

УДК 541.64 : 539.2

О МОРФОЛОГИИ И КИНЕТИКЕ РОСТА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР В РАСПЛАВЕ СМЕСЕЙ
ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНДИАЦЕТАТА С НЕБОЛЬШИМИ
КОЛИЧЕСТВАМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УРЕТАНОВ

М. Михайлов, Н. Пеева, Е. Недков

Ранее нами было установлено, что ряд органических низкомолекулярных, олигомерных и полимерных веществ оказывают ощутимое влияние на морфологию и кинетику роста надмолекулярных структур, образующихся при кристаллизации переохлажденного расплава полиоксиметилендиацетата (ПОМДА) в тонком слое. Некоторые из этих веществ применяются или рекомендуются в качестве добавок для химической стабилизации или для регулирования других свойств ПОМДА. Следовательно, химические стабилизаторы (антioxисиданты, светопоглощающие вещества и др.) необходимо выбирать также с учетом вызываемой ими структурной модификации, поскольку известно, что надмолекулярная структура полимерных тел в большей или меньшей степени определяет деформационно-прочностные характеристики полимеров.

Влияние исследованных добавок на надмолекулярную структуру ПОМДА определенным образом зависит от их химической природы; так, алифатические органические добавки чаще всего приводят к росту эдритов и овоидов, а ароматические соединения как индивидуально, так и в смеси с первыми приводят к росту сферолитов при изотермической кристаллизации ПОМДА из расплава.

Наличие небольших количеств исследованных веществ ощутимо влияет и на кинетику роста надмолекулярных структур [1–4]; при этом существует определенная связь между химической природой добавок и кинетикой роста структур [3, 4]. Морфологический переход от эдритно-овоидного типа к сферолитной кристаллизации, наблюдаемый при 160°, совпадает с соответствующими изменениями в кинетике роста надмолекулярных структур.

Значительный интерес представляет и исследование зависимости морфологии и кинетики роста надмолекулярных структур от концентрации добавок. Ранее [3] мы изучали влияние концентрации новолачной смолы на морфологию и кинетику роста надмолекулярных структур ПОМДА. В продолжение этих исследований в работе изучена зависимость морфологии и роста надмолекулярных структур в тонком слое расплавленного ПОМДА от концентрации низкомолекулярных уретанов. Структурно-морфологическая активность этих добавок, изученная нами для одной концентрации в различных режимах кристаллизации, рассмотрена в [5].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ПОМДА (без добавок) с $\eta = 1,5$, определенной в 0,5%-ном растворе *n*-хлорфенола, содержащего 2% *α*-пинена; степень ацетилирования 98,48%; весовые потери при 222° за 2 часа составляли 4,42%; смеси ПОМДА с 0,5; 1; 1,5;

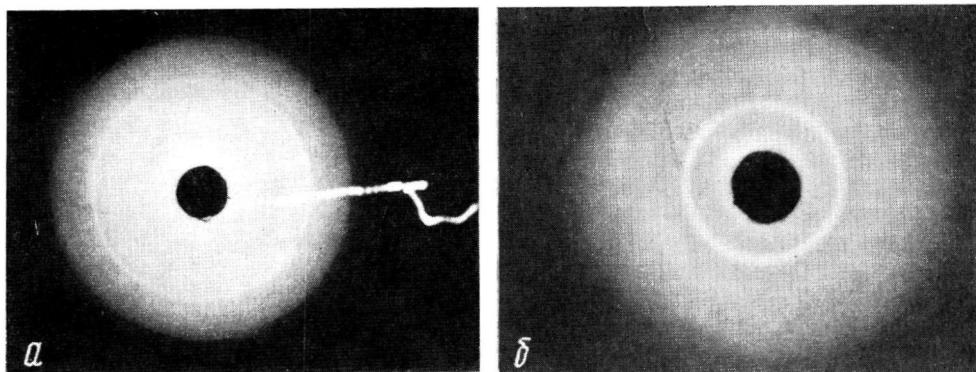


Рис. 1. Рентгенограммы комплексных пон-радикальных солей ТЦХМ, полученных на основе ПВП (а) и ПЭП (б)

К статье М. Михайлова и др., к стр. 632

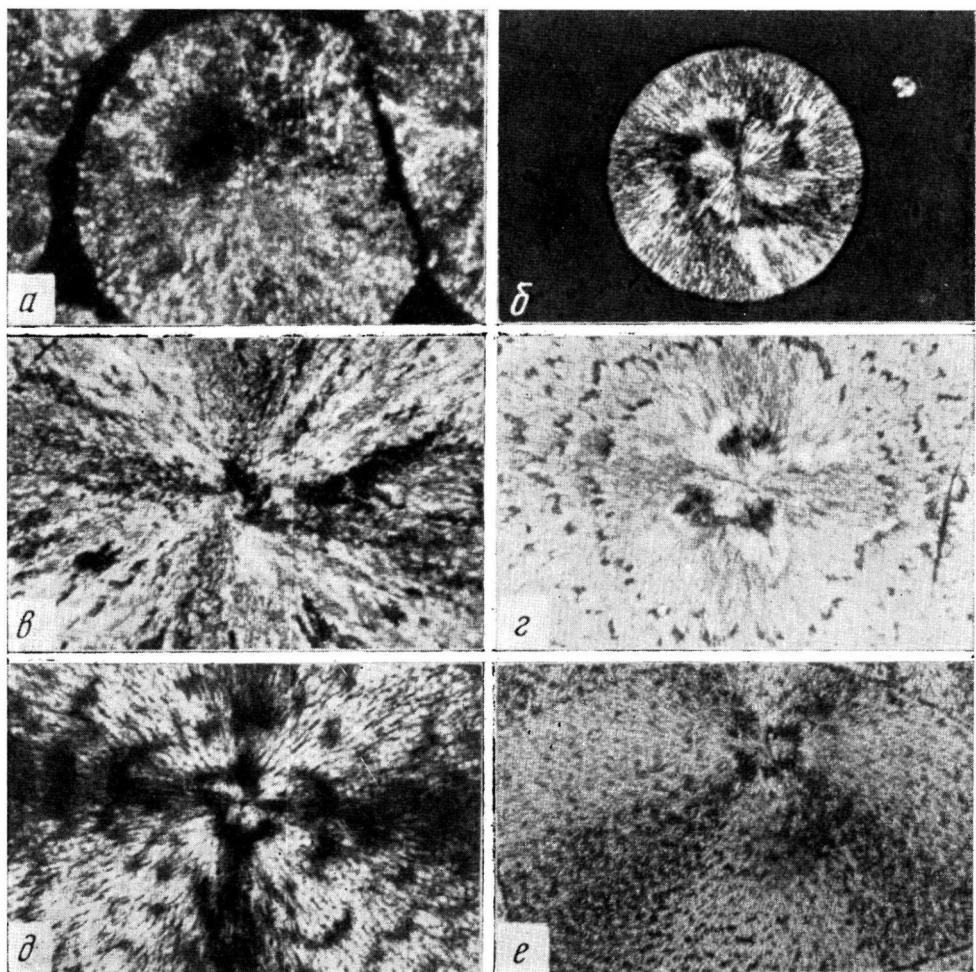


Рис. 1. Оптические микротографии надмолекулярных структур ПОМДА, образующихся при изотермической (а—е) и неизотермической кристаллизации ПОМДА (д, е) с добавками 0,5 (а) и 3% ФУПС (б, г, д), 0,5% ФУФ (в, е) при 160,5—162 (а); 160—163,5 (б), 161,5—163 (г); 158,5—162 (в); 158° (д, е); увеличение 80

3 и 5% фенилуретана фепола (ФУФ); $T_{\text{пл}} \text{ ФУФ } 126^\circ$; смеси ПОМДА с 0,5; 1; 1,5; 3 и 5% фенилуретана пропилового спирта (ФУПС); $T_{\text{пл}} \text{ ФУПС } 48^\circ$.

Методика получения препаратов для оптической микроскопии и морфологические и кинетические исследования структурообразования с помощью оптического микроскопа даны в [3, 5].

Результаты и их обсуждение

Влияние концентрации уретанов на морфологию надмолекулярных структур. Исследования показали, что после выдержки расплава чистого ПОМДА и его смеси при $194-195^\circ$ в течение 30 мин. и при охлаждении их со средней скоростью $0,5 \text{ град/мин}$ в тонком слое после 10 мин. индукционного периода по достижению приблизительно одной и той же температуры $163-164^\circ$ начинается изотермическая кристаллизация.

В интервале $159-164^\circ$ в расплаве чистого ПОМДА растут гексаэдриты и в большем количестве овоиды; дальнейший рост приводит к округлению эдритов.

В присутствии ФУПС в количестве менее 3% растут исключительно или преимущественно типичные овоиды (рис. 1, а), что находится в соответствии с результатами предыдущих исследований структурообразования с добавкой только 1% ФУПС. Введение 3 и 5% ФУПС приводит к структурам овоид-сферолитного типа со слабо выраженным малтийским крестом (рис. 1, б). Светопропускание структур увеличивается с увеличением концентрации добавки (см. вклейку к стр. 528).

В присутствии менее 1% ФУФ образуются радиально-дендритные овоиды, для некоторых из них наблюдали слабо очерченный малтийский крест (рис. 1, в). Введение ФУФ в количестве 1% приводит к сферолитообразованию, что было найдено и ранее. С увеличением концентрации ФУФ до 5% радиально-сферолитный характер надмолекулярных структур, образованных в изотермических условиях выше $159-160^\circ$, усиливается, малтийский крест очерчивается лучше, а светопропускание в скрещенных поляризах увеличивается.

Эти результаты позволяют заключить, что сферолитная морфологическая активность ароматических групп ФУПС при концентрации 2,5–3% подавляет эдрито-овоидную активность алифатических групп, а также и ацетатных групп ПОМДА.

Этот эффект проявляется полностью при более низкой концентрации ФУФ (1–1,5%), что, по-видимому, обусловлено более высоким содержанием ароматических групп.

Полученные результаты показывают, что при добавлении веществ со сферолито-активными функциональными группами в расплав ПОМДА, подвергенный изотермической кристаллизации выше $159-160^\circ$, при определенных критических значениях концентрации добавки наступают резкие морфологические изменения растущих структур – сначала образуются эдритные и овоидные структуры, которые затем переходят в сферолитные и сферолитоподобные структуры.

Изотермическая и неизотермическая кристаллизация ниже $159-160^\circ$ и медленном охлаждении расплава ПОМДА с исследованными добавками (в количестве до 5% и без них) приводят к росту сферолитов (рис. 1, г–е). Строение сферолитов зависит от химической природы добавки. В присутствии ФУПС наблюдается рост кольцевых сферолитов с малтийским крестом (рис. 1, г, д), а в присутствии ФУФ растут радиальные сферолиты (рис. 1, е).

Следовательно, морфологический переход при $159-160^\circ$ обусловлен главным образом химическим строением цепей ПОМДА; он был обнаружен и при кристаллизации ПОМДА в присутствии других добавок [2, 4].

Влияние концентрации уретанов на кинетику роста и на температуры плавления надмолекулярных структур. Кинетику роста надмолекулярных структур при изотермической кристаллизации в тонком слое расплава чистого ПОМДА и его смесей с ФУПС и ФУФ в количестве 0,5–5% в ука-

занных выше условиях исследовали с целью установления характера связи с морфологическими изменениями.

Полученные результаты показали, что надмолекулярные структуры в расплавленном ПОМДА без добавок растут изотермически в исследованном интервале ниже и выше 160° с постоянной и вполне воспроизводимой радиальной скоростью G . В то же время для ПОМДА со значительно меньшей термоокислительной стабильностью, исследованного ранее без добавок при 160° в аналогичных условиях, радиальная скорость уменьшается

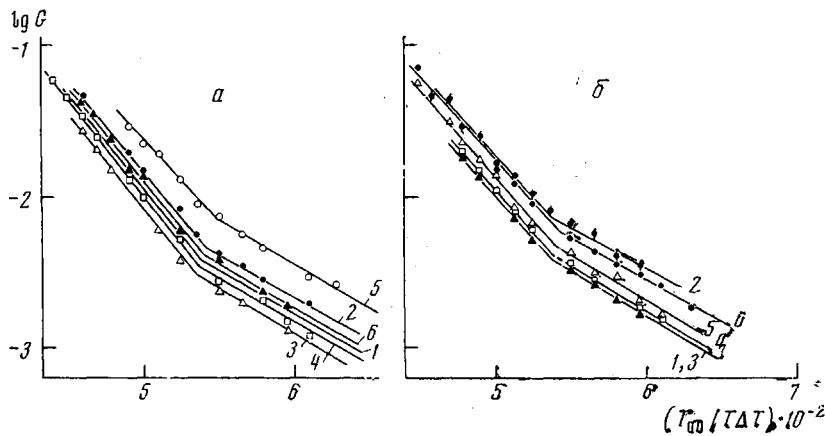


Рис. 2. Зависимость $\lg G$ от $T_{\text{пл}} / T\Delta T$ при $T_{\text{пл}} = 180^\circ$ для всех концентраций ФУПС (a) и ФУФ (b) при концентрациях 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 1,5 (4), 3 (5) и 5% (6)

во времени и плохо воспроизводима. Следовательно, линейный характер изотерм роста надмолекулярных структур при кристаллизации ПОМДА свидетельствует об отсутствии деструкции в расплаве.

Постоянная, хорошо воспроизводимая скорость изотермического роста надмолекулярных структур из расплава характерна и для различных смесей ПОМДА с ФУПС и ФУФ.

Для установления механизма роста структур полученные результаты были представлены в виде зависимости $\lg G$ от $[T_{\text{пл}}^m / T^m (\Delta T)^m]$ при $m = 1$ и 2, где $T_{\text{пл}}^0$ — температура плавления кристаллитов, $^\circ\text{K}$, $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ — степень переохлаждения расплава.

Оказалось, что эта зависимость, так же как и зависимости для других исследованных нами добавок [2, 4], представляется кривыми с $m = 1$ и 2. Поэтому нельзя ответить однозначно на вопрос, растут ли надмолекулярные структуры в исследованном интервале температур путем двумерного ($m = 1$) или трехмерного ($m = 2$) зародышеобразования.

Принимая во внимание литературные данные [6, 7], мы попытались использовать различные значения $T_{\text{пл}}^0$, однако и эти результаты не позволяют определить вторичное зародышеобразование.

Однако графики можно хорошо аппроксимировать двумя прямыми, которые пересекаются под определенным, постоянным углом при температурах, близких к 160° . Рассматривая их взаимное расположение (рис. 2) для $T_{\text{пл}}^0 = 180^\circ$ и $m = 1$, можно сделать следующие выводы.

Наклон прямых, согласно [7], является мерой величины отношения $\sigma / \Delta H$, где σ — удельная свободная поверхностная энергия кристаллитов, а ΔH — мольная энтальпия их плавления. Эта величина резко возрастает с понижением температуры изотермической кристаллизации, как и в других случаях [8]. Подобный эффект может быть обусловлен резким увеличением σ или резким уменьшением ΔH или соответствующим изменением обоих параметров вторичных кристаллитов, образующихся изотермически при охлаждении расплава ниже температуры морфологического перехода.

Принимая $\Delta H = 2,12$ эрг/мм² и считая, что ΔH не зависит от $T_{пл}^0$, как обычно считают для упрощения [6], получали значение $\sigma = 16,9$ эрг/см² выше температуры морфологического перехода и значение $\sigma = 24,9$ эрг/см² ниже температуры этого перехода.

Тип и концентрация обоих добавок не оказывают существенного влияния на σ в отличие от других исследованных нами добавок (например, новолачной смолы); этот результат показывает, что молекулы ФУПС и ФУФ не включаются в состав кристаллической решетки ламелей. По-видимо-

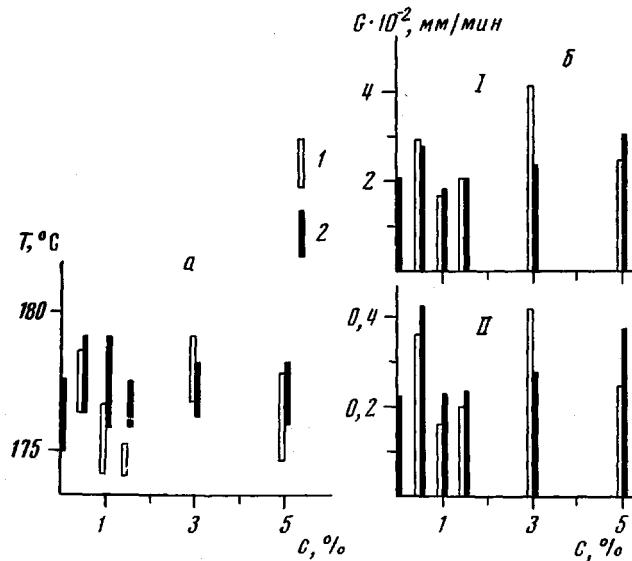


Рис. 3. Зависимость интервала плавления ПОМДА (а) и $\lg G$ (б) от концентрации ФУПС (1) и ФУФ (2) при 158 (I) и 162° (II)

му, эти добавки лишь ограниченно растворяются в ПОМДА. Учитывая постоянство скорости изотермического роста надмолекулярных структур, можно заключить, что эти добавки, вероятно, включаются в некристаллические области ПОМДА.

Как видно из рис. 2, а, скорость изотермической кристаллизации при одних и тех же температурах с увеличением концентрации добавок меняется нелинейно, однако характер этого изменения выше и ниже температуры морфологического перехода одинаков. Следует отметить, что в присутствии добавок почти во всей области исследованных концентраций надмолекулярные структуры растут с большей скоростью, чем в отсутствие добавок при одинаковых температурах; только для концентраций 1 и 1,5% скорость роста меньше или равна скорости роста без добавок.

Таким образом, при концентрациях до 1% добавки проявляют пластифицирующее воздействие, а при более высоких (1–1,5%) слабое антипластифицирующее воздействие на расплав.

Отсюда ясно, что скорость изотермического роста структур изменяется симметрично с изменением способности к течению переохлажденного расплава.

Из сравнения рис. 3, а и 3, б видно, что симметрично с кристаллизационно-кинетическими и реологическими характеристиками переохлажденных расплавов меняется и температурный интервал плавления образованных структур; из более текучих расплавов при одинаковых температурах растут кристаллиты с более высокой температурой плавления и, по-видимому, с более совершенным кристаллическим и конформационным порядком полиоксиметиленовых цепей.

Этот интересный результат также свидетельствует о том, что добавки в основном не включаются в кристаллическую решетку и, вероятно, ограниченно растворяются в расплаве, т. е. ведут себя подобно межструктурным пластификаторам [9].

По-видимому, экстремальный характер зависимости пластифицирующего воздействия добавок на расплав от их концентрации взаимосвязан с морфологическими изменениями кристаллических структур, наблюдающихся при определенных концентрациях добавок.

Выходы

Показано, что структурно-реологические свойства переохлажденного расплава полиоксиметилендиациетата в тонком слое, которые определяют морфологию и кинетику роста кристаллических структур, претерпевают чувствительные изменения под влиянием небольших добавок низкомолекулярных уретанов. Зависимость этих свойств от концентрации добавок экстремальна, и на ее вид температура кристаллизации не оказывает существенного влияния.

Институт органической химии
София

Поступила в редакцию
10 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Михайлов, Е. Недков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 312, 1970.
2. М. Михайлов, Е. Недков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 4, 297, 1971.
3. М. Михайлов, Е. Недков, Высокомолек. соед., А14, 1377, 1972.
4. М. Михайлов, Е. Недков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 4, 289, 1971.
5. М. Михайлов, Н. Пеева, Е. Недков, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 4, 305, 1971.
6. E. Limbert, E. Baer, J. Polymer Sci., A1, 3317, 1963.
7. L. Mandelkern, M. L. Jain, H. G. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.
8. F. Rybníkář, Collect. czechoslov. chem. Communic., 31, 4080, 1966.
9. Г. П. Андриапова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А13, 266, 1971.

ON THE MORPHOLOGY AND KINETICS OF GROWTH OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES IN MOLTEN MIXTURES OF POLYOXYMETHYLENE DIACETATE WITH SMALL AMOUNTS OF LOW-MOLECULAR URETHANES

M. Mikhailov, N. Peeva, E. Nedkov

Summary

A study has been made of the dependence of the morphology and growth of supermolecular structures in a thin layer of molten polyoxymethylene diacetate on the concentration of low-molecular urethanes.