

влияние оказывают размер и степень однородности образующейся надмолекулярной организации. Например, у пленок ПС, полученных из раствора в о-ксилоле и имеющих более однородную мелкоглобулярную структуру, электрическая прочность в 1,5—2 раза выше, чем у пленок, приготовленных из раствора в четыреххлористом углероде (см. таблицу).

Влияние природы растворителя на электрическую прочность, величину глобул и плотность пленок ПС

Растворители	$E_{\text{пр}}, \text{кв/мм}$	Диаметр глобул, А	Плотность, г/см ³
о-Ксилол CCl_4	460 260	400—900 800—3000	1,03 1,03

Следовательно, изменения простейших форм надмолекулярных образований так же, как и в случае сферолитной организации [1, 2], оказывают существенное влияние на электрическую прочность полимеров. При этом, вероятно, однородная мелкоглобулярная организация создает более однородное электрическое поле в образце и обеспечивает меньшую длину свободного пробега электронов, в результате чего электрическая прочность возрастает.

Выводы

Впервые показано влияние глобулярной организации на электрическую прочность аморфных полимеров. Установлено, что уменьшение размера глобул и образования ими более однородной структуры приводит к существенному возрастанию электрической прочности.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., Б10, 582, 1968.
2. С. Н. Колесов, Электричество, 1968, № 9, 80.
3. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., Б10, 92, 1968.

УДК 542.65:678(674+675)

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — ПОЛИАМИД

О. В. Романкевич, А. В. Юдин

При исследовании влияния полиамида-54 (ПА-54) на линейную и общую скорости кристаллизации полиоксиметилена (ПОМ) было обнаружено, что введение небольших количеств ПА-54 в ПОМ обуславливает увеличение общей скорости кристаллизации и уменьшение скорости роста сферолитов ПОМ [1, 2]. В связи с этим представляло интерес проследить за кристаллизацией смесей ПА-54 — ПОМ во всей области концентраций.

Протекание кристаллизации полимеров во времени исследуется либо при охлаждении расплава с постоянной скоростью, либо в изотермических условиях кристаллизации. Однако использование изотермического режима для исследования кинетики кристаллизации смеси двух полимеров с большим содержанием полимера-добавки не-

целесообразно, когда области температур, в которых кристаллизация протекает с заметной скоростью, различаются у исследуемой пары полимеров. В таком случае обработка результатов эксперимента с использованием уравнения Колмогорова — Аврами [3, 4] весьма затруднительна.

При исследовании кристаллизации в смесях ПОМ с ПА-54 использовали метод ДТА. При охлаждении расплава полимера с постоянной скоростью процесс кристаллизации проходит в определенном температурном интервале, причем можно отметить температуры начала и окончания кристаллизации. Изменение по каким-либо причинам общей скорости кристаллизации полимера приводит к расширению или сдвигу интервала температур, в котором проходит кристаллизация [5]. Расширение этого интервала в случае неизменности температуры начала кристаллизации при постоянной скорости охлаждения свидетельствует об увеличении времени, необходимого для кристаллизации полимера, об уменьшении общей скорости кристаллизации.

В установке ДТА использовали комбинированную [6] хромель-копелевую термопару в сочетании с электронным самопишущим потенциометром. Плавление образца проводили при 200°, затем расплав охлаждали со скоростью 7 град/мин, одновременно записывали термограмму кристаллизации. Температуры, соответствующие началу и концу отклонения линии дифференциальной записи от основной линии, принимали за температуры начала и окончания кристаллизации.

Смеси ПОМ и ПА-54 получали высаживанием из разбавленных растворов обоих компонентов в капролактаме. Для приготовления смесей использовали ПА-54 с относительной вязкостью 2,56 (1%-ный раствор в серной кислоте) и ПОМ с $[\eta]$ 0,62 (в диметилформамиде при 150°), температура плавления ПА-54 171°, ПОМ — 174° (определенено по термограммам плавления).

При концентрации ПА-54 в смеси, равной 10%, температурный интервал кристаллизации сокращается по сравнению с исходным ПОМ (рис. 1), что свидетельствует об уменьшении времени, необходимого для протекания кристаллизации в первом случае, об увеличении общей скорости кристаллизации ПОМ в присутствии 10% ПА-54 (температура начала кристаллизации ПОМ в присутствии 10% ПА-54 остается неизменной).

В изотермических условиях (данные получены по методу, описанному ранее [2]), введение до 10% ПА-54 в ПОМ приводит к увеличению общей скорости кристаллизации, к уменьшению времени, необходимого для протекания процесса кристаллизации в ПОМ.

Влияние ПА-54 на кинетику кристаллизации ПОМ (температура кристаллизации 156°) приводится ниже.

Концентрация ПА-54, %	0	2	5	10
Индукционный период, сек.	183	174	122	115
Полупериод кристаллизации, сек.	575	545	395	420
Время, необходимое для завершения кристаллизации на 90%, сек.	965	925	720	780
Константа уравнения Колмогорова — Аврами	2,8	2,7	2,5	2,2

Наблюдаемое увеличение общей скорости кристаллизации при введении в ПОМ до 10% ПА-54, температура плавления которого несколько меньше, чем у ПОМ, обусловлено увеличением числа центров кристаллизации в переохлажденном расплаве ПОМ в присутствии ПА-54 [2].

Таким образом, исследование кинетики кристаллизации смесей ПОМ с ПА-54 как в изотермических условиях, так и при охлаждении с постоянной скоростью приводят к аналогичным результатам.

Если увеличение общей скорости кристаллизации при содержании 10% ПА-54 обусловлено увеличением количества центров кристаллизации, то при 20% и более ПА-54 в смеси с ПОМ эффект присутствия дополнительного числа зародышей в смеси перекрывается, по-видимому, как за счет уменьшения линейной скорости роста кристаллических образований, так и за счет изменения размерности их.

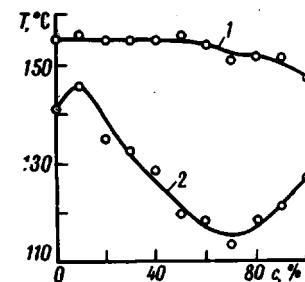


Рис. 1. Зависимость температур начала и окончания кристаллизации в системе полиоксиметилен — полиамид-54 от концентрации (c) последнего

При увеличении концентрации ПОМ, введенного в ПА-54, до 30% (рис. 1) величина интервала температур, в котором проходит кристаллизация, значительно возрастает. По-видимому, в этом случае уменьшение линейной скорости кристаллизации ПА-54 при введении ПОМ не сопровождается достаточно большим увеличением количества зародышей в расплаве ПА-54.

Наблюдаемая неизменность температуры начала кристаллизации при изменении в широком диапазоне состава смеси ПОМ ПА-54 (рис. 1), возможно, обусловлена существованием в расплаве областей ПОМ с небольшой концентрацией ПА-54 или вовсе не содержащих его. Температура

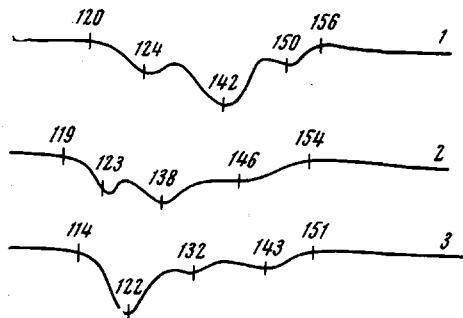


Рис. 2. Термограммы кристаллизации в смесях полиоксиметилен — полимид-54: 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70% полиамида-54

но близкие по составу к чистым компонентам.

На термограмме кристаллизации смеси, содержащей 50% ПА-54 (рис. 2), средний пик по величине значительно превышает крайние пики, т. е. появление третьего пика на термограммах смесей, содержащих 50; 60 и 70% ПА-54, не обусловлено наложением двух соседних пиков. Интересно, что на термограммах кристаллизации смесей с 50; 60 и 70% ПА-54 ясно прослеживается возрастание площади левого пика за счет уменьшения двух других пиков при увеличении концентрации ПА-54 от 50 до 70%. Наличие четко выраженных множественных пиков на термограммах кристаллизации при 40—70% ПА-54 может быть следствием преобладания каких-то определенных соотношений компонентов в смеси.

Выводы

Введение в полиоксиметилен (ПОМ) до 10% полиамида-54 (ПА-54), температура плавления которого меньше, чем у ПОМ, способствует увеличению общей скорости кристаллизации ПОМ. Добавка ПОМ уменьшает общую скорость кристаллизации ПА-54.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Романкевич, А. В. Юдин, Изв. ВУЗов, Технология легкой промышленности, 1968, № 4, 67.
2. О. В. Романкевич, А. В. Юдин, Изв. ВУЗов, Технология легкой промышленности, 1968, № 5, 53.
3. А. Н. Колмогоров, Изв. АН СССР, серия математ., 1937, 355.
4. Чахмадин, Сб. Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Успехи химии, 35, 142, 1967.
6. Г. Г. Цуриков, Пирометр Курнакова, Изд-во АН СССР, 1953.