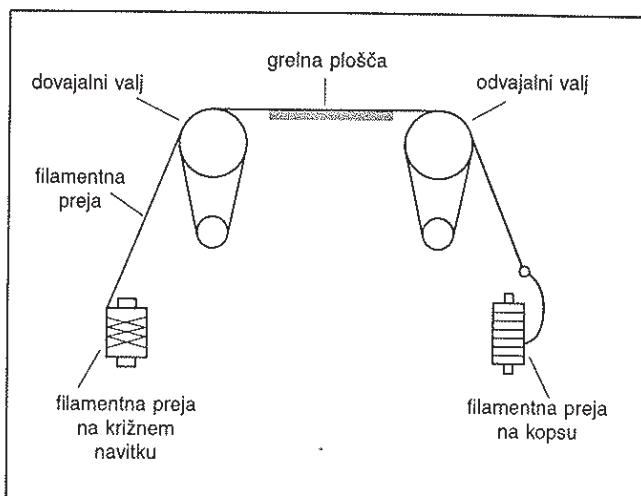
Molekulska masa in porazdelitev molekulske mas polimernih molekul vplivata na razteznost oblikovanih PP filamentnih prej [13, 14]. Razteznost narašča z molekulske maso in doseže maksimum pri viskozimetrični molekulski masi $6,7 - 7,8 \cdot 10^4$, nakar se zmanjšuje. Enoosno raztezanje lahko pri PP filamentnih prejah poteka na dva načina: nevezno, kjer se filamentne preje deformirajo s tvorbo vratu, in zvezno, kjer poteka deformacija brez tvorbe vratu. Način deformiranja je odvisen od pogojev deformiranja in od strukture oblikovanih vlaken. Pri PP polimerih nizkih molekulske mas poteka raztezanje s tvorbo vratu, pri PP polimerih visokih molekulske mas se vlakna omejeno lahko raztezajo tudi brez tvorbe vratu. Z molekulske maso napetost v vlaknih, potrebna za tvorbo vratu, narašča in za doseganje večjih razteznih razmerij je potrebna tudi višja optimalna temperatura raztezanja.

V primerjavi z vplivom molekulske mase, pa porazdelitev molekulske mas ne vpliva bistveno na temperaturno odvisnost raztezanja. Izjema so PP polimeri z ekstremno široko porazdelitvijo molekulske mas. Razteznost teh je pri temperaturah raztezanja pod 80°C večja kot razteznost polimerov z ozko porazdelitvijo molekulske mas. Pri temperaturah nad 80°C je vpliv porazdelitve molekulske mas minimalen. S širanjem porazdelitve molekulske mas narašča delež molekul z manjšo molekulske maso, in ker verjetno te delujejo kot mehčalec, povečajo razteznost polimera pri nizkih temperaturah.

3.0 EKSPERIMENTALNI DEL

PP filamentne preje so bile izdelane po diskontinuirnem postopku, kjer sta združeni fazi talilnega oblikovanja in tristopenjskega raztezanja potekali na labora-

torijski predilno-raztezalni napravi firme Extrusion Systems Ltd. (sl. 1), dodatno raztezanje v sledeči ločeni fazi pa na laboratorijski raztezalni napravi firme Zimmer (sl. 2). Osnovne karakteristike obeh naprav so bile že prej podrobno podane [15, 16].



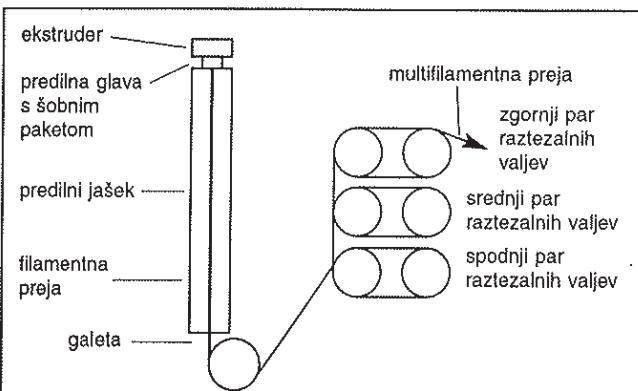
Slika 2: Shema laboratorijske raztezalne naprave podjetja Zimmer

3.1 Opis izhodnih surovin

Za oblikovanje prej je bil uporabljen PP polimer z nizkim talilnim indeksom ($\text{MFR} = 2 \text{ g}/10 \text{ min}$), to je polimer višje molekulske mase in široke porazdelitve molekulske mas, in CR-polimer z višjo vrednostjo MFR ($18 \text{ g}/10 \text{ min}$), to je polimer nižje molekulske mase in ozke porazdelitve molekulske mas. Oba polimera sta bila osnovno termično in svetlobno stabilizirana komercialna homopolimera firme Hoechst AG, Nemčija, z oznakama Hostalen PPN 1060 F in Hostalen PPU 1780 F2. Iz obeh polimerov so bile z ročnim mešanjem sekancev pripravljene mešanice v naslednjih razmerjih: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 in 10/90 utežnih odstotkov polimera višje molekulske mase/CR-polimera nižje molekulske mase.

3.2 Pogoji izdelave PP filamentnih prej

Pri različnih okoliščinah oblikovanja in sledečega tristopenjskega kontinuirnega raztezanja, prilagojenih uporabljenemu izhodnemu polimeru oz. mešanici polimerov, je bilo izdelanih 25 vzorcev. Kontinuirno raztezane filamentne preje so bile v naslednji ločeni fazi pri visokih temperaturah dodatno raztezane do najvišjih možnih, tj. mejnih, razteznih razmerij. Tako je bilo izdelanih 50 dodatno diskontinuirno raztezanih vzorcev. PP filamentne preje so glede na uporabljeni izhodni polimer obravnavane v dveh skupinah, skupini N in skupini U.



Slika 1: Shema laboratorijske predilno-raztezalne naprave podjetja ESL

V skupini N so zajete preje, oblikovane iz polimera višje molekulske mase in šroke porazdelitve molekulske mas (Hostalen PPN 1060F) in iz mešanic polimerov s prevladajočim deležem tega polimera. To so vzorci, ki imajo sledeče oznake: 90N, 80N, 70N, 60N, ko gre za samo kontinuirno raztezane preje, in 90N/130, 80N/130, 70N/130, 60N/130 in 90N/145, 80N/145, 70N/145, 60N/145, ko gre za dodatno diskontinuirno raztezane preje pri dveh temperaturah,

pri 130 °C in pri 145 °C. Pri tem številka v oznaki vzorca pomeni odstotni delež tega polimera v mešanici.

Skupino U sestavljajo vzorci, oblikovani iz polimera nižje molekulske mase z ozko porazdelitvijo molekulske mas (Hostalen PPU 1780F2) in iz mešanic polimerov s prevladajočim deležem tega polimera. Kontinuirno raztezani vzorci iz te skupine imajo sledeče oznake: 90U, 80U, 70U, 60U, 50U, dodatno diskontinuirno raztezani pri temperaturi 130 °C 90U/130,

Preglednica 1: Okoliščine oblikovanja in kontinuirnega raztezanja vzorcev skupine N

Okoliščine izdelave	Enote	Oznaka vzorca			
		90N	80N	70N	60N
Izhodna surovina	utežni %	90/10 N/U	80/20 N/U	70/30 N/U	60/40 N/U
Temperaturni pogoji					
ekstruder: – cona 1	°C	260	245	245	225
– cona 2	°C	265	250	250	230
– cona 3	°C	270	255	255	235
predilna črpalka	°C	275	260	260	240
predilni blok: – cona 1	°C	275	260	260	240
– cona 2	°C	280	265	265	245
Tisk taline					
– ekstruder	MPa	4,8	4,8	4,8	4,8
– predilni blok	MPa	4,3	4,2	4,2	4,1
Masni pretok taline	g/min	15,3	15,3	15,3	15,3
Predilni jašek					
– temperatura zraka	°C	7	7	7	7
Predilna preparacija					
– koncentracija	%	10	10	10	10
– nanos	cm ³ /min	4,2	4,2	4,2	6,7
Hitrosti					
– predilna	m/min	21,7	21,6	21,6	30,1
– galete	m/min	48,9	48,9	48,9	63,6
– spodnjih valjev	m/min	81,3	81,3	81,3	85,0
– srednjih valjev	m/min	348,5	348,5	348,5	363,5
– zgornjih valjev	m/min	405,5	405,5	405,5	457,5
– navijanja	m/min	377,9	376,4	376,2	424,7
Raztezna razmerja					
– predilno razmerje	/	2,3	2,3	2,3	2,1
– λ_{raz1}	/	1,7	1,7	1,7	1,3
– λ_{raz2}	/	4,3	4,3	4,3	4,3
– λ_{raz3}	/	1,2	1,2	1,2	1,3
– $\lambda_{cel,k}$	/	20,2	20,2	20,2	15,3
– $\lambda_{dej,k}$	/	17,2	17,3	17,2	13,6
Temperatura					
– spodnjih valjev	°C	50	50	50	50
– srednjih valjev	°C	50	50	50	50

λ_{raz1} – delno raztezno razmerje med galetom in spodnjim parom valjev

λ_{raz2} – delno raztezno razmerje med spodnjim in srednjim parom valjev

λ_{raz3} – delno raztezno razmerje med srednjim in zgornjim parom valjev

$\lambda_{cel,k}$ – celokupno raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezanju

$\lambda_{dej,k}$ – dejansko raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezanju

80U/130, 70U/130, 60U/130, 50U/130 in pri temperaturi 145 °C 90U/145, 80U/145, 70U/145, 60U/145 in 50U/145.

V preglednicah 1 in 2 so navedene okoliščine izdelave vzorcev, pri katerih so bile procesne spremenljivke izbrane tako, da so bile okoliščine izdelave čim bolj podobne.

Pri izdelavi vzorcev skupine N (pregl. 1) so se odvijalo od izhodnega polimera ali mešanice polimerov

spreminjale: temperatura taline, kar je povzročilo spremembo tlaka taline v predilnem bloku, masni pretok taline in s tem predilna hitrost ter hitrost galete in raztezalnih valjev. Pri izdelavi filamentnih prej skupine U (pregl. 2) iz mešanic polimerov so bile za vse vzorce nastavljene procesne spremenljivke enake, spremenjal se je le tlak taline v predilnem bloku, ki je naraščal z večanjem deleža polimera visoke molekulske mase v polimerni mešanici.

Preglednica 2: Okoliščine oblikovanja in kontinuirnega raztezanja vzorcev skupine U

Okoliščine izdelave	Enote	Oznaka vzorca				
		90U	80U	70U	60U	50U
Izhodna sировина	utežni %	90/10 U/N	80/20 U/N	70/30 U/N	60/40 U/N	50/50 U/N
Temperaturni pogoji						
ekstruder: – cona 1	°C	225	225	225	225	225
– cona 2	°C	230	230	230	230	230
– cona 3	°C	235	235	235	235	235
predilna črpalka	°C	240	240	240	240	240
predilni blok: – cona 1	°C	240	240	240	240	240
– cona 2	°C	245	245	245	245	245
Tlak taline						
– ekstruder	MPa	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
– predilni blok	MPa	4,2	4,6	4,7	5,1	5,5
Masni pretok taline	g/min	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7
Predilni jašek						
– temperatura zraka	°C	7	7	7	7	7
Predilna preparacija						
– koncentracija	%	10	10	10	10	10
– nanos	cm ³ /min	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Hitrosti						
– predilna	m/min	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1
– galete	m/min	63,6	63,6	63,6	63,6	63,6
– spodnjih valjev	m/min	85,0	85,0	85,0	85,0	85,0
– srednjih valjev	m/min	363,5	363,5	363,5	363,5	363,5
– zgornjih valjev	m/min	457,5	457,5	457,5	457,5	457,5
– navijanja	m/min	424,7	424,7	424,7	424,7	424,7
Raztezna razmerja						
– predilno razmerje	/	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
– λ_{raz1}	/	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
– λ_{raz2}	/	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
– λ_{raz3}	/	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
– $\lambda_{cel,k}$	/	15,3	15,3	15,3	15,3	15,3
– $\lambda_{dej,k}$	/	13,9	14,2	14,4	14,4	14,5
Temperatura						
– spodnjih valjev	°C	50	50	50	50	50
– srednjih valjev	°C	50	50	50	50	50

λ_{raz1} – delno raztezno razmerje med galetom in spodnjim parom valjev

λ_{raz2} – delno raztezno razmerje med spodnjim in srednjim parom valjev

λ_{raz3} – delno raztezno razmerje med srednjim in zgornjim parom valjev

$\lambda_{cel,k}$ – celokupno raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezanju

$\lambda_{dej,k}$ – dejansko raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezanju

Oblikovane in kontinuirno raztezane PP filamentne preje so bile dodatno raztezane v vročem, z najvišjim možnim razteznim razmerjem pri določeni temperaturi raztezanja. Hitrost dovajalnega valja je bila pri vseh vzorcih enaka in je znašala 10 m/min. Temperatura grelne plošče se je spremenjala v območju od 110 °C do 145 °C s korakom po 5 °C. V preglednici 3 so navedene le okoliščine za vzorce, raztezane pri temperaturah 130 °C in 145 °C.

V preglednicah 1, 2 in 3 navedena raztezna razmerja, uporabljeni pri izdelavi PP filamentnih prej, so strojna ali teoretična raztezna razmerja. Celokupno raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezjanju ($\lambda_{cel,k}$) je podano z razvlekom predilnega curka v predilnem jašku in raztegom filamentne preje pri tristopenjskem kontinuirnem raztezjanju na predilno-raztezalni napravi. Razvlek strjujočega se predilnega curka v predilnem jašku, podan s predilnim razmerjem (λ_{pr}) se izračuna iz razmerja med hitrostjo galete in predilno hitrostjo. Razteg filamentne preje med tristopenjskim raztezanjem na predilno-raztezalni napravi, podan z razteznim razmerjem pri kontinuirnem raztezjanju ($\lambda_{raz,k}$) je določen z razmerjem med hitrostmi odvajalnih in dovajalnih valjev v posameznih stopnjah raztezanja. Razteg filamentne preje med procesom dodatnega raztezjanja na raztezalni napravi, podan z razteznim razmerjem pri diskontinuirnem raztezjanju ($\lambda_{raz,d}$) se izračuna

iz razmerja med hitrostjo odvajalnega in dovajalnega valja na raztezalki.

Dejansko raztezno razmerje je določeno z razmerjem dolžinskih mas pred in po raztezanju in je zaradi relaksacijskega skrčenja filamentov vedno nekoliko nižje od strojnega. Za tristopenjsko kontinuirno raztezane preje ga je možno določiti iz razmerja med dolžinsko maso ekstrudiranih filamentov ($T_{t,eks}$) in izmerjeno dolžinsko maso preje, za dodatno diskontinuirno raztezane filamentne preje pa iz razmerja izmerjenih dolžinskih mas pred in po raztezanju.

Izračun dolžinske mase:

- a) tekočega polimernega curka – dolžinska masa ekstrudiranega polimernega curka določena neposredno po izstopu iz luknjic predilne šobe pred relaksacijo napetosti in tvorbo balončka:

$$T_{t,eks} = n A_o \rho_o 10^3 \text{ (tex)} \quad (1)$$

$T_{t,eks}$ dolžinska masa ekstrudiranega polimernega curka (tex)
 n število luknjic predilne šobe (/)
 A_o prečni prerez luknjice (cm^2)
 ρ_o gostota taline (g/cm^3)

Preglednica 3: Hitrost odvajalnega valja (v_{odv}), raztezno razmerje pri diskontinuirnem raztezjanju ($\lambda_{raz,d}$), dejansko raztezno razmerje pri diskontinuirnem raztezjanju ($\lambda_{dej,d}$), temperatura grelne plošče ($T_{plošče}$), celokupno raztezno razmerje (λ_{cel}) in celokupno dejansko raztezno razmerje ($\lambda_{dej,cel}$), doseženo v procesu izdelave PP filamentnih prej

Oznaka vzorca	Izhodni vzorec	Okoliščine raztezanja					
		v_{odv} (m/min)	$\lambda_{raz,d}$ (/)	$\lambda_{dej,d}$ (/)	$T_{plošče}$ (°C)	λ_{cel} (/)	$\lambda_{dej,cel}$ (/)
Vzorci skupine N							
90N/130	90N	21,0	2,1	2,0	130	42,4	33,5
90N/145	90N	23,1	2,3	2,1	145	46,5	36,2
80N/130	80N	18,6	1,8	1,7	130	36,4	29,7
80N/145	80N	19,2	1,9	1,8	145	38,4	31,5
70N/130	70N	19,8	2,0	1,9	130	40,4	31,8
70N/145	70N	22,1	2,2	2,1	145	44,4	35,4
60N/130	60N	22,0	2,2	2,0	130	33,7	27,1
60N/145	60N	22,9	2,3	2,0	145	35,2	28,9
Vzorci skupine U							
90U/130	90U	25,2	2,5	2,3	130	38,3	31,4
90U/145	90U	29,2	2,9	2,6	145	44,4	36,6
80U/130	80U	23,2	2,3	2,1	130	35,2	30,0
80U/145	80U	25,5	2,6	2,4	145	39,9	33,9
70U/130	70U	22,1	2,2	2,0	130	33,7	29,4
70U/145	70U	26,8	2,7	2,3	145	41,3	32,5
60U/130	60U	22,0	2,2	2,1	130	33,7	30,2
60U/145	60U	26,1	2,6	2,4	145	39,8	35,2
50U/130	50U	20,6	2,1	1,9	130	32,1	27,1
50U/145	50U	22,9	2,3	2,1	145	35,2	29,9

b) filamentne preje na galeti – teoretično določena dolžinska masa filamentne preje po razvleku v predilnem jašku:

$$T_{t,gal} = \frac{T_{t,eks}}{\lambda_{pr}} \text{ (tex)} \quad (2)$$

$T_{t,gal}$ dolžinska masa filamentne preje na galeti (tex)
 $T_{t,eks}$ dolžinska masa ekstrudiranega polimernega curka (tex)
 λ_{pr} predilno razmerje (/)

c) filamentne preje na križnem navitku – teoretično določena dolžinska masa preje po tristopenjskem kontinuirnem raztezanju brez upoštevanega relaksacijskega skrčenja:

$$T_{t,raz,k} = \frac{T_{t,eks}}{\lambda_{cel,k}} \text{ (tex)} \quad (3)$$

$T_{t,raz,k}$ dolžinska masa filamentne preje na križnem navitku (tex)
 $T_{t,eks}$ dolžinska masa ekstrudiranega polimernega curka (tex)
 $\lambda_{cel,k}$ celokupno raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezanju (/)

d) filamentne preje na kopsu – teoretično določena dolžinska masa filamentne preje po dodatnem diskontinuirnem raztezanju brez upoštevanega relaksacijskega skrčenja:

$$T_{t,raz,d} = \frac{T_{t,raz,k}}{\lambda_{raz,d}} \text{ (tex)} \quad (4)$$

$T_{t,raz,d}$ dolžinska masa filamentne preje na kopsu (tex)
 $T_{t,raz,k}$ dolžinska masa filamentne preje na križnem navitku (tex)
 $\lambda_{raz,d}$ raztezno razmerje pri diskontinuirnem raztezanju (/)

Preglednica 4: Dolžinska masa tekočega polimernega curka ($T_{t,eks}$) in posameznega filimenta ($T_{t,eks,fil}$), dolžinska masa filamentne preje ($T_{t,gal}$) in posameznega filimenta na galeti ($T_{t,gal,fil}$), dolžinska masa filamentne preje ($T_{t,raz,k}$) in posameznega filimenta ($T_{t,raz,k,fil}$) na križnem navitku

Vzorec	$T_{t,eks}$ (tex)	$T_{t,eks,fil}$ (tex)	$T_{t,gal}$ (tex)	$T_{t,gal,fil}$ (tex)	$T_{t,raz,k}$ (tex)	$T_{t,raz,k,fil}$ (tex)
90N	706,2	70,6	307,0	30,7	35,0	3,5
80N	711,0	71,1	309,1	30,9	35,2	3,5
70N	711,0	71,1	309,1	30,9	35,2	3,5
60N	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7
50U	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7
60U	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7
70U	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7
80U	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7
90U	719,7	72,0	342,7	34,3	47,0	4,7

Preglednica 5: Dolžinska masa filamentne preje ($T_{t,raz,d}$) in posameznega filimenta ($T_{t,raz,d,fil}$) na kopsu

	Vzorec	$T_{t,raz,d}$ (tex)	$T_{t,raz,d,fil}$ (tex)
dodatno diskontinuirno raztezane filamentne preje pri 130 °C	90N/130	16,7	1,7
	80N/130	19,6	2,0
	70N/130	17,6	1,8
	60N/130	21,4	2,1
	50U/130	23,5	2,3
	60U/130	20,4	2,0
	70U/130	21,4	2,1
	80U/130	20,4	2,0
	90U/130	18,8	1,9
	90N/145	15,2	1,5
dodatno diskontinuirno raztezane filamentne preje pri 145 °C	80N/145	18,5	1,9
	70N/145	16,0	1,6
	60N/145	20,4	2,0
	50U/145	20,4	2,0
	60U/145	18,1	1,8
	70U/145	17,4	1,7
	80U/145	18,1	1,8
	90U/145	16,2	1,6

V preglednicah 4 in 5 so podane teoretične vrednosti dolžinskih mas, izračunane iz površine prečnega prereza luknjic predilne šobe in gostote taline (enačba 1), iz uporabljenega razvleka v predilnem jašku (enačba 2) in iz razteznih razmerij (enačbi 3 in 4).

Temperatura filamentne preje vzdolž predilnega jaška – poenostavljena zveza za izračun temperature filamentne preje v predilnem jašku po Beyreutherju [17, 18]:

$$\frac{T(x) - T_o}{T_{tal} - T_o} = \exp\left(-\frac{x}{x_o}\right) \text{ (°C)} \quad (5)$$

kjer je

$$x_o = K T_t^{0,79} D^{-0,29} v^{0,79}$$

T_{fil} temperatura filamentne preje vzdolž predilnega jaška (°C)

$T(x)$ temperatura filimenta na oddaljenosti x od šobe (°C)

T_o temperatura v predilnem jašku (°C)

T_{tal} temperatuta ekstrudata na izhodu iz predilne šobe (°C)

x razdalja do predilne šobe (m)

K konstanta (za PP je 0,0026)

T_t dolžinska masa enega filimenta ($T_{t,gal,fil}$) (tex)

D premer luknjice predilne šobe (mm)

v odvajalna hitrost filamentne preje – hitrost galete (m/min)

Dolžina strjevanja polimernega curka – dolžina razvleka predilnega curka v predilnem jašku do ustalitve premera filamentov, ko doseže preja končno odvajalno hitrost (hitrost gibanja galete), izračunano iz zgornje zvez:

$$L_s = K \ln \frac{T_{tal} - T_o}{T_{str} - T_o} \cdot T_t^{0,79} D^{-0,29} v^{0,79} \quad (6)$$

L_s dolžina strjevanja polimernega curka (m)

K konstanta (za PP je 0,0026)

T_{tal} temperatura ekstrudata na izhodu iz predilne šobe (°C)

T_o temperatura v predilnem jašku (°C)

T_{str} temperatura strditve filamentne preje (°C)

T_t dolžinska masa enega filamenta ($T_{t,gal,fil}$) (tex)

D premer luknjice predilne šobe (mm)

v odvajalna hitrost filamentne preje – hitrost galete (m/min)

Hitrostni gradient deformacije preje – povprečni hitrostni gradient deformacije preje v predilnem jašku:

$$\xi_{eff} = \frac{\overline{dlnv/v_o}}{dx} = \frac{\ln \lambda_{pr}}{L_s} \quad (7)$$

ξ_{eff} hitrostni gradient deformacije preje (m^{-1})

v odvajalna hitrost filamentne preje – hitrost galete (m/min)

v_o predilna hitrost (m/min)

x razdalja do predilne šobe (m)

L_s dolžina strjevanja polimernega curka (m)

λ_{pr} predilno razmerje (/)

Preglednica 6 podaja izračunano temperaturo filamentov v predilnem jašku (enačba 5) za različne oddaljenosti od predilne šobe.

V preglednici 7 sta podani dolžina strjevanja polimernega curka (enačba 6) in hitrostni gradient deformacije preje v predilnem jašku (enačba 7) izračunana

Preglednica 7: Dolžina strjevanja predilnega curka (L_s) in hitrostni gradient deformacije preje (ξ_{eff})

Vzorec	L_s (m)	ξ_{eff} (m^{-1})	L_s (m)	ξ_{eff} (m^{-1})
	$T_{str} = 25^\circ C$	$T_{str} = -10^\circ C$		
neraztezane filamentne preje				
90/10 N/U	3,10	0,269	3,16	0,264
80/20 N/U	3,05	0,273	3,11	0,268
70/30 N/U	3,05	0,273	3,11	0,268
60/40 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185
50/50 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185
40/60 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185
30/70 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185
20/80 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185
10/90 N/U	3,95	0,188	4,01	0,185

za primer, da je temperatura strditve enaka temperaturi steklastega prehoda polimera ($T = -10^\circ C$) in ko je za temperaturo strditve vzeta sobna temperatura ($T = 25^\circ C$). Rešitev enačbe 6 v primeru upoštevane temperature steklastega prehoda za temperaturo strditve daje kompleksno število. Hitrostni gradient deformacije je izračunan iz realnega dela kompleksnega števila.

4.0 REZULTATI IN RAZPRAVA

Po razvitju laboratorijskega postopka izdelave visokomodulnih PP vlaken [15,16] je bila raziskana možnost izboljšanja mehanskih lastnosti vlaken z uporabo mešanic dveh polimerov različne molekulske mase in porazdelitve molekulske mas kot surovine. Izhodišče za izbiro obeh polimerov v mešanici je bilo znano dejstvo, da višja molekulska masa polimera prispeva k boljšim mehanskim lastnostim vlaken in da je za polimere s kontroliranimi reološkimi lastnostmi (CR-*Controlled Rheology Polymer*) značilna dobra predilnost

Preglednica 6: Temperatura filamentov (T_{fil}) v predilnem jašku na oddaljenosti x od predilne šobe

Vzorec	T_{fil} (°C) pri različni oddaljenosti od predilne šobe						
	5 cm	25 cm	50 cm	75 cm	100 cm	125 cm	150 cm
neraztezane filamentne preje							
90/10 N/U	266,1	217,1	168,6	131,3	102,7	80,6	63,6
80/20 N/U	251,8	205,5	159,7	124,5	97,4	76,5	60,5
70/30 N/U	251,8	205,5	159,7	124,5	97,4	76,5	60,5
60/40 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8
50/50 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8
40/60 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8
30/70 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8
20/80 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8
10/90 N/U	235,6	201,5	165,9	136,8	113,1	93,6	77,8

in razteznost. V prvi seriji poskusov (*skupina N*) je bil izhodni polimer Hostalen PPN 1060 F, to je polimer z višjo molekulsko maso $\bar{M}_w = 280.000$ in široko porazdelitvijo molekulskih mas $Q = \bar{M}_w / \bar{M}_n = 5$, kateremu se je dodajal CR-polimer v različnih utežnih razmerjih. V drugi seriji poskusov (*skupina U*) pa je bil za izhodno surovino v mešanici izbran polimer s srednjem molekulskim masom $\bar{M}_w = 210.000$ in ozko porazdelitvijo molekulskih mas $Q = 3,3$ Hostalen PPU 1780 F2. Okoliščine izdelave filamentnih prej, podane v preglednici 1 in 2, so bile izbrane tako, da so bile čim bolj podobne okoliščinam izdelave prej iz obeh izhodnih polimerov. Vsi vzorci so bili oblikovani pri enakem tlaku taline v ekstruderju (4,8 MPa), hlajeni pri enaki temperaturi (7 °C) in hitrosti vpihanja zraka, vsi so bili tristopenjsko raztezani pri temperaturi 50 °C in izdelani z nizkimi navajalnimi hitrostmi.

Viskoznost PP taline, ki je visoka, se je z uporabo polimera višje molekulskih mase še povečala, kar je poslabšalo njegovo predilnost. Predilnost filamentnih prej, izdelanih iz mešanice s prevladajočim deležem polimera višje molekulskih mase (*vzorci 90N, 80N, 70N*) se je izboljšala po dvigu temperature v ekstruderju in predilnem bloku. Z višanjem deleža CR-polimera nižje molekulskih mase v mešanici, se je predilnost mešanice izboljševala, optimalna temperatura taline je bila dosežena pri nižjih temperaturah. Zaželeno je, da oblikovanje vlaken poteka pri čim nižji temperaturi taline, ker se tako izognemo termooksidacijski razgradnji makromolekul in padcu tlaka. S povišanjem tlaka se namreč povečuje viskoznost taline in izenačuje njeni temperaturi, kar povečuje enakomernost ekstrudiranih filamentov.

Razgradnji molekul in s tem izgubi daljših molekul se je možno izogniti s skrajšanjem zadrževalnega časa taline v predilni glavi tako, da se poveča masni pretok. S povečanjem masnega pretoka pa se močno poveča nagnjenost polimernega curka do zloma taline in periodičnega nihanja debeline filamentov. Pri filamentnih prejah, izdelanih iz mešanice s prevladajočim deležem polimera višje molekulskih mase (*vzorci 90N, 80N, 70N*), je bil zaradi nastanka vijačnice pri višjem masnem pretoku znižan z 21,7 g/min na 15,3 g/min. Nastanek vijačnice je pri zelo viskoznih tekočinah pogost pojav. Zaradi prevelike strižne napetosti se dobi predilni curek neenakomerne prereze. Tak predilni curek se rad pretrga, če strižna napetost naraste preko kritične vrednosti. Če je strižna napetost primerno nizka, je prerez curka cilindričen in enakomeren. S povečanjem napetosti se povečuje neenakomernost na površini curka, ki dobi obliko valov oziroma vijačnice. Strujuči se predilni curek se pri zelo visokih napetostih pretrga v posamezne fragmente.

Visok masni pretok je glavni vzrok za nestabilnost v predilni liniji in omejuje predilno hitrost. Nastanku nestabilnosti se je možno izogniti na dva načina, z zmanj-

šanjem razvleka ali s počasnim ohlajanjem polimernega curka. Pri počasnem ohlajjanju polimernega curka poteka intenzivna kristalizacija, tvori se sferolitna struktura s stabilno monoklinsko kristalino modifikacijo, ki oteže nadaljnje raztezanje in dobivanje visokoorientirane strukture. Za dosego visokih modulov je potrebna čim hitrejša ohladitev polimernega curka. Hitrost ohlajanja je odvisna od temperature in debeline posameznih filamentov ter temperature hladilnega medija. Filamentna preja, ki je bila oblikovana pri temperaturi taline 245 °C z visokim masnim pretokom ($Q = 21,7$ g/min), bi se brez preprihanja z ohlajenim zrakom strdila pri sobni temperaturi šele na dolžini štirih metrov, filamentna preja, oblikovana pri nižjem masnem pretoku ($Q = 15,3$ g/min) in višji temperaturi taline 265 °C in 280 °C, pa pri treh metrih (preglednica 7). Hitrejše ohlajanje polimernega curka je bilo doseženo z intenzivnim bočnim vpihanjem zraka ohlajenega na temperaturo okoli 2 °C. Slabost intenzivnega hlajenja z ene strani je neenotno ohlajanje posameznih filamentov in možen nastanek določenih neenakomernosti v strukturi.

Zmanjšanje razvleka v predilnem jašku z zmanjšanjem hitrosti odvajjalne galete omili nagnjenost polimernega curka k periodičnemu nihanju debeline in nastanku vijačnice. Zmanjšanje razvleka pa povzroči povečanje balončka po izstopu iz predilne šobe. Intenzivna tvorba balončka je značilna za polimere z visoko molekulsko maso in narašča z večanjem masnega pretoka taline. Je lahko vzrok za nestabilnost v procesu deformiranja polimernega curka in se kaže v neenakomernosti filamentov, zato je nezaželjena. Pri izdelavi vseh vzorcev iz mešanice dveh polimerov je bil uporabljen zelo majhen razvlek v predilni liniji ($\lambda_{pr} = 2,1$ oz. 2,3) in visok masni pretok (preglednici 1, 2). Pri vseh vzorcih je zato prihajalo do tvorbe balončka, ki je bil približno enake velikosti pri vseh, medtem ko je bila vijačnica prisotna le pri vzorcih *skupine N*. Z manjšanjem deleža polimera višje molekulskih mase se je nagnjenost k nastanku vijačnice prav tako zmanjševala. Pri filamentni preji, izdelani iz mešanice 60/40 utežnih odstotkov polimera višje molekulskih mase/CR-polimera nižje molekulskih mase, vijačnice s prostim očesom ni bilo več opaziti.

Z merjenjem debeline posameznih filamentov multi-filamentne preje je bilo ugotovljeno, da so veliko večja odstopanja v debelini posameznih filamentov pri prejah, izdelanih iz mešanice polimerov s prevladajočim deležem polimera višje molekulskih mase. Tako se je variacijski koeficient pri vzorcih *skupine N* gibal od 6,5 do 13 %, pri vzorcih *skupine U* pa od 3,5 do 5 %, kar kaže na boljšo enakomernost prej, oblikovanih iz taline nižje temperature pri višjem pritisku v predilni glavi, to je iz mešanice polimerov, kjer je prevladoval CR-polimer nižje molekulskih mase.

Za dosego dobrih mehanskih lastnosti je potrebno po oblikovanju izvesti še raztezanje in to takoj, da pre-

prečimo nastajanje stabilnejše in popolnejše kristaline strukture. Vse filamentne preje so bile zato neposredno, kontinuirno tristopenjsko raztezane na raztezalnem delu predilno-raztezne naprave pri temperaturi 50 °C. Termodinamično nestabilna struktura, ki je nastala pri hitri ohladitvi polimernega curka, je omogočila doseganje večjih razteznih razmerij, kot bi jih dovoljevala stabilna monoklinska kristalna oblika. Ker pretvorba nestabilne strukture v monoklinsko poteka pri temperaturah nad 70 °C, smo z izbrano nizko temperaturo raztezanja (50 °C) želeli preprečiti nastanek monoklinske kristalne strukture, ki bi oteževala nadaljnje raztezanje.

Raztezna razmerja so bila izbrana tako, da ni prihajalo do pretrgov posameznih filamentov in da je raztezno preoblikovanje potekalo v vseh stopnjah enakomerno. Za filamentne preje, izdelane iz mešanic s prevladujočim deležem polimera višje molekulske mase (*vzorci 90N, 80N, 70N*) je znašalo raztezno razmerje pri kontinuirnem raztezjanju 8,8, za vse ostale vzorce pa je bilo nekoliko manjše ($\lambda_{\text{raz},k} = 7,3$). Ker so bili *vzorci 90N, 80N, 70N* oblikovani prav tako z nekoliko višjim predilniškim razvlekom, so te preje dosegle višje celotno raztezno razmerje $\lambda_{\text{cel},k} = 20,2$ v primerjavi z ostalimi, kjer je le-to znašalo 15,3 (preglednici 1, 2).

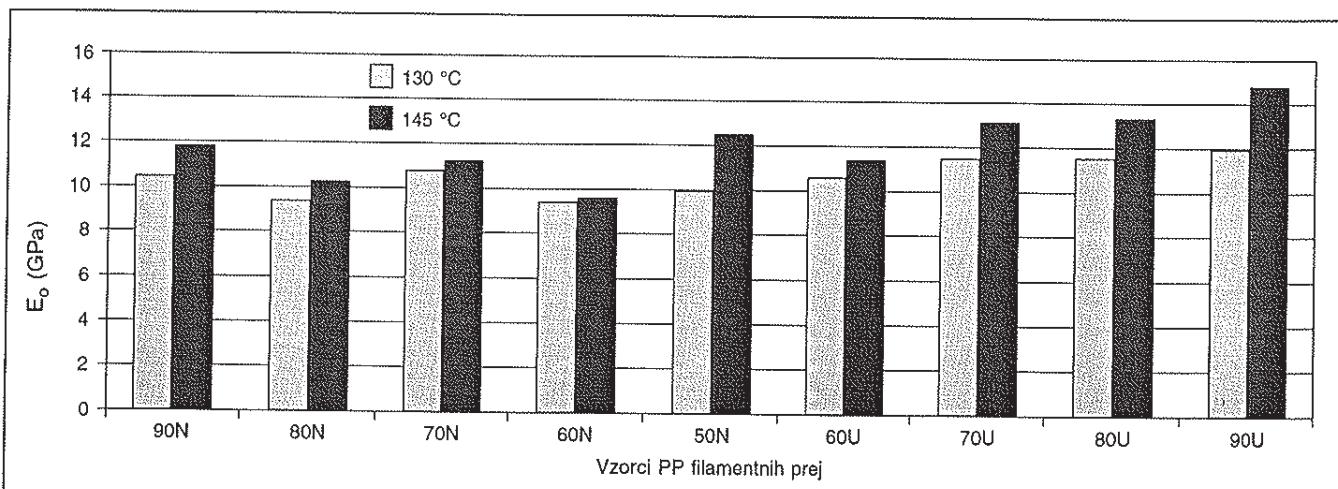
Razmerje dolžinskih mas, ki podaja dejansko raztezno razmerje, je podobno razdeljeno med te tri vzorce, kjer je njegova vrednost 17,2 oz. 17,3, in na ostale vzorce, kjer se giblje okoli vrednosti 14,4. Odstopanje dejanskega razteznegra razmerja od izračunanega je večje za skupino *vzorcev 90N, 80N, 70N* in znaša 14 – 15 %. Pri ostalih vzorcih, ki so bili manj raztezani in je pri njih prišlo do manjšega relaksacijskega skrčenja, vrednosti odstopajo od 5 % (*vzorec 50U*) do 11 % (*vzorec 60N*).

Večstopenjsko raztezanje omogoča doseganje višjega celotnega razteznegra razmerja. Zato so bile kontinuirno raztezane filamentne preje v ločeni fazi dodatno raztezane pri dveh visokih temperaturah, pri 130 in 145 °C. Okoliščine diskontinuirno raztezno preobliko-

vanih prej so podane v preglednici 3. Gretje filamentne preje v razteznom polju je potekalo stično s pomočjo grelne plošče. Da bi dosegli čim višjo raztezno razmerje in s tem bolj orientirano strukturo ter postopno premeščanje strukturnih gradnikov, je raztezanje potekalo z nizkimi hitrostmi (18,6 – 32,9 m/min) do najvišjega možnega razteznegra razmerja. Pri vsaki posamezni filamentni preji so bila višja raztezna razmerja dosežena pri višji temperaturi preoblikovanja, to je pri 145 °C. Maksimalno celotno raztezno razmerje $\lambda_{\text{cel}} = 46,5$ je dosegel *vzorec 90N/145*, sledita mu *vzorca 70N/145* in *90U/145* s celotnim raztezni razmerjem $\lambda_{\text{cel}} = 44,4$. Odstopanje dejanskega celotnega razteznegra razmerja od teoretičnega je pri vseh vzorcih višje, kot je bilo pri kontinuirno raztezanih filamentnih prejah, in se giblje od 11 do 22 %. Tudi trend je podoben, večja razlika je nastala pri bolj raztezanih prejah.

Mehanske lastnosti PP filamentnih prej so bile določene v nateznem poskusu na dinamometru Instron z merjenjem pretržne sile in pretržnega raztezka ter z beleženjem naraščajoče obremenitve v odvisnosti od naraščajočega podaljška. Modul elastičnosti je bil določen na začetnem premosorazmernem območju krivulje napetost/raztezek, iz maksimuma prvega odvoda. Modul elastičnosti dodatno diskontinuirno raztezanih PP filamentnih prej je prikazan na sliki 3, podrobnejše pa bodo mehanske in viskoelastične lastnosti predstavljene v enem izmed sledečih prispevkov.

Po definiciji [19] vlakna z modulom elastičnosti, ki dosega vsaj petindvajset odstotkov vrednosti teoretično določenega modula, prištevamo že k zmogljivejšim, to je visokomodulnim vlaknom. Za polipropilen je to območje, glede na različno podano vrednost za teoretični modul [15], v mejah od 9 do 12,2 GPa. Upoštevajoč samo spodnjo mejo, spadajo vse diskontinuirno raztezane filamentne preje med zmogljivejša PP vlakna, to je vlakna z visokim modulom. Filamentne preje, oblikovane iz mešanice s prevladujočim deležem CR-polimera nižje molekulske mase, dodatno diskontinuirno razte-



Slika 3: Modul elastičnosti dodatno diskontinuirno raztezanih PP filamentnih prej

zane pri temperaturi 145 °C (vzorci 90U/145, 80U/145, 70U/145, 50U/145), pa celo presegajo zgornjo mejo in tako nedvomno spadajo med visokomodulna vlakna.

5.0 ZAKLJUČEK

Polimeri višje molekulske mase in širše porazdelitve molekulskih mas zaradi velike elastičnosti taline, visoke napetosti v strjujočem se predilnem curku, nagnjenosti k tvorbi balončka in nastanku nestabilnosti v predilnem jašku dopuščajo oblikovanje vlaken le pri visokih temperaturah taline in majhnih hitrostih razvleka. Dodatek CR-polimera nižje molekulske mase in ozke porazdelitve molekulskih mas k polimeru višje molekulske mase zniža optimalno temperaturo taline, nagnjenost k tvorbi vijačnice se zmanjša, predilnost in razteznost se izboljšata. Dodatek polimera z ozko porazdelitvijo molekulskih mas omogoča zvezen razvlek strjujočega se predilnega curka brez tvorbe vratu in daje enakomernejša vlakna z bolj izenačenimi lastnostmi. Vsem filamentnim prejam, oblikovanim iz mešanice dveh različnih polimerov, so se izboljšale mehanske lastnosti v primerjavi s prejo, oblikovano iz samega polimera višje molekulske mase.

Razviti laboratorijski postopek, temelječ na hitri ohladitvi ekstrudiranega polimernega curka, majhnem razvleku v predilnem jašku, večstopenjskem kontinuirnem raztezanju pri nizkih temperaturah in dodatnem diskontinuirnem raztezanju do mejnih razteznih razmerij pri nizkih hitrostih in visokih temperaturah, omogoča ob pravilni izbiri izhodne surovine izdelavo visokomodulnih polipropilenskih vlaken. Kot primerna surovina so se izkazale mešanice dveh PP polimerov s prevladujočim deležem CR-polimera nižje molekulske mase in ozke porazdelitve molekulskih mas, kjer so vrednosti modulov presegle 13 GPa.

Viri:

- [1] HINRICHSEN, G. in GREEN, W. *Kunststoffe*, 1981, vol. 71, p. 2.
- [2] BHATEJA, SK. in ANDREWS, EH. *Polymer Engineering and Science*, 1983, vol. 12, p. 888.
- [3] DUNOULIN, MM., CORREAU, PJ in UTRACKI, LA. Rheological properties of linear low density polyethylene / polypropylene blends. Part 2 : Solid state behavior. *Polymer Engineering and Science*, 1987, vol. 27, no. 20, p. 1627-1633.
- [4] MIERAS, HJM. in VAN RIJN, CFH. Influence of molecular weight distribution on the elasticity and processing properties of polymer melts. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, vol. 13, p. 309-322.
- [5] TOBOLSKY, AV. *Properties and structure of polymers*. New York : Interscience Publishers, 1960, p. 202.
- [6] MINOSHIMA, W., WHITE, JL. in SPRUIELL, JE. Experimental investigation of the influence of molecular weight distribution on the rheological properties of polypropylene melt. *Polymer Engineering and Science*, 1980, vol. 20, no. 17, p. 1166-1176.
- [7] LU, F. in SPRUIELL, JE. The influence of resin characteristics on the high speed melt spinning of isotactic polypropylene. I. Efect of molecular weight and its distribution on structure and mechanical properties of as-spun filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, vol. 34, p. 1521-1539.
- [8] MINOSHIMA, W., WHITE, JL. in SPRUIELL, JE. Experimental investigations of the influence of molecular weight distribution on melt spinning and extrudate swell characteristics of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, vol. 25, p. 287-306.
- [9] PARRINI, P. Influence of molecular weight distribution on the primary crystallization kinetics of isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie : Macromolecular Chemistry and Physics*, 1963, vol. 62, p. 83-96.
- [10] AHMED, M. *Textile science and technology. Vol. 5: Polypropylene fibers – science and technology*. Amsterdam : Elsevier Scientific Publishing, 1982, p. 169-218.
- [11] COMPOSTELLA, M., COEN, A. in BERTINOTTI, F. Fasern und Filme aus isotaktischem Polypropylen. *Angewandte Chemie*, 1962, vol. 74, no. 16, p. 618-624.
- [12] MISRA, S., SPRUIELL, JE. in RICHESON, GC. Influence of molecular weight distribution on the structure and properties of melt-spun polypropylene filaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, vol. 56, p. 1761-1779.
- [13] SHEEHAN, WC. in COLE, TB. Relationship between structural parameters and tenacity of polypropylene monofilaments. *Journal of Applied Polymer Science*, 1964, vol. 8, p. 2359-2366.
- [14] KAMIDE, K. *Sen-i Gakkaiishi*, 1967, vol. 23, p. 583-592.
- [15] GREGOR SVETEC, D. *Laboratorijsko oblikovanje visokomodulnih polipropilenskih vlaken, njihova struktura in lastnosti : doktorska disertacija*. Ljubljana : Naravoslovenotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, 1997, str. 38-43.
- [16] GREGOR SVETEC, D. Razvoj laboratorijskega postopka izdelave visokomodulnih polipropilenskih vlaken. *Tekstilec*, 1997, let. 40, št. 7-8, str. 143-152.
- [17] BEYREUTHER, R. Grenzen der Elementarfadenfeinheit beim Schmelzspinnen. *Melliand Textilberichte*, 1991, vol. 10, p. 795-799.
- [18] FOURNÉ, F. *Synthetische Fasern : Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften*. München : Carl Hanser Verlag, 1995, p. 193.
- [19] JAFFE, M. High modulus polymers. V *Polymers an encyclopedic sourcebook of engineering properties*. Edited by JI. Kroschwitz. New York : John Wiley, 1987, p. 456.