

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046495**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.21

(21) Номер заявки
202291531

(22) Дата подачи заявки
2020.12.16

(51) Int. Cl. **D01F 8/06** (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

(54) **КОМПОЗИТНОЕ ВОЛОКНО СО СТРУКТУРОЙ "ОСТРОВА В МОРЕ"**

(31) **2019-226988**

(32) **2019.12.17**

(33) **JP**

(43) **2022.09.01**

(86) **PCT/JP2020/047036**

(87) **WO 2021/125241 2021.06.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КУРАРЕЙ КО., ЛТД. (JP)

(72) Изобретатель:
Имагава Каори, Коидзуми Сатоси (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **JP-A-200961718**
JP-A-2016175209
JP-A-6059121

(57) В изобретении предлагается композитное волокно со структурой "острова в море", характеризующееся превосходными способностью к прядению и термопластической деформируемостью. Композитное волокно со структурой "острова в море" содержит островной компонент и морской компонент, характеризующийся температурой плавления меньшей, чем у островного компонента, где волокно демонстрирует аспектное соотношение в диапазоне от 2,0 до 5,0 в поперечном сечении волокна; а морской компонент характеризуется толщиной морского компонента в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм, при этом толщина морского компонента определяется как расстояние между внешней периферией волокна и островным компонентом, наиболее близким к внешней периферии на малой оси поперечного сечения волокна.

B1

046495

046495

B1

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Данная заявка имеет в своей основе и притязает на конвенционный приоритет японской патентной заявки № 2019-226988, поданной 17 декабря 2019 г., раскрытие которой во всей его полноте посредством ссылки на него включается в настоящий документ в качестве части данной заявки.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к плоскому композитному волокну со структурой "острова в море", подходящему для использования при включении в матричный материал (например, формованное изделие из термопластической смолы), и использованию таких волокон, а также формованному изделию из термопластической смолы, включающему такие композитные волокна со структурой "острова в море", и способу его получения.

Уровень техники

Включающее волокно формованное изделие из смолы, содержащее, например, термопластическую смолу в качестве матричного материала, в дополнение к характеристикам смолы демонстрирует преимущества, производные от включенных волокон, такие как высокий предел прочности на разрыв, теплоизолирующую способность, легкость, атмосферостойкость и электроизолирующую способность. Включающие волокно формованные изделия из смолы могут быть применены в различных областях, таких как строительные материалы, автомобильные компоненты, медицинские устройства и амортизаторы ударов.

Например, в патентном документе 1 (японская выложенная патентная публикация № 2014-185265) раскрывается способ образования пузырьков при использовании методики диспергирования водопоглощающей среды в смоле для формирования водных пузырьков. Как это описывается в патентном документе 1, при использовании воды, введенной в композитные волокна со структурой "острова в море", вода может быть смешана с термопластической смолой, а после этого подвергнута нагреванию таким образом, что по мере испарения воды во время формования могут быть сформированы пузырьки с образованием формованного изделия, включающего мелкие пузырьки.

Документ известного уровня техники

Патентный документ

Патентный документ 1. Японская выложенная патентная публикация № 2014-185265.

Сущность изобретения

В способе, описанном в патентном документе 1, композитные волокна, содержащие островной компонент, однородно диспергируют в термопластической смоле.

В дополнение к этому, вследствие демонстрации морским компонентом температуры плавления, меньшей, чем у островного компонента более быстрое плавление морского компонента, чем островного компонента при нагревании делает возможным диспергирование островных компонентов. Это делает возможным получение формованного изделия из термопластической смолы, в котором однородно диспергированы мелкие пузырьки.

Однако, в таком способе диспергирования композитных волокон со структурой "острова в море" композитные волокна со структурой "острова в море" нагреваются только через термопластическую смолу при подводе тепла таким образом, что композитные волокна со структурой "острова в море", находящиеся в контакте с термопластической смолой, не могут быть нагреты в достаточной степени, что в результате приводит к неравномерному рассеиванию тепла в композитные волокна со структурой "острова в море" и недостаточному термопластическому деформированию композитных волокон со структурой "острова в море". Композитное волокно со структурой "острова в море", демонстрирующее недостаточное термопластическое деформирование, неизбежно содержит морской компонент, характеризующийся недостаточным термопластическим деформированием, таким образом, что перемещение островного компонента внутри композитного волокна сдерживается морским компонентом. При сдерживании островного компонента морским компонентом соответствующие части "островов" в островном компоненте не могут перемещаться независимо, что в результате приводит к неравномерному распределению частей "островов" в термопластической смоле. В таком случае в формованном изделии из термопластической смолы не могут быть продемонстрированы характеристики волокон, такие как улучшенный предел прочности на разрыв.

Как это обнаружили изобретатели в качестве результата интенсивных исследований, проведенных изобретателями настоящего изобретения для разрешения данной проблемы, конкретные композитные волокна со структурой "острова в море", диспергируемые в матричном материале, делают возможным получение улучшенного рассеивания тепла в результате получения поперечного сечения каждого композитного волокна со структурой "острова в море" с предварительно определенным аспектным соотношением, и, тем самым, морской компонент может характеризоваться улучшенной термопластической деформируемостью при нагревании матричного материала для диспергирования композитных волокон со структурой "острова в море" таким образом, что композитные волокна со структурой "острова в море" делают возможным независимое диспергирование соответствующих частей "островов" островного компонента в матричном материале без сдерживания островного компонента. Таким образом, изобретатели настоящего изобретения совершили настоящее изобретение.

То есть настоящее изобретение может включать следующие далее предпочтительные аспекты.

Аспект 1.

Композитное волокно со структурой "острова в море" (предпочтительно плоское композитное штапельное волокно со структурой "острова в море"), содержащее островной компонент и морской компонент, характеризующийся температурой плавления, меньшей, чем у островного компонента, где волокно имеет аспектное соотношение в диапазоне от 2,0 до 5,0 (предпочтительно от 2,6 до 3,4) в поперечном сечении волокна; а морской компонент имеет толщину морского компонента в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм (предпочтительно от 0,5 до 1,0 мкм), при этом толщина морского компонента определена как расстояние между внешней периферией волокна и островным компонентом, наиболее близким к внешней периферии на малой оси поперечного сечения волокна.

Аспект 2.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее аспекту 1, где островной компонент содержит сополимер этиленвинилового спирта (предпочтительно сополимер этиленвинилового спирта, включающий этилен с долей в диапазоне от 25 до 70 мол.%).

Аспект 3.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее аспектам 1 или 2, где морской компонент содержит полиолефиновую смолу.

Аспект 4.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее любому одному из аспектов от 1 до 3, где композитное волокно со структурой "острова в море" имеет тонину одиночного волокна, составляющую 50 дтекс или менее (предпочтительно 20 дтекс или менее, а, кроме того, предпочтительно 15 дтекс или менее).

Аспект 5.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее любому одному из аспектов от 1 до 4, где островной компонент имеет аспектное соотношение, составляющее 5,0 или менее (предпочтительно 4,0 или менее, а более предпочтительно 3,5 или менее).

Аспект 6.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее аспекту 5, где аспектное соотношение для островного компонента характеризуется значением CV, составляющим 45% или менее (предпочтительно 35% и менее, а более предпочтительно 25% или менее).

Аспект 7.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее любому одному из аспектов от 1 до 6, где композитное волокно со структурой "острова в море" характеризуется длиной волокна в диапазоне от 0,5 до 30 мм (предпочтительно от 1,0 до 20 мм, более предпочтительно от 1,5 до 10 мм, а, кроме того, предпочтительно от 2,7 до 3,3 мм).

Аспект 8.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее любому одному из аспектов от 1 до 7, где композитное волокно со структурой "острова в море" содержит замасливатель, нанесенный с долей в диапазоне от 0,1 до 30 мас.% (более предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, а, кроме того, предпочтительно от 1,0 до 5,0 мас.%) при расчете на массу волокна.

Аспект 9.

Композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее любому одному из аспектов от 1 до 8, где волокно имеет способность усадки, обеспечивающую усадку на 10% от длины волокна в продольном направлении волокна за 500 с или менее при нагревании волокна при 160°C с прикреплением массы в 0,14 мг/дтекс к одному концу волокна.

Аспект 10.

Использование композитных волокон со структурой "острова в море", которые упоминаются в любом одном из аспектов от 1 до 9, для формования, где матричный материал и композитные волокна со структурой "острова в море" смешивают для получения смеси; и смесь нагревают при температуре, равной или большей в сопоставлении с температурой плавления морского компонента и меньшей, чем температура плавления островного компонента композитных волокон со структурой "острова в море".

Аспект 11.

Формованное изделие, включающее, по меньшей мере, в части формованного изделия композитные волокна со структурой "острова в море", которые упоминаются в любом одном из аспектов от 1 до 9.

Аспект 12.

Способ получения формованного изделия, при этом способ включает смешивание матричного материала и композитных волокон со структурой "острова в море", которые упоминаются в любом одном из аспектов от 1 до 9, для получения смеси и нагревание смеси при температуре, равной или большей в сопоставлении с температурой плавления морского компонента и меньшей, чем температура плавления островного компонента композитных волокон со структурой "острова в море", для формования из смеси профиля.

Настоящее изобретение охватывает любую комбинацию, по меньшей мере, из двух признаков, рас-

крытых в формуле изобретения и/или описании изобретения и/или на чертежах. В частности, любая комбинация из двух и более пунктов прилагающейся формулы изобретения должна равным образом восприниматься как включенная в объем настоящего изобретения.

Эффекты от изобретения

В соответствии с настоящим изобретением может быть получено плоское композитное волокно со структурой "острова в море", характеризующееся превосходными способностью к прядению и термопластической деформируемостью. Использование таких плоских композитных волокон со структурой "острова в море" для получения формованного изделия делает возможным независимое диспергирование островного компонента без сдерживания морским компонентом в смеси из волокон и матричного материала, для того чтобы получить формованное изделие, в котором подавлено неравномерное распределение островного компонента.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение будет более ясно понято исходя из следующего далее описания его предпочтительных вариантов осуществления при рассмотрении его в сочетании с прилагающимися чертежами. Однако, варианты осуществления и чертежи представлены только для целей иллюстрирования и разъяснения и не должны восприниматься в качестве ограничения, накладываемого на объем настоящего изобретения каким бы то ни было образом, где данный объем должен быть определен в прилагающейся формуле изобретения. На прилагающихся чертежах подобные позиционные обозначения используются для обозначения подобных или соответствующих деталей по всем нескольким изображениям. Чертежи необязательно демонстрируются в согласованном масштабе и гиперболизируются в целях иллюстрирования принципа настоящего изобретения. В числе фигур:

фиг. 1 представляет собой изображение типового схематического вида в поперечном сечении для плоского композитного волокна со структурой "острова в море", используемого в настоящем изобретении, при этом волокно разрезают ортогонально продольному направлению (т.е. направлению оси волокна) волокна;

фиг. 2 представляет собой изображение схематического вида в поперечном сечении для плоского композитного волокна со структурой "острова в море", используемого в настоящем изобретении, в целях иллюстрирования толщины морского компонента, при этом волокно разрезают ортогонально продольному направлению волокна.

Описание вариантов осуществления

Ниже в настоящем документе варианты осуществления настоящего изобретения будут описываться подробно.

Плоское композитное волокно со структурой "острова в море".

Плоское композитное волокно со структурой "острова в море", соответствующее настоящему изобретению, содержит островной компонент и морской компонент, характеризующийся температурой плавления, меньшей, чем у островного компонента. Такое плоское композитное волокно со структурой "острова в море" может быть штапелировано до произвольной длины волокна для получения плоского композитного штапельного волокна со структурой "острова в море".

Островной компонент.

На полимер, использованный в качестве островного компонента, составляющего плоское композитное волокно со структурой "острова в море", не накладывают ограничений конкретным соответствующим полимером до тех пор, пока это будет термопластический полимер. Могут быть использованы различные волокнообразующие термопластические полимеры, и примеры таких термопластических полимеров могут включать полиамидные смолы, сложнополиэфирные смолы, полиолефиновые смолы, акриловые смолы и термопластические винилспиртовые смолы. В их числе применительно к превосходной гидрофильности предпочтительными являются термопластические винилспиртовые смолы (в особенности сополимеры этиленвинилового спирта). Например, при необходимости демонстрации формованным продуктом гидрофильности для областей применения, таких как внутренние и внешние стены здания, предпочтительно может быть использован сополимер этиленвинилового спирта.

В их числе более предпочтительный сополимер этиленвинилового спирта (температура плавления: от 120 до 190°C) включает от 25 до 70 мол.% этилена (предпочтительно от 30 до 60 мол.%, а более предпочтительно от 35 до 55 мол.%). Существует возможность того, что при прядении сополимер этиленвинилового спирта, характеризующийся уровнем содержания этилена, меньшим, чем нижнее предельное значение, может подвергнуться желатинизации, что в результате приводит к ухудшению способности к прядению. С другой стороны, сополимер этиленвинилового спирта, характеризующийся уровнем содержания этилена, большим, чем верхнее предельное значение, вряд ли может демонстрировать гидрофильность.

Сополимер этиленвинилового спирта может характеризоваться степенью омыления, составляющей, например, 88% и более, предпочтительно 95% и более, а более предпочтительно 98% и более. На верхнее предельное значение степени омыления не накладывают ограничений конкретным значением, и оно может составлять, например, 99,8%.

Морской компонент.

Важной является демонстрация полимером, использованным в качестве морского компонента, составляющего плоское композитное волокно со структурой "острова в море", температуры плавления, меньшей, чем у полимера, использованного в качестве островного компонента. В технологическом процессе формирования формованного изделия, в котором в матричном материале диспергируют плоские композитные волокна со структурой "острова в море", морской компонент расплавляется быстрее, чем островной компонент, и композитные волокна со структурой "острова в море" характеризуются аспектным соотношением в соответствии с представленным ниже определением в диапазоне от 2,0 до 5,0 в своем поперечном сечении волокна таким образом, что тепло в достаточной степени рассеивается в морской компонент композитных волокон со структурой "острова в море" в матрице. Это увеличивает способность морского компонента расплавляться для того, чтобы уменьшить силу связывания морского компонента с островным компонентом в композитных волокнах со структурой "острова в море", что приводит к однородному диспергированию островного компонента в смешанной текучей среде, включающей плоские композитные волокна со структурой "острова в море" и матричный материал. На такой морской компонент не накладываются ограничений конкретным соответствующим компонентом до тех пор, пока он будет характеризоваться температурой плавления, меньшей, чем у островного компонента и будет способен при прядении формировать структуру "острова в море". Примеры морского компонента могут включать полиолефиновые смолы, акриловые смолы, полиамидные смолы и тому подобное.

В их числе применительно к диспергируемости волокон предпочтительный соответствующий компонент может содержать полиолефиновые смолы. Примеры полиолефиновой смолы могут включать: различные типы полиэтилена (полиэтилен низкой плотности (LDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (L-LDPE), полиэтилен средней плотности (MDPE) или полиэтилен высокой плотности (HDPE); температура плавления: от 95 до 150°C); низкоплавкий полипропилен (температура плавления: от 115 до 155°C); и блок-сополимер этилена-пропилена (температура плавления: от 95 до 165°C).

Применительно к улучшению термопластической деформируемости морской компонент может характеризоваться теплопроводностью (единица измерения: 10^{-4} кал/с·см/°C·см), составляющей, например, 3 и более, предпочтительно 5 и более, а более предпочтительно 7 и более, при этом теплопроводность измеряют в соответствии с документом ASTM C177. На верхнее предельное значение теплопроводности не накладывают ограничений конкретным значением, и оно может составлять, например, 20 или менее.

От температуры плавления (M_s) смолы, составляющей морской компонент, только требуется, чтобы она была бы меньшей, чем температура плавления (M_i) смолы, составляющей островной компонент, и разница ($M_i - M_s$) между данными температурами плавления предпочтительно может находиться в диапазоне от 20 до 80°C, а более предпочтительно от 30 до 60°C. Разница в пределах предварительно определенного диапазона делает возможным улучшение диспергируемости островного компонента при одновременном получении выгоды от термопластической деформируемости морского компонента.

В плоском композитном волокне со структурой "острова в море" островной компонент и морской компонент предпочтительно могут присутствовать при массовом соотношении между компонентами композита в виде (островной компонент)/(морской компонент)=от 10/90 до 90/10. Существует возможность того, что при несбалансированном соотношении между компонентами композита при уровне содержания островного компонента, меньшем, чем нижнее предельное значение или большем, чем верхнее предельное значение, свежеспряденные волокна, выгруженные из прядильного сопла, могут действительно изгибаться, что приводит к недостаточной способности к прядению. Соотношение между компонентами композита в виде островного компонента и морского компонента может более предпочтительно находиться в диапазоне от 30/70 до 90/10, а, кроме того, предпочтительно от 50/50 до 80/20.

Плоское композитное волокно со структурой "острова в море" может содержать замасливатель, нанесенный на поверхность волокна при прядении в целях улучшения диспергируемости таких волокон в матричном материале формованного изделия. Тип замасливателя в подходящем случае может быть выбран в зависимости от типа матричного материала, смешиваемого с плоским композитным волокном со структурой "острова в море". Примеры замасливателя могут включать: масло животного происхождения, масло растительного происхождения, синтетическое смазочное масло, минеральное масло, неионное поверхностно-активное вещество, анионное поверхностно-активное вещество, катионное поверхностно-активное вещество, амфотерное поверхностно-активное вещество и другие замасливатели. Замасливатель может быть нанесен в количестве в диапазоне от 0,1 до 30 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 10 мас.%, а, кроме того, предпочтительно от 1,0 до 5,0 мас.%, при расчете на массу волокна.

До тех пор, пока не будет ухудшен эффект от настоящего изобретения, плоское композитное волокно со структурой "острова в море", использованное в настоящем изобретении, по мере надобности может содержать неорганические вещества, такие как диоксид титана, диоксид кремния и оксид бария; технический углерод; окрашивающие вещества, такие как красители и пигменты; добавки, такие как антиоксиданты, поглотители УФ-излучения и светостабилизаторы.

Важной является демонстрация плоским композитным волокном со структурой "острова в море", соответствующим настоящему изобретению, высокой термопластической деформируемости. Например, при нагревании волокна при 160°C с прикреплением предварительно определенной массы (например,

0,14 мг/дтекс) к одному концу волокна волокно может продемонстрировать способность усадки, обеспечивающую усадку на 10% от длины волокна в продольном направлении волокна предпочтительно за 500 с или менее. При усадке волокна на 10% в пределах вышеупомянутого диапазона морской компонент может действительно расплавляться во время технологического процесса получения формованного изделия, включающего плоские композитные волокна со структурой "острова в море", таким образом, что островной компонент может независимо диспергироваться в смеси, включающей плоские композитные волокна со структурой "острова в море" и матричный материал. Диапазон более предпочтительно может составлять 400 с или менее, кроме того, предпочтительно 300 с или менее, а, кроме того еще, предпочтительно 200 с или менее.

Производство плоского композитного волокна со структурой "острова в море".

Плоское композитное волокно со структурой "острова в море" может быть произведено при использовании известного способа, использующего известное устройство для прядения-вытяжки. Например, гранулы полимера островного компонента и гранулы полимера морской компонент могут быть поданы в раздельные экструдеры для экструдирования из расплава и расплавлены для получения расплава. Соответствующие расплавы могут быть объединены в фильере для получения композитного волокна, разработанной для формирования желательного поперечного сечения волокна, и выгружены из сопла при вышеупомянутом соотношении, то есть, (островной компонент)/(морской компонент). Свежеспряденные волокна в типичном случае могут быть смотаны при скорости в диапазоне от 500 до 4000 м/мин. Количество частей островного компонента (или количество "островов") может быть изменено в результате выбора фильеры, и композитное волокно может включать от 1 до 1000 "островов", предпочтительно от 2 до 600 "островов", а более предпочтительно от 4 до 200 "островов", применительно к диспергируемости островного компонента. Смотанные волокна могут быть, кроме того, по мере надобности подвергнуты вытяжке (в результате вытяжки под воздействием сухого тепла или вытяжки под воздействием влажного тепла).

Профиль поперечного сечения плоского композитного волокна со структурой "острова в море".

Фиг. 1 представляет собой изображение схематического вида в поперечном сечении, демонстрирующее один пример профиля поперечного сечения плоского композитного волокна со структурой "острова в море", используемого в настоящем изобретении, в ортогональном направлении по отношению к оси волокна. В данном примере плоское композитное волокно со структурой "острова в море" содержит островной компонент А в виде 16 частей с плоским профилем, однородно скомпонованных в морском компоненте В по всему волокну. Важной является демонстрация плоским композитным волокном со структурой "острова в море" в качестве одиночного волокна плоского профиля в своем поперечном сечении, ортогональном продольному направлению волокна, или, говоря другими словами, демонстрация по существу эллиптического профиля, который является более удлиненным в одном направлении в сопоставлении с истинным кругом и характеризуется аспектным соотношением, которое является соотношением между большой осью и малой осью (большая ось/малая ось) в диапазоне от 2,0 до 5,0, более предпочтительно от 2,5 до 4,0, а, кроме того, предпочтительно от 2,6 до 3,4. Большая ось и малая ось в настоящем изобретении соответствуют большой оси и малой оси плоского профиля поперечного сечения, как это продемонстрировано на фиг. 1 соответственно. Большую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента, проходящего через центр тяжести в плоском профиле поперечного сечения одиночного волокна. Малую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента в направлении, ортогональном большой оси.

Плоские композитные волокна со структурой "острова в море" делают возможным эффективное рассеивание тепла (передачу тепла) при смешивании с матричным материалом для формования из расплава в сопоставлении с волокнами, характеризующимися той же самой тониной одиночного волокна, но демонстрирующими аспектное соотношение 1, таким образом, что тепло может быть в достаточной степени рассеяно в плоские композитные волокна со структурой "острова в море" (в частности, в их морской компонент). В качестве результата части островного компонента могут быть однородно диспергированы в смешанной текучей среде, сформированной из плоских композитных волокон со структурой "острова в море" и матричного материала. Говоря другими словами, вследствие демонстрации каждым из плоских композитных волокон со структурой "острова в море" большей площади поверхности, чем в случае волокна, характеризующегося поперечным сечением истинного круга (т.е. аспектным соотношением 1), плоские волокна могут легче поглощать тепло, поданное из пространства вне внешних периферийных поверхностей волокон, что облегчает расплавление морского компонента в смеси, включающей плоские композитные волокна со структурой "острова в море" и матричный материал. Вследствие этого в смешанной текучей среде, полученной из плоских композитных волокон со структурой "острова в море" и матричного материала, морской компонент высвобождает внутренний островной компонент, для того чтобы обеспечивать независимое диспергирование островного компонента композитных волокон таким образом, чтобы предотвратить неравномерное распределение островного компонента.

Волокна, характеризующиеся чрезмерно маленьким аспектным соотношением, может в результате приводить к неудовлетворительному диспергированию островного компонента (потенциально стимулировать неравномерное распределение) вследствие медленного рассеивания тепла при нагревании смеси

из волокон и матричного материала, в то время как волокна, характеризующиеся чрезмерно большим аспектным соотношением, могут обнаруживать затруднения при прядении, поскольку свежеспряденные волокна, выгруженные из прядильного сопла, могут с большей вероятностью стимулировать разрыв при контакте с прядильным соплом.

Островной компонент (в форме части (частей) островного компонента или "острова (островов)") может характеризоваться аспектным соотношением, составляющим, например, 5,0 или менее, предпочтительно 4,0 или менее, а более предпочтительно 3,5 или менее. Аспектное соотношение для островного компонента определяется тем же самым образом, что и аспектное соотношение для композитного волокна. Большую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента, проходящего через центр тяжести в плоском профиле поперечного сечения островного компонента. Малую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента в направлении, ортогональном большой оси. Существует возможность того, что каждая часть островного компонента, характеризующаяся чрезмерно большим аспектным соотношением, будет демонстрировать большую площадь поверхности и, таким образом, иметь тенденцию к вхождению в контакт с другой частью (частями) островного компонента таким образом, что островные компоненты с большей вероятностью будут перепутываться, возможно приводя к неудовлетворительному диспергированию островных компонентов. Аспектное соотношение для островного компонента не характеризуется конкретным нижним предельным значением, и конкретное нижнее предельное значение может составлять, по меньшей мере, 1.

Кроме того, применительно к однородности профиля диспергируемых островных компонентов аспектное соотношение для островного компонента может характеризоваться значением CV, предпочтительно составляющим 45% или менее, более предпочтительно 35% или менее, а, кроме того, предпочтительно 25% или менее.

Важной является демонстрация морским компонентом в вышеупомянутом плоском композитном волокне со структурой "острова в море" толщины морского компонента в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм, а предпочтительно от 0,5 до 1,0 мкм, при этом толщина композита "моря" представляет собой кратчайшее расстояние (X) между внешней периферией волокна и островным компонентом, наиболее близким к внешней периферии на малой оси поперечного сечения, продемонстрированного на фиг. 2. В соответствии с использованием в настоящем документе большую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента линии центра тяжести, проходящей через центр тяжести в профиле поперечного сечения волокна, а малую ось определяют в качестве наиболее длинного линейного сегмента в направлении, ортогональном большой оси. При чрезмерно маленькой толщине морского компонента островной компонент, который должен быть покрыт морским компонентом, с большей вероятностью вступает в контакт с прядильным соплом таким образом, что волокна могут действительно изгибаться, что в результате приводит к недостаточной способности к прядению. При чрезмерно большой толщине морского компонента при нагревании смеси из волокон и матричного материала рассеивание тепла замедляется.

Тонина одиночного волокна.

Тонина одиночного волокна для плоского композитного волокна со структурой "острова в море", использованного в настоящем изобретении, в подходящем случае может быть задана должным образом и в типичном случае может составлять 50 дтекс или менее, предпочтительно 20 дтекс или менее, а, кроме того, предпочтительно 15 дтекс или менее. При чрезмерно большой тонине при нагревании смеси из волокон и матричного материала рассеивание тепла замедляется. Тонина одиночного волокна не характеризуется конкретным нижним предельным значением и в типичном случае может составлять 0,01 дтекс и более, а предпочтительно 4 дтекс и более. Тонину одиночного волокна измеряют в соответствии с документом JIS L 1013:2010 8.3.1, method A.

Плоское композитное штапельное волокно со структурой "острова в море".

Вследствие смешивания плоских композитных волокон со структурой "острова в море" с матричным материалом волокна могут быть подвергнуты переработке в штапельные волокна, каждое из которых характеризуется маленькой длиной волокна, для получения плоских композитных штапельных волокон со структурой "острова в море", соответствующих настоящему изобретению. Такое плоское композитное штапельное волокно со структурой "острова в море" предпочтительно может характеризоваться длиной волокна в диапазоне от 0,5 до 30 мм, более предпочтительно от 1,0 до 20 мм, кроме того, предпочтительно от 1,5 до 10 мм, а более предпочтительно от 2,7 до 3,3 мм. Может оказаться затруднительным диспергирование волокон, характеризующихся чрезмерно большой длиной волокна, в матричном материале. Волокна, характеризующиеся чрезмерно маленькой длиной волокна, могут обнаруживать затруднения при штапельировании в техническом смысле, а также увеличение производственной себестоимости.

Матричный материал.

На матричный материал для формирования формованного изделия, использованного в настоящем изобретении, ограничений не накладывают конкретным соответствующим материалом. Примеры такого материала могут включать: полиолефиновые смолы, такие как полиэтиленовые смолы (полиэтилен низкой плотности (LDPE), полиэтилен средней плотности (MDPE), полиэтилен высокой плотности (HDPE), линейно-цепочный полиэтилен низкой плотности (L-LDPE)), сополимер этилена-а-олефина, полипро-

пилен, статистический сополимер пропилена-этилена, блок-сополимер пропилена-этилена, статистический сополимер пропилена-этилена-1-бутена, статистический сополимер пропилена-4-метил-1-пентена и полибутен; термопластические поливинилспиртовые смолы, такие как сополимер этиленвинилового спирта; винильные смолы, такие как поливинилхлорид и сополимер этилена-винилацетата, акриловые смолы, такие как метакриловая смола, сополимер этилена-сложного эфира акриловой смолы; термопластические эластомеры, такие как полиуретановый эластомер; каучуки, такие как полиизопрен, полибутадиен, стирол-бутадиеновый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук и акриловый каучук. В их числе при использовании в качестве морского компонента полиолефиновой смолы предпочтительные соответствующие смолы применительно к диспергируемости могут включать термопластические эластомеры, такие как полиуретановый эластомер, и каучуки, такие как полиизопрен, полибутадиен, стирол-бутадиеновый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук и акриловый каучук.

Производство формованного изделия.

Плоские композитные волокна со структурой "острова в море" смешивают с матричным материалом в дисперсной форме или смешивают с матричным материалом при одновременном размягчении матричного материала для получения смеси. После этого из смеси формуют желательное формованное изделие при использовании обычного способа формования, такого как экструзионное формование и инжекционное формование. Матричный материал формуют при температуре, равной или большей в сопоставлении с температурой плавления морского компонента и меньшей, чем температура плавления островного компонента. Формованное изделие включает плоские композитные волокна со структурой "острова в море", по меньшей мере, в их части. Говоря другими словами, формованное изделие содержит матричный материал и островной компонент плоских композитных волокон со структурой "острова в море", по меньшей мере, в их части. Морской компонент может быть расплавлен в результате нагревания для интегрирования с матричным материалом.

Добавление композитных волокон к формованному изделию.

Формованное изделие включает композитные волокна, добавленные с долей предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,2 до 10 мас.%, а, кроме того, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.%. При недостаточности добавления волокон формованное изделие может в недостаточной степени проявлять эффекты, производные от включения плоских композитных волокон со структурой "острова в море", такие как высокий предел прочности на разрыв, теплоизолирующая способность и легкость. При избыточном добавлении волокон формованное изделие в качестве формованного изделия может демонстрировать недостаточные эксплуатационные характеристики, такие как хрупкость и неудовлетворительная формуемость.

Примеры

Ниже в настоящем документе настоящее изобретение будет описано более конкретно при обращении к примерам. Однако, данные примеры не должны восприниматься в качестве ограничения, накладываемого на объем настоящего изобретения каким бы то ни было образом. Композитные волокна производили, измеряли и оценивали применительно к различным аспектам следующим далее образом.

Примеры 1-8.

(1) Производство плоских композитных волокон со структурой "острова в море".

В экструдеры для экструдирования из расплава подавали сополимер этиленвинилового спирта (EVOH, доступный в компании Kuraray Co., Ltd.; уровень содержания этилена: 44% (моль.), степень омыления: 99%, температура плавления: 165°C) и полиэтилен (HDPE; температура плавления: 125°C, теплопроводность: от 11 до 12,4 (10^{-4} кал/с·см/°C·см)) для получения соответствующих расплавов. Расплавы выгружали из прядильного сопла для получения плоского композитного волокна со структурой "острова в море" (имеющего плоский профиль в поперечном сечении одиночного отверстия прядильного сопла) для прядения волокон, которые содержали EVOH в качестве островного компонента и HDPE в качестве морского компонента (при температуре прядения 260°C). Дизайн прядильного сопла изменяли для каждого из примеров, для того чтобы производить плоские композитные волокна со структурой "острова в море" с количеством "островов", соотношением между компонентами композита, тониной одиночного волокна, аспектным соотношением в поперечном сечении, аспектным соотношением для островного компонента в поперечном сечении и его значением CV и толщиной морского компонента, как это указывается в табл. 1.

(2) Измерение температуры плавления.

Температуру плавления полученных волокон каждого образца (количество образца: от 3 до 8 мг) измеряли при использовании дифференциального термогравиметрического анализатора "Thermo plus TG 8120", производства компании Rigaku Corporation, при скорости увеличения температуры 5°C/мин в диапазоне измеряемых температур от 35 до 200°C.

(3) Измерение аспектных соотношений.

Полученные волокна каждого образца штапелировали при использовании дискового ножа и поперечные сечения волокон для штапельных волокон наблюдали в увеличенном масштабе при использовании оптического микроскопа. При использовании измерительной функции оптического микроскопа для каждого из 10 волокон проводили измерения в отношении большой оси и малой оси волокна для вычис-

ления соотношения между большой осью и малой осью (т.е. большая ось/малая ось) в качестве аспектного соотношения. Использовали среднее значение аспектных соотношений для 10 волокон. Что касается аспектного соотношения для частей островного компонента, то случайным образом выбирали одно из вышеупомянутых поперечных сечений волокон и измеряли все части островного компонента в волокне на данном поперечном сечении волокна для вычисления среднего значения результатов измерения. Как это должно быть отмечено, в случае наличия 200 или менее частей островного компонента в выбранном волокне могут быть измерены все части островного компонента, а в случае наличия более, чем 200 частей островного компонента в выбранном волокне могут быть измерены случайным образом выбранные 200 частей островного компонента.

(4) Измерение толщины морского компонента.

Полученные волокна каждого образца непосредственно штапелировали при использовании дискового ножа. Поперечное сечение волокна каждого штапельного волокна наблюдали при использовании электронного микроскопа ("JCM-6000Plus", производства компании JEOL Ltd.) для определения расстояния от внешней периферии композитного волокна со структурой "острова в море" на сечении резки до островного компонента, наиболее близкого к периферии волокна на малой оси. Измерения проводили в 5 точках резки для вычисления среднего значения результатов измерения.

(5) Оценка способности к прядению.

Способность к прядению оценивали в соответствии со следующими далее критериями:

превосходно: менее чем 1 случай разрыва волокна в 1 ч во время непрерывного прядения на протяжении 1 ч;

хорошо: от 1 до менее чем 3 случаев разрыва волокна в 1 ч во время непрерывного прядения на протяжении 1 ч и

неудовлетворительно: 3 и более случаев разрыва волокна в 1 ч во время непрерывного прядения на протяжении 1 ч.

В табл. 1 демонстрируются результаты.

(6) Оценка термопластического деформирования.

В качестве образца от полученных волокон из каждого из примеров и сравнительных примеров приготавливали пучок из 500 филаментов, имеющих длину 10 см. Образец суспендировали таким образом, чтобы один конец образца удерживался бы в зажиме, а к другому концу образца прикрепляли массу (0,14 мг/дтекс). После этого образец фиксировали на масштабированной пластине. В данном состоянии образец располагали в сушилке, выставленной на 160°C, для наблюдения усадки композитных волокон со структурой "острова в море" в продольном направлении от передней стороны сушилки. Измеряли время, требуемое для усадки длины волокна на 1 см (10%). В табл. 1 демонстрируются результаты.

(7) Оценка вариации модулей упругости формованных изделий.

Композитные волокна, полученные в каждом из примеров и сравнительных примеров, штапелировали до длины волокна 3 мм. Штапельные волокна и ту же самую смолу HDPE, что и соответствующая смола, использованная в качестве морского компонента композитных волокон, смешивали при перемешивании с массовым соотношением 98:2 для получения смеси. Смесь нагревали при 160°C для формования 5 штук образцов формованных изделий из смолы, каждое из которых имеет размер 50 мм на 50 мм на 3 мм. При использовании прецизионного универсального тестера "AG-5000B", производства компании Shimadzu Corporation, измеряли модуль упругости каждого формованного изделия из смолы. Вариацию модулей упругости, измеренных для 5 штук образцов, рассчитывали в качестве значения CV и вариацию модулей упругости оценивали в соответствии со следующими далее критериями:

превосходно: модули упругости характеризовались значением CV, составляющим менее чем 10%;

хорошо: модули упругости характеризовались значением CV, составляющим ровно или более чем 10% и менее чем 15%; и

неудовлетворительно: модули упругости характеризовались значением CV, составляющим ровно или более чем 15%.

Сравнительный пример 1.

Те же самые сополимер этиленвинилового спирта и полиэтилен, что и соответствующие материалы из примера 1, использовали, соответственно, в качестве островного компонента и морского компонента. Расплавы сополимера этиленвинилового спирта и полиэтилена выгружали из прядильного сопла для получения композитного волокна со структурой "острова в море" (имеющего круглый профиль в поперечном сечении одиночного отверстия прядильного сопла) для получения композитных волокон со структурой "острова в море", продемонстрированных в табл. 1.

Сравнительный пример 2.

Те же самые сополимер этиленвинилового спирта и полиэтилен, что и соответствующие материалы из примера 1, использовали, соответственно, в качестве островного компонента и морского компонента. Композитные волокна со структурой "острова в море" пряли при использовании сопла, разработанного для прядения волокон, каждое из которых характеризуется аспектным соотношением в поперечном сечении 1,5 и толщиной морского компонента 0,8 мкм, как это продемонстрировано в табл. 1.

Сравнительный пример 3.

Те же самые сополимер этиленвинилового спирта и полиэтилен, что и соответствующие материалы из примера 1, использовали, соответственно, в качестве островного компонента и морского компонента. Прядение проводили при использовании сопла, разработанного для прядения волокон, каждое из которых характеризуется аспектным соотношением в поперечном сечении 6,0 и толщиной морского компонента 0,5 мкм, как это продемонстрировано в табл. 1. Однако, композитные волокна со структурой "острова в море" не могли быть получены.

Сравнительный пример 4.

Те же самые сополимер этиленвинилового спирта и полиэтилен, что и соответствующие материалы из примера 1, использовали, соответственно, в качестве островного компонента и морского компонента. Прядение проводили при использовании сопла, разработанного для прядения волокон, каждое из которых характеризуется аспектным соотношением в поперечном сечении 3,0 и толщиной морского компонента 0,1 мкм, как это продемонстрировано в табл. 1. Однако, композитные волокна со структурой "острова в море" не могли быть получены.

Сравнительный пример 5.

Те же самые сополимер этиленвинилового спирта и полиэтилен, что и соответствующие материалы из примера 1, использовали, соответственно, в качестве островного компонента и морского компонента. Композитные волокна со структурой "острова в море" прядли при использовании сопла, разработанного для прядения волокон, каждое из которых характеризуется аспектным соотношением в поперечном сечении 3,0 и толщиной морского компонента 3,0 мкм, как это продемонстрировано в табл. 1.

Таблица 1

	Островной компонент			Морской компонент			Соотношение между компонентами композита (массовое соотношение)	Тонина волокон (дтекс)	Аспектное соотношение в поперечном сечении (большая ось/малая ось)	Аспектное соотношение для островного компонента (большая ось/малая ось)	Значение CV у аспектного соотношения для островного компонента (%)	Толщина морского компонента (мкм)	Способность к прядению	Термопластическое деформирование (сек)	Вариация модулей упругости и формованных изделий
	Смола	Температура плавления (°C)	Количество «островов»	Смола	Температура плавления (°C)	«Острова»/«море»									
Пр. 1	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	3,0	3,2	20	0,6	Превосходно	224	Превосходно	
Пр. 2	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	2,0	2,3	18	0,6	Превосходно	280	Превосходно	
Пр. 3	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	4,0	3,5	34	0,7	Превосходно	131	Превосходно	
Пр. 4	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	5,0	4,2	42	0,6	Превосходно	123	Превосходно	
Пр. 5	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	3,0	3,4	26	0,3	Хорошо	205	Превосходно	
Пр. 6	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	3,0	2,9	15	1,5	Превосходно	362	Хорошо	
Пр. 7	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	10	3,0	3,4	20	0,8	Превосходно	315	Хорошо	
Пр. 8	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	20	3,0	3,2	21	0,6	Превосходно	433	Хорошо	
Ср. пр. 1	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	1,0	1,3	10	-	Превосходно	≥ 600	Неудовлетворительно	
Ср. пр. 2	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	1,5	1,9	13	0,8	Превосходно	≥ 600	Неудовлетворительно	
Ср. пр. 3	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	6,0	-	-	0,5	Неудовлетворительно	-	-	
Ср. пр. 4	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	3,0	-	-	0,1	Неудовлетворительно	-	-	
Ср. пр. 5	EVOH	165	16	HDP E	125	60/40	5	3,0	2,6	15	3,0	Превосходно	≥ 600	Неудовлетворительно	

В каждом из примеров от 1 до 8 композитное волокно со структурой "острова в море" содержит островной компонент и морской компонент, характеризующийся температурой плавления, меньшей, чем у островного компонента, при этом волокно характеризуется аспектным соотношением (большая ось/малая ось) в диапазоне от 2,0 до 5,0 в поперечном сечении волокна и толщиной морского компонента в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм в поперечном сечении волокна, и, таким образом, волокна в примерах от 1 до 8 демонстрируют превосходные способность к прядению и термопластическую деформируемость. Поэтому предположительно использование композитных волокон со структурой "острова в море" из примеров от 1 до 8 делает возможным производство формованных изделий, в которых может быть облегчено независимое диспергирование островных компонентов в матричном материале, включающем плоские композитные волокна со структурой "острова в море". Собственно говоря, вследствие диспергируемости островных компонентов формованные изделия из примеров от 1 до 8 характеризовались меньшей вариацией модулей упругости, чем у формованных изделий из сравнительных примеров от 1 до 2 и 5.

Сравнительный пример 1, характеризующийся аспектным соотношением 1,0 в поперечном сечении волокна (круглом поперечном сечении), ухудшил рассеивание тепла по всему волокну, что в результате приводит к неудовлетворительной термопластической деформируемости и большой вариации модулей упругости формованных изделий, как и в случае признаков, продемонстрированных для обыкновенных волокон. Сравнительный пример 2 характеризовался аспектным соотношением 1,5 в поперечном сечении волокна и, таким образом, был недостаточно плоским, как в случае сравнительного примера 1, что в результате приводит к медленному рассеиванию тепла по всему волокну, неудовлетворительной термопластической деформируемости и неблагоприятной вариации модулей упругости формованных изделий. В частности, сравнительные примеры 1 и 2 характеризовались неудовлетворительной термопластической деформируемостью в сопоставлении с примерами 7 и 8 несмотря на демонстрацию сравнительными примерами 1 и 2 меньшей тонины, чем у примеров 7 и 8.

С другой стороны, сравнительный пример 3 характеризовался аспектным соотношением 6,0 в поперечном сечении волокна и, таким образом, был очень плоским. Поэтому происходил частый разрыв волокна таким образом, что было невозможно получить волокна. Причина разрыва волокна предположительно обуславливается контактом между прядильным соплом и островными компонентами свежепряденных волокон, выгружаемых из прядильного сопла. Сравнительный пример 4 характеризовался толщиной морского компонента 0,1 мкм и был еще более тонким, чем в случае примера 5 таким образом, что сравнительный пример 4 характеризовался пониженной способностью к прядению и обнаруживал затруднения при непрерывном сматывании. Сравнительный пример 5 характеризовался толщиной морского компонента 3,0 мкм и был еще более толстым, чем пример 6 таким образом, что сравнительный пример 5 характеризовался хорошей способностью к прядению, но демонстрировал неудовлетворительную термопластическую деформируемость и большую вариацию модулей упругости формованных изделий.

Сравнительные примеры от 1 до 2 и 5 характеризовались неудовлетворительной термопластической деформируемостью и большими вариациями модулей упругости формованных изделий. Поэтому предположительно использование композитных волокон со структурой "острова в море" из сравнительных примеров от 1 до 2 и 5 для получения формованного изделия в результате приводит к неравномерному распределению в формованном изделии вследствие сдерживания частей островного компонента в композитных волокнах со структурой "острова в море" морским компонентом.

Применимость в промышленности

Композитные волокна со структурой "острова в море", соответствующие настоящему изобретению, характеризуются превосходной термопластической деформируемостью при переработке в расплаве смеси из волокон и матричного материала таким образом, что, как это ожидается, полученное формованное изделие содержит части островного компонента, диспергированные без появления неравномерности, и в достаточной степени демонстрируют характеристики включенных композитных волокон (такие как гидрофильность, высокий предел прочности на разрыв, теплоизолирующая способность, легкость, атмосферостойкость и электроизолирующая способность). Такое формованное изделие из смолы в подходящем случае может быть использовано для областей применения, которые требуют наличия вышеупомянутых характеристик, таких как строительные материалы, автомобильные компоненты, медицинские устройства и амортизаторы ударов.

Несмотря на описание настоящего изобретения применительно к предпочтительным вариантам осуществления в качестве примеров специалисты в соответствующей области техники могут понимать то, что могут быть сделаны различные изменения, добавления и замещения без отклонения от объема изобретения, раскрытого в формуле изобретения.

Позиционные обозначения

- А - островной компонент;
- В - морской компонент;
- Х - толщина морского компонента.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композитное волокно со структурой "острова в море", содержащее островной компонент и морской компонент, характеризующийся температурой плавления меньшей, чем у островного компонента, где

волокно имеет аспектное соотношение в диапазоне от 2,0 до 5,0 в поперечном сечении волокна и морской компонент имеет толщину морского компонента в диапазоне от 0,2 до 2,0 мкм, которая обеспечивается за счет комбинированной фильеры, при этом толщина морского компонента определена как расстояние между внешней периферией волокна и островным компонентом, наиболее близким к внешней периферии на малой оси поперечного сечения волокна.

2. Волокно по п.1, где островной компонент содержит сополимер этиленвинилового спирта.

3. Волокно по п.1 или 2, где морской компонент содержит полиолефиновую смолу.

4. Волокно по любому одному из пп.1-3, где композитное волокно со структурой "острова в море" имеет тонину одиночного волокна, составляющую 50 дтекс или менее.

5. Волокно по любому одному из пп.1-4, где островной компонент имеет аспектное соотношение, составляющее 5,0 или менее.

6. Волокно по п.5, где аспектное соотношение для островного компонента имеет вариации, которые рассчитывали в качестве значения CV, составляющие 45% или менее.

7. Волокно по любому одному из пп.1-6, где композитное волокно со структурой "острова в море" имеет длину волокна в диапазоне от 0,5 до 30 мм.

8. Волокно по любому одному из пп.1-7, где композитное волокно со структурой "острова в море" содержит замасливатель, нанесенный с долей в диапазоне от 0,1 до 30 мас.% при расчете на массу волокна.

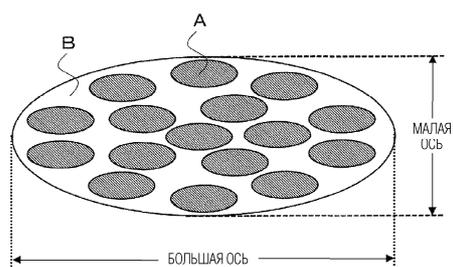
9. Волокно по любому одному из пп.1-8, где волокно имеет способность усадки, обеспечивающую усадку на 10% от длины волокна в продольном направлении волокна за 500 с или менее при нагревании волокна при 160°C с прикреплением массы в 0,14 мг/дтекс к одному концу волокна.

10. Применение композитных волокон со структурой "острова в море" по любому одному из пп.1-9 для формования, где матричный материал и композитные волокна со структурой "острова в море" смешивают для получения смеси; и смесь нагревают при температуре, равной или большей в сопоставлении с температурой плавления морского компонента и меньшей, чем температура плавления островного компонента композитных волокон со структурой "острова в море", для формования из смеси профиля.

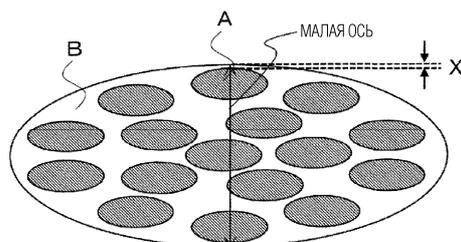
11. Формованное изделие, включающее по меньшей мере в части формованного изделия композитные волокна со структурой "острова в море" по любому одному из пп.1-9.

12. Способ получения формованного изделия, при этом способ включает смешивание матричного материала и композитных волокон со структурой "острова в море" по любому одному из пп.1-9 для получения смеси и

нагревание смеси при температуре, равной или большей в сопоставлении с температурой плавления морского компонента и меньшей, чем температура плавления островного компонента композитных волокон со структурой "острова в море", для формования из смеси профиля.



Фиг. 1



Фиг. 2

