ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIV 1972 № 6

УДК 539.2:620.183

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА МОРФОЛОГИЮ И КИНЕТИКУ РОСТА СФЕРОЛИТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНДИАЦЕТАТА

М. Михайлов, Е. Недков

Ранее одним из авторов [1] показано, что пленки формальдегидных полимеров и сополимеров различного происхождения, сформированные при одинаковых условиях, существенно различаются между собой морфологией и размерами надмолекулярных образований. Было высказано предположение, что это может быть обусловлено различием химического состава, концентрации или соотношения стабилизирующих добавок, введенных в полимер.

Последующие исследования [2—4] показали, что небольшие количества алифатических добавок проявляют в основном эдритно-овоидную, а ароматических — в основном сферолитно-овоидную морфологическую активность.

Продолжая эти исследования, мы установили [5], что кинетика изотермического роста эдритно-овоидных структур в тонком слое переохлажденного расплава полиоксиметилендиацетата (ПОМДА) существенно отличается от кинетики роста типичных сферолитов. Линейной во времени оказалась скорость роста площади эдритно-овоидных образований, а не радиуса. При этом в одной и той же пробе отдельные образования росли с различной скоростью. Введение в расплав эдритно-активных добавок не изменяло вида надмолекулярных образований, однако в изотермических условиях они росли как типичные сферолиты — с постоянной скоростью в радиальном направлении.

В данном сообщении приводятся результаты исследования зависимости морфологии и кинетики роста сферолитов в тонком слое расплавленного ПОМДА от вида и концентрации однокомпонентных добавок.

Для химической стабилизации формальдегидных полимеров чаще всего используются смеси двух и более дабавок. Однако очевидно, что получение информации о влиянии однокомпонентных добавок является необходимым условием для выяснения влияния морфологической активности смеси добавок. Хотя в литературе приводятся исследования по морфологии и кинетике роста сферолитов ПОМДА в присутствии смеси добавок, в большинстве случаев качественный и количественный состав смесей не сообщается или, если состав приводится, отсутствуют данные о морфологической активности отдельных компонентов [6—12]. В силу этого сравнение и однозначная интерпретация полученных в этих исследованиях результатов затруднены или невозможны.

Материалы и методика

Исследовали следующие смеси: 1) ПОМДА (полимер болгарского опытного производства; приведенная вязкость, определенная в 0,5%-ном растворе *п*-хлорфенола, 1,9) и новолачную смолу в количествах 0,5, 1 и 5%; температурный интервал размягчения смолы 89—96°; 2) ПОМДА (болгарское производство, приведенная вязкость — 1,85) с 1% ультрамида 1С (т. пл. 180°, производство BASF, ФРГ).

Препараты для микроскопических исследований были приготовлены следующим образом: 1%-ный раствор смеси в диметилформамиде (160°) помещали на предметное стекло и растворитель выпаривали при 135°. После медленного нагрева пробы на нагревательном столике микроскопа ее выдерживали при 195° в течение 30 мин. Расплав охлаждали до 160° со скоростью 2 *град/мин*. Для определения скорости роста надмолекулярных структур использовали окулярмикрометр. После семи-восьми измерений пробу охлаждали до более низкой температуры (которую поддерживали с точностью до 0,3°) и снова производили те же измерения.

Все пробы расплавляли по нескольку раз. Температуру плавления смеси определяли при ее повторном нагревании (со скоростью 2 *град/мин*) по началу исчезновения двулучепреломления. Образующиеся при охлаждении расплава сферолиты имели толщину 15—20 *мк*.

Результаты и их обсуждение

Проведенные эксперименты показали, что новолачная смола понижает температуру плавления ПОМДА сильнее, чем ультрамид 1С. По-видимому, это связано с низкой температурой размягчения смолы и ее способностью растворять ПОМДА. С увеличением концентрации смолы и при

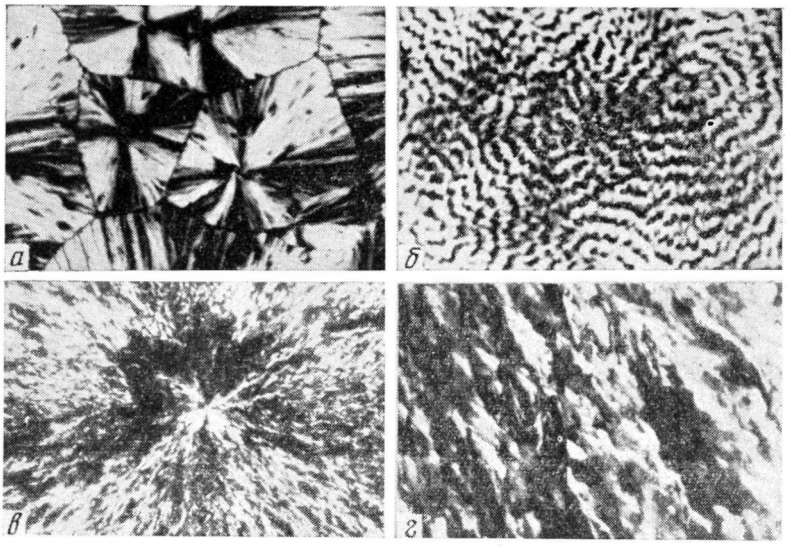

Рис. 1. Морфология сферолитов (см. текст)

повторном расплавлении температура плавления ПОМДА понижается, вероятно, по тем же причинам, а также в результате химических изменений и частичной деструкции ПОМДА.

Добавка	без добавок	новолачная смола							ультрамид 1С		
Концентрация добавок, %	0	0,5	0,5	0,5	1	1	5	5	1	1	1
Число плавлений	1	1	2	3	1	2	1	2	1	2	3
Т. пл., °С	172	170	169	168	169	168	167	166	174	173	172

Как уже отмечалось, ПОМДА без добавок образует эдриты и овоиды [5]. Присутствие новолачной смолы даже в небольшом количестве (0,5%) резко меняет морфологию: образуются радиальные (рис. 1, *а*), спиралевидные и концентрические сферолиты (рис. 1, *б*). При концентрациях новолачной смолы 0,5 и 1% в одной и той же пробе наблюдаются как концентрические и спиралевидные, так и радиальные сферолиты; при этом радиальные сферолиты сосредоточены в более тонких областях. При 5%-ной концентрации смолы наблюдаются только радиальные сферолиты. Ультрамид 1С (1%) обусловливает образование больших радиальных сферолитов (рис. 1, *в*), поверхность которых усеяна мелкими сферическими образованиями (рис. 1, *г*).

В изотермических условиях присутствие в полимере обоих видов добавок обусловливает постоянство скорости роста радиусов сферолитов (V). В исследованном интервале температур функция $\lg V(T)$ оказалась линейной; никакого морфологического перехода не наблюдалось. Во всех случаях многократное повторение цикла нагревание — охлаждение не влияло ни на скорость роста сферолитов, ни на температурную зависимость скорости роста.

При одинаковых концентрациях ультрамид 1С обусловливал более быстрый рост сферолитов, чем новолачная смола (рис. 2, прямые *2* и *4*). Это различие уменьшалось с понижением температуры кристаллизации. Экстраполируя зависимости $\lg V(T)$ к низким температурам, можно заключить, что при 152° влияние химической природы добавок на скорость роста сферолитов исчезает.

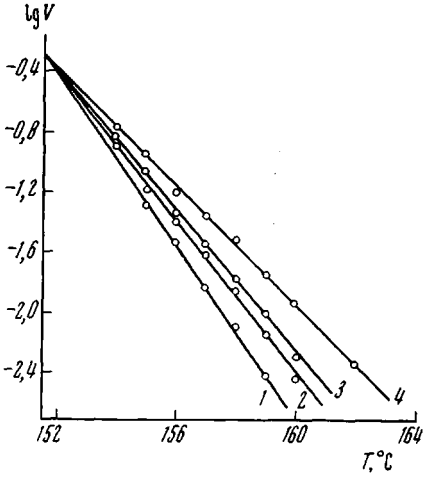

Рис. 2. Зависимость $\lg V$ (*мм/мин*) от температуры кристаллизации:
1 — 0,5; *2* — 1; *3* — 5% новолачной смолы; *4* — 1% ультрамида 1С

Температурный коэффициент $\Delta \lg V / \Delta(T_m^\circ / T^\circ \Delta T^\circ)$ скорости роста сферолитов в присутствии ультрамида 1С больше, чем в присутствии новолачной смолы (рис. 3, *а*, прямые *1—3*). Эти эффекты более значительны при концентрациях смолы $c < 1\%$ $(\Delta V / \Delta c)_{T=160^\circ} = 0{,}33$; $(\Delta \lg V / T) / \Delta c = 0{,}029$, а при $c > 1\%$: $(\Delta V / \Delta c)_{T=160^\circ} = 0{,}40$; $(\Delta \lg V / T) / \Delta c = 0{,}020$.

Влияние концентрации новолачной смолы на кинетику сферолитизации исчезало при той же температуре (152°), при которой исчезало и влияние природы изученных добавок. Таким образом, зависимости морфологической активности добавок от их химического строения и концентрации проявляются при переохлаждении расплава лишь до 152°.

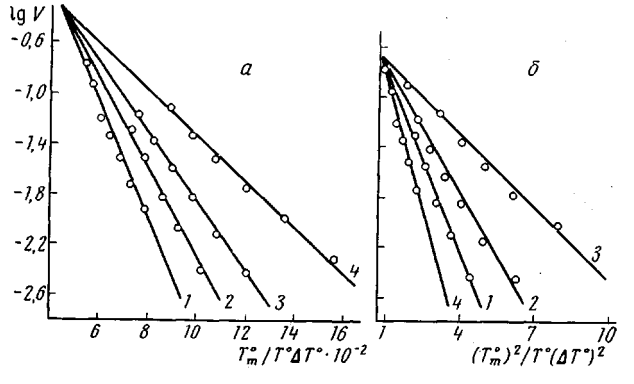

Рис. 3. Зависимость $\lg V$ от $T_m^\circ / T^\circ \Delta T^\circ$ (*а*) и $(T_m^\circ)^2 / T^\circ (\Delta T^\circ)^2$ (*б*):
1 — 1% ультрамида 1С; *2* — 0,5; *3* — 1; *4* — 5% новолачной смолы

Следует отметить, что сферолиты радиального, концентрического и спирального характера, образующиеся при концентрациях новолачной смолы менее 1%, росли с одинаковыми скоростями.

Обратимся к представленным на рис. 3 зависимостям $\lg V\left[\frac{T_m^\circ}{T^\circ \Delta T^\circ}\right]$ и $\lg V\left[\frac{(T_m^\circ)^2}{T^\circ(\Delta T^\circ)^2}\right]$ Их линейный характер показывает, что сферолитообразование в присутствии исследованных добавок контролируется процессами вторичного двумерного или трехмерного зародышеобразования. При равных концентрациях добавок свободная поверхностная энергия кристаллитов в присутствии ультрамида 1С (14,9 *эрг/см*^{2}) больше, чем в присутствии новолачной смолы (11,9 *эрг/см*^{2}). При увеличении концентрации смолы свободная энергия уменьшается. Эти результаты показывают, что зависимость температурного коэффициента роста сферолитов от вида и концентрации добавок определяется соответствующими изменениями свободной поверхностной энергии кристаллитов, температуры плавления и энергии активации перехода расплав — кристалл.

Постоянство изотермической скорости роста радиусов сферолитов показывает, что добавки включаются в них, а не выталкиваются в расплав.

Выводы

Исследована зависимость морфологии и кинетики роста сферолитов в тонком слое расплавленного полиоксиметилендиацетата от вида и концентрации однокомпонентных добавок — новолачной смолы и ультрамида 1С.

Институт органической химии
София

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Михайлов, К. Илиева, С. Танкова, П. Панов, С. Хаджидочева, Н. Тодоров, Техническа мисъл, **4**, 61, 1967.
2. M. Mihajlov, L. Terlemezjan, Makromolek. Chem., **129**, 267, 1969.
3. М. Михайлов, С. Дирликов. Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., **2**, 303, 1969.
4. М. Михайлов, С. Дирликов, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., **3**, 119, 1970.
5. М. Михайлов, Е. Недков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., **3**, 215, 1970.
6. J. Majer, Kunststoffe, **B5**, 536, 1962.
7. F. Limbert, E. Baer, J. Polymer Sci., **A1**, 3317, 1963.
8. M. Ihone, T. Takayanagi, J. Polymer Sci., **47**, 498, 1960.
9. M. Ihone, J. Appl. Polymer Sci., **8**, 2225, 1964.
10. F. Rybnikar, Collect. Chechoslov. chem. Communic., **31**, 4080, 1966.
11. О. В. Романкевич, А. В. Юдин. Технол. легк. пром-сти, 1966, № 6, 64.
12. О. В. Романкевич, А. В. Юдин. Технол. легк. пром-сти, 1968, № 4, 67.

INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE MORPHOLOGY AND KINETICS OF THE GROWTH OF SPHERULITES IN A THIN POLY(OXYMETHYLENE DIACETATE) LAYER

M. Mikhailov, E. Nedkov

Summary

A study has been made of the dependence of the morphology and kinetics of the growth of spherulites in a thin layer of molten poly(oxymethylene diacetate) on the kind and concentration of one-component additives — novolak resin and ultramide 1C.