

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1973

УДК 541.64:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — ПОЛИАМИД

*М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов,
А. Ш. Гойхман, А. И. Бензар*

Исследование реологических свойств расплавов смесей полиоксиметилена и полиамида показало отличия в этих свойствах как по сравнению с расплавами исходных полимеров, так и в расплавах смесей в зависимости от способа смешения и состава смесей.

На основе дополнительных структурных и термохимических характеристик делается попытка объяснения отличий реологических свойств расплавов смесей.

В связи с проблемой получения полимерных материалов с заданными свойствами большой интерес представляет исследование смесей полимеров, в частности таких, в которых между компонентами или образующими из них продуктами возможно химическое взаимодействие. Сюда относятся смеси полиоксиметилена (ПОМ) и его сополимеров с полиамидами. Хорошо известно [1], что для термостабилизации ПОМ в них одновременно с антиоксидантами вводят вещества, связывающие непрореагировавший формальдегид (акцепторы формальдегида). В качестве таких акцепторов применяются полиамиды [2]. Взаимодействие линейных высокомолекулярных полиамидов с формальдегидом может сопровождаться образованием как метиольных производных, так и метиленовых мостиков между макромолекулами полиамида, что приводит к повышению вязкости [3, 4].

В задачу данной работы входило исследование реологических свойств расплавов смесей ПОМ и полiamida-548 (ПА) в зависимости от ряда факторов (способа смешения, состава, структуры, химических реакций) и механизмов процессов, протекающих в указанных смесях.

ПОМ представлял собой сополимер формальдегида с 2% 1,3-диоксолана и имел следующие характеристики: т. пл. (по методу дифференциального термического анализа) 169°, характеристическая вязкость в диметилформамиде (ДМФА) при 150° — 0,56 дL/g; влажность — 0,16%; добавляемая к ПОМ стабилизирующая композиция содержала 0,5% антиоксиданта (НГ-2246) и 0,5% дициандиамида от веса полимера; период индукции стабилизированного ПОМ был равен 40 мин. (за это время при 222° на воздухе разлагается 1% навески полимера).

ПА представлял собой сополимер гексаметиленадипината (37%), гексаметилен себацината (19%) и капролактама (44%), характеристическая вязкость ПА в ДМФА при 150° составляла 0,270.

Смешение ПОМ и ПА вели двумя способами. По первому способу (А) крошку ПА вместе со стабилизирующей композицией для ПОМ растворяли в этиловом спирте при 60°, в раствор вносили навеску порошкообразного ПОМ, и полученную суспензию перемешивали до полного испарения спирта. Смесь высушивали до постоянного веса. По второму способу (Б) смешивали порошкообразные ПА и ПОМ в ступке. Порошкообразный ПА в этом случае получали путем осаждения из разбавленного раствора в этиловом спирте водой.

Реологические свойства расплава смесей ПОМ — ПА изучали при 190° на капиллярном вискосизметре МВ-2 [5] в диапазоне напряжений сдвига $\tau = 1,94 \cdot 10^4 - 4,0 \cdot 10^5$ дин/см². Для измерения вязкости прессовали таблетки из смесей полиме-

ров при 100° и давлении 150 ат. При определении вязкости расплава смесей время измерения скорости истечения для каждого τ было постоянным и равным 50 сек. В результате этого общее время пребывания расплава при 190° для всех смесей было постоянным и равным 25 мин. Полученные данные обрабатывали по общепринятой методике расчета вязкости для newtonовских систем [6]. Среднеквадратичная ошибка (доверительная вероятность 0,95) при определении вязкости расплава η составляла 2–5%, воспроизводимость опытов не менее 97%.

Результаты реологических исследований представлены на рис. 1. Аналогично ранее изученным нами системам гомополимер формальдегида – полиамид-54 [7], гомополимер формальдегида – ПА [8], для системы со-полимер формальдегида – ПА кривые вязкость – состав при всех τ лежат

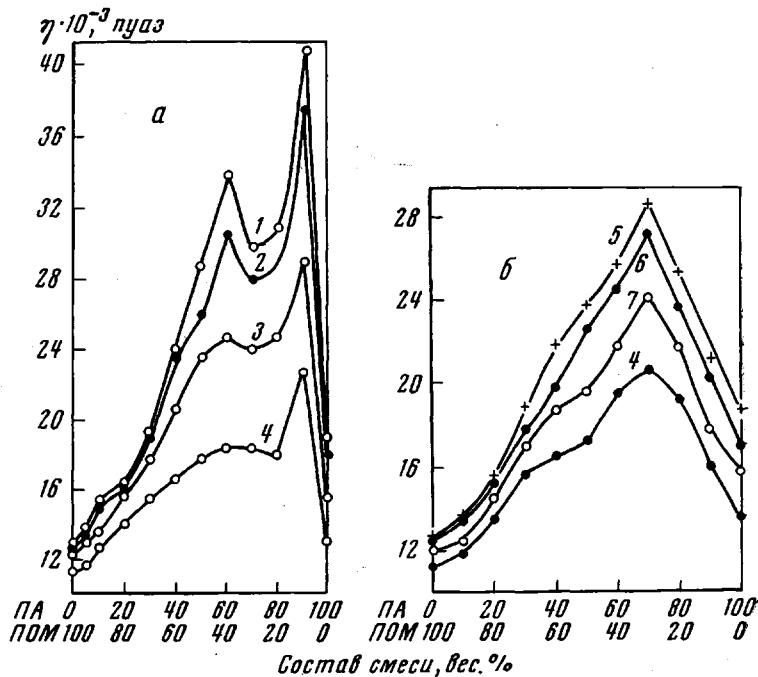


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава от состава смеси ПОМ–ПА при способах смешения А(а) и Б(б) при $\tau \cdot 10^{-5} = 0,6$ (1); 0,9 (2); 1,8 (3); 3,5 (4); 1,5 (5); 1,8 (6) и $2,5 \text{ дин}/\text{см}^2$ (7)

выше значений вязкостей расплава исходных компонентов. Способ смешения оказывает существенное влияние на характер зависимости вязкость – состав: при смешении компонентов по способу А на кривых (при $\tau < 2,5 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$) наблюдается два четко выраженных максимума, соответствующих ≈ 60 - и $\approx 90\%$ -ному содержанию ПА (рис. 1, а); для способа смешения Б кривые имеют только один максимум в области $\approx 70\%$ ПА (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, для композиций ПОМ – ПА имеет место очень большое повышение (в 2–2,5 раза) вязкости расплава смеси в экстремальных точках по сравнению с вязкостью исходных компонентов.

Механизмы процессов, протекающих в системах ПОМ – ПА и обусловливающих полученные зависимости (рис. 1), достаточно сложны, а вязкость расплава определяется многими факторами: совместимостью этих полимеров, влиянием на вязкость расплава смеси вязкости исходных компонентов, составом композиции, течением химических процессов.

Рост вязкости расплава ПОМ при введении даже небольших добавок ПА (рис. 1) может быть связан с протеканием химической реакции между формальдегидом (выделяющимся при частичной деструкции ПОМ) и NH-группой полиамида.

Для проверки сказанного на спектрометре UR-10 с использованием призм NaCl и LiF записывали ИК-спектры композиций ПОМ — ПА. Образцы для записи спектров представляли собой пленки толщиной 4–10 мкм. Пленки готовили из растворов в ДМФА исходных смесей (способы А и Б) или экструдатов этих смесей (после пропускания через вискозиметр МВ-2 при 190° и $\tau = 1,5 \cdot 10^5$ дин/см²). О течении химической реакции по NH-группе судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 3310 см⁻¹ в экструдате [$(D_{NH})_I$] по сравнению с исходной смесью [$(D_{NH})_{II}$] при одном и том же содержании ПА.

Количественная обработка спектров показала, что в образцах смесей, пропущенных через вискозиметр (в экструдатах), наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения NH, причем степень уменьшения отчетливо зависит от соотношения полимеров в смеси (рис. 2). При

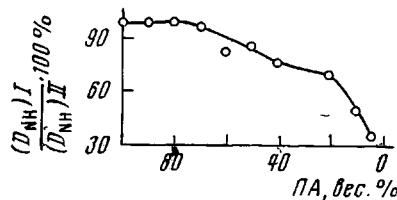


Рис. 2. Изменение отношения оптических плотностей полосы NH в экструдате и смеси в зависимости от состава композиции ПОМ—ПА

95%-ном содержании ПОМ степень замещения водорода в NH-группе полиамида максимальна (падение интенсивности составляет $65 \pm 5\%$). Предельная концентрация ПОМ, при которой еще удается зафиксировать разницу в интенсивностях полосы 3310 см⁻¹ в экструдате и исходной смеси, составляет 40%. Таким образом, результаты ИК-спектроскопии однозначно указывают на протекание химической реакции по NH-группе полиамида (при содержании последнего до 60%) в условиях плавления смеси ПОМ — ПА в вискозиметре. Об этом же свидетельствуют и данные по растворимости композиций ПОМ — ПА в ДМФА при 150°. Все образцы исходных смесей (способы смешения А и Б) полностью растворяются в указанных условиях. В образцах экструдатов при содержании ПА 2–10% наблюдается появление нерастворимого остатка, т. е. ухудшение растворимости композиции ПОМ — ПА характерно именно для тех образцов, для которых по данным ИК-спектров имело место существенное уменьшение интенсивности полосы NH (рис. 2).

По нашему мнению, полученные результаты говорят о том, что наряду с образованием метиольных производных, имеет место и локальное образование метиленовых мостиков между макромолекулами полиамида. В этом аспекте действие ПА аналогично действию высокомолекулярной добавки, всегда значительно повышающей вязкость расплава. Хотя с увеличением содержания ПА количество поперечных связей, приходящихся на одну макромолекулу, уменьшается, вязкость смеси растет, так как растет доля сшитого ПА по сравнению с долей ПОМ.

Из изложенного вытекает, что максимумы на кривых вязкость — состав (при $\approx 60\%$ ПА для способа А и при $\approx 70\%$ ПА для способа Б), по-видимому, в первую очередь определяются течением химических процессов в смесях ПОМ — ПА (при указанных в методической части условиях измерения реологических характеристик).

Учитывая, что аномальный ход кривой вязкость — состав может быть связан с аномалиями в процессах плавления и кристаллизации, нами был применен метод дифференциального термического анализа (ДТА). Процессы плавления и кристаллизации композиций ПОМ — ПА изучали на фотoreгистрирующем пирометре Курнакова со специальным алюминиевым блоком и комбинированной хромель-алюмелевой термопарой по методике, описанной в [9]. С целью выяснения природы второго максимума на кривых вязкость — состав при 90%-ном содержании ПА (рис. 1, а) методом ДТА подробно исследовали только образцы смесей и экструдатов, полученных по способу А (рис. 3, 4 и таблица). На термограммах опреде-

ляли температуры начала, пика, конца процесса плавления или кристаллизации, а также тепловые эффекты превращений, исходя из площадей полученных пиков [10]. Ошибка определения температур пиков составляла $\pm 1^\circ$, для температур начала и конца процессов $\pm 2^\circ$. Термографии фазовых переходов вычислялись с точностью $\pm 10 - 15\%$.

Результаты ДТА приводят к следующим основным выводам. В большинстве случаев композицию ПОМ — ПА можно рассматривать скорее всего как смесь высококристаллического и практически аморфного полимеров, чем как смесь двух кристаллических полимеров. Это подтверждается данными рис. 3, согласно которым для исходного ПОМ характерны рез-

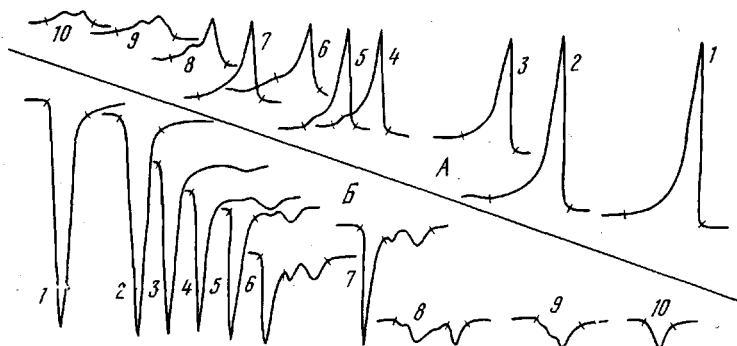


Рис. 3. Термограммы плавления (A) и кристаллизации (B) экструдатов смесей ПОМ — ПА при содержании ПА 0 (1); 5 (2); 20 (3); 40 (4); 50 (5); 60 (6); 70 (7); 80 (8); 90 (9) и 100 вес.% (10)

кие высокие максимумы, т. е. плавление и кристаллизация указанного полимера происходят в сравнительно узком температурном и временном интервале. Столь высокая скорость кристаллизации может наблюдаться в полимерах с высокорегулярной структурой, каким является полиоксиметилен. По сравнению с ПОМ исходный ПА имеет незначительную степень кристалличности и характеризуется несовершенным внутренним порядком (судя по форме пиков), что, как будет показано далее, полностью согласуется с рентгенографическими данными. Исходя из сказанного, об-

Температуры плавления и кристаллизации экструдатов смесей ПОМ — ПА

| ПА в смеси, вес.% | Temperatury fazovix perexodov, °C | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Плавление * | | | Кристаллизация * | | | | | |
| | Пом | | | ПА | | | | | |
| | T_H | T_P | T_K | T_H | T_P | T_K | T_H | T_P | T_K |
| 0 | 145 | 169 | 179 | 153 | 149 | 135 | — | — | — |
| 5 | 146 | 168 | 177 | 150 | 147 | 133 | — | — | — |
| 20 | 148 | 171 | 178 | 154 | 148 | 137 | — | 121 | — |
| 40 | 146 | 168 | 175 | 151 | 147 | 137 | — | 121 | — |
| 50 | 144 | 169 | 176 | 152 | 149 | 137 | — | 121 | — |
| 60 | 144 | 169 | 176 | 153 | 150 | 136 | — | 121 | 115 |
| 70 | 142 | 169 | 178 | 152 | 150 | 138 | — | 119 | 112 |
| 80 | 144 | 165 | 173 | 150 | 139 | — | 125 | 120 | 113 |
| 90 | 145 | 164 | 171 | — | — | — | 137 | 123 | 116 |
| 100 | 145 | 164 | 171 | — | — | — | 128 | 120 | 112 |

* На термограммах плавления и кристаллизации экструдатов смесей ПОМ — ПА (рис. 3) температуры начала T_H и конца T_K фазовых переходов отмечены черточками.

суждение процессов, протекающих в смесях ПОМ — ПА, в дальнейшем будет вестись с позиций известных из литературы работ, касающихся закономерностей для смесей кристаллических и аморфных полимеров [11] с учетом, однако, того, что метод ДТА в ПА все же регистрирует фазовый переход.

Температуры и теплоты фазовых переходов ПОМ в композициях изменяются в зависимости от содержания ПА (рис. 3, 4). Это свидетельствует о том, что рассматриваемая система не представляет собой простую механическую смесь. По-видимому, при введении полиамида в полиоксиметилене образуются иные кристаллические формы как по виду и размерам,

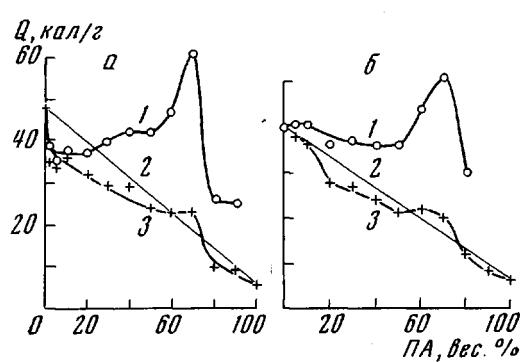


Рис. 4

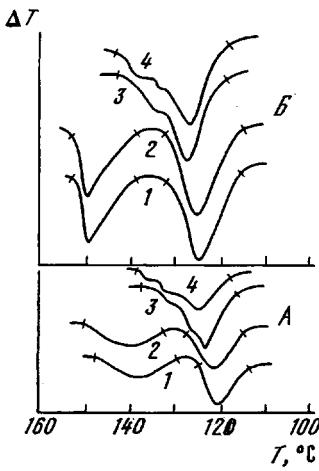


Рис. 5

Рис. 4. Изменение теплоты плавления композиций ПОМ — ПА в зависимости от состава исходных смесей (а) и для экструдатов смесей (б):
1 — теплота плавления, рассчитанная на 1 г ПОМ; 2 — аддитивные значения теплоты, относенные к 1 г смеси (или экструдата); 3 — теплоты, рассчитанные на 1 г смеси (или экструдата), исходя из экспериментальных данных

1 — теплота плавления, рассчитанная на 1 г ПОМ; 2 — аддитивные значения теплоты, относенные к 1 г смеси (или экструдата); 3 — теплоты, рассчитанные на 1 г смеси (или экструдата), исходя из экспериментальных данных

Рис. 5. Термограммы первой (1, 3) и второй кристаллизации (2, 4) исходной смеси (1, 2) и экструдата (3, 4) состава ПОМ — 90% ПА по способам смешения А и Б

так и по степени упорядоченности, чем в самом исходном полимере. Подобные закономерности для смесей кристаллических и аморфных полимеров наблюдали в работе [11], где был сделан вывод о том, что независимая кристаллизация полимеров в смесях не является общим правилом — в большинстве случаев введение аморфного полимера в кристаллический существенно влияет на процессы кристаллизации последнего.

Термограммы кристаллизации смесей и экструдатов смесей ПОМ — ПА (рис. 3, кривые Б) свидетельствуют, что при содержании ПА > 50% в системах происходят существенные качественные изменения. Это выражается в коренном изменении вида термограмм (рис. 3, кривые 6—9), появлении трех — четырех пиков вместо двух, присущих ПОМ и ПА, и резком понижении температур и теплот фазовых переходов ПОМ. Данные ДТ и рентгеноструктурного анализа позволяют предположить, что появление дополнительных пиков на термограммах экструдатов связано с образованием в смесях небольшого количества ПОМ, обладающего несовершенной структурой. При 80%-ном содержании ПА уже весь введенный полиформальдегид обладает такой структурой. На термограмме кристаллизации композиции ПОМ — 90% ПА полиформальдегид вообще себя не проявляет (по-видимому, из-за более несовершенной структуры), вследствие чего получается один общий пик кристаллизации вместо двух раздельных (рис. 3). По той же причине теплота плавления Q полиоксиметиlena в двух последних композициях снижается примерно в два раза (рис. 4),

а пик кристаллизации регистрируется при 139° (рис. 3, кривая 8) вместо 149° для исходного ПОМ.

Результаты ДТА подтверждают, что при приготовлении смесей по способу Б достигается чисто механическое смешение компонентов без их существенного влияния друг на друга. На рис. 5 представлены термограммы кристаллизации композиции ПОМ – 90% ПА, приготовленной двумя способами. При спиртовом способе смешения ПОМ даже в исходной смеси характеризуется очень размытым пиком, низкой теплотой и температурой кристаллизации (рис. 5, А, кривые 1, 2). Для смеси того же состава, полученной по способу Б, наблюдается другая картина: сколько бы раз

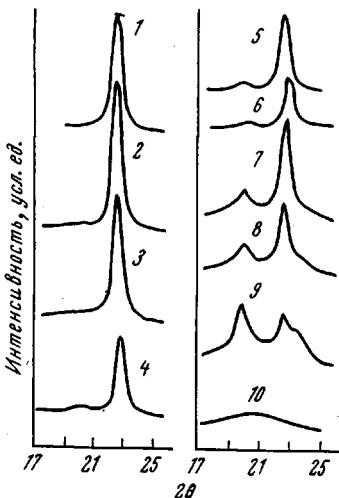


Рис. 6

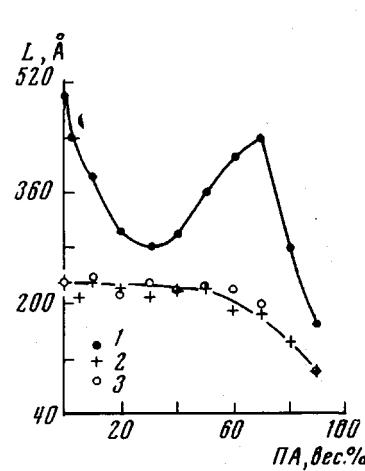


Рис. 7

Рис. 6. Дифрактограммы исходных смесей ПОМ–ПА (способ смешения А) при содержании ПА в смеси 0 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5); 50 (6); 60 (7); 70 (8); 90 (9) и 100% (10)

Рис. 7. Зависимость эффективного поперечного размера кристаллита ПОМ L в экструдатах (1), таблетках (2) и исходных смесях (3) от состава (способ смешения А)

ни переплавляли смесь, четкий резкий пик кристаллизации ПОМ не исчезает, теплота и температура кристаллизации полиформальдегида не уменьшаются (рис. 5, Б, кривые 1, 2). Действие сдвигового напряжения, как при способе А, так и при способе Б вызывает ухудшение кристаллической структуры ПОМ, в результате чего композиция ПОМ – 90% ПА дает один общий пик на термограммах кристаллизации (рис. 5).

Полученные нами результаты рентгеноструктурных исследований композиций ПОМ – ПА хорошо коррелируют с данными ДТА.

Дифрактограммы записывали на установке УРС-50ИМ, излучение $\text{Cu}K\alpha$ (Ni-фильтр), щель 0,25 м.м. Объектами служили исходные смеси ПОМ – ПА (способы смешения А и Б), таблетки, полученные прессованием смесей при 100° и давлении 150 ат, и экструдаты. По уширению линии на дифрактограмме (рефлекс ПОМ 100) оценивали эффективный поперечный размер L упорядоченных областей, используя уравнение Лауз [12].

Данные рентгеноструктурного анализа позволяют отметить следующее.

Причиной второго максимума (рис. 1, а) на кривых вязкость – состав (при $\approx 90\%$ -ном содержании ПА), по-видимому, является кристаллизация ПА на частицах ПОМ при смешении компонентов по способу А. Сказанное подтверждается данными рис. 6, согласно которым состояние ПА в результате смешения существенно меняется, а именно: на дифрактограммах смесей, содержащих 10–40% ПОМ, ПА дает четкий кристаллический рефлекс, в то время как дифракция от исходного полиамида

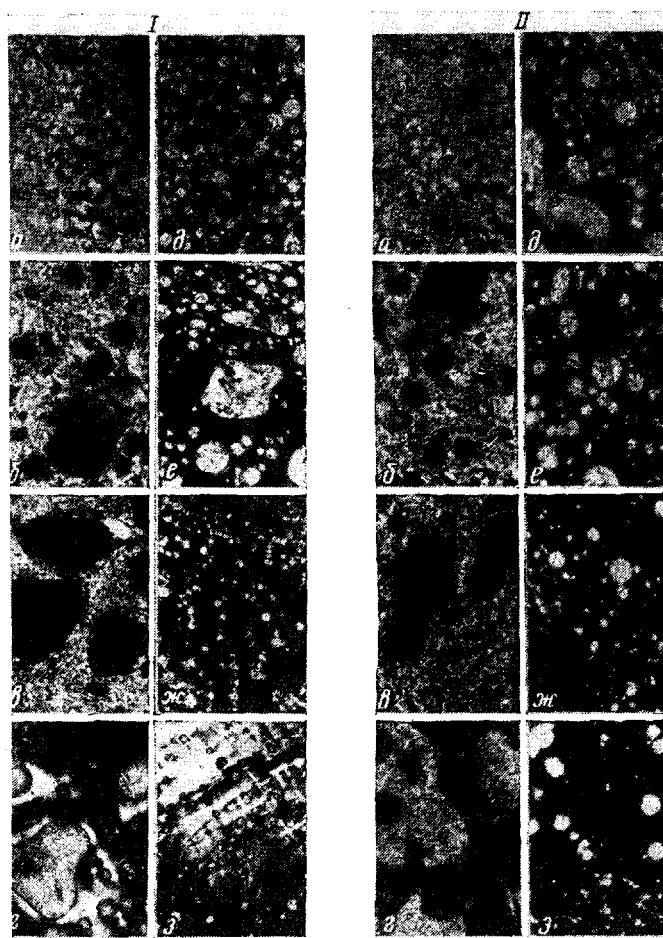


Рис. 8. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов смесей ПОМ—ПА для способа смешения А (I) и Б (II) при содержании ПА в смесях 0 (a); 2 (b); 10 (c); 50 (e); 60 (d); 70 (f); 80 (g) и 90% (h)

представляет собой размытое гало, характерное для аморфных полимеров или полимеров с очень мелкокристаллической дефектной структурой. Наиболее интенсивно ПА кристаллизуется в смеси, отвечающей составу 10% ПОМ—90% ПА (рис. 6). По мере увеличения содержания ПОМ, а также при переходе от смеси к таблетке, экструдату способность ПА к кристаллизации ослабевает.

По данным рентгеноструктурного анализа простое механическое перемешивание порошков ПОМ и ПА (способ смешения Б) не приводит к изменению состояния ПА (в смесях с ПОМ) по сравнению с исходным порошкообразным ПА.

Величина поперечного размера кристаллита ПОМ является функцией состава и существенно меняется при переходе от исходной смеси к экструдату (рис. 7). Ход кривой зависимости L от состава для экструдатов симбатен с ходом кривой зависимости теплоты кристаллизации ПОМ от состава (рис. 4, б, кривая 1). Интересно отметить, что рефлексы ПОМ не изменяют своего положения при переходе смесь — экструдат ($d_{100} = 3,89 \text{ \AA}$), в то время как для ПА наблюдаются большие смещения максимума (от $2\theta = 20^\circ$ до $21^\circ 31'$) при переходе от смеси к экструдату. Это свидетельствует об образовании более плотной кристаллической структуры

при кристаллизации из расплава и связано, возможно, с присущим большинству ПА полиморфизмом.

С целью получения дополнительной информации о свойствах смесей ПОМ – ПА был использован метод оптической микроскопии. Анализ микрофотографий поперечных срезов экструдатов исследуемых смесей (рис. 8) позволяет заключить следующее.

Морфология надмолекулярной структуры ПОМ существенно изменяется при введении ПА и определяется содержанием последнего. При концентрации ПА > 40% введение каждого последующих 10% ПА качественно меняет надмолекулярную структуру смеси. Так, при 80- и 90%-ном содержании ПА ПОМ образует только мелкие кристаллические точки, что согласуется с ранее высказанным (на основании данных ДТА и рентгенографии) предположением о несовершенной кристаллической структуре ПОМ при больших содержаниях полиамида.

Судя по микрофотографиям, способ смешения компонентов практически не влияет на надмолекулярную структуру и состояние смешиваемых компонентов до содержания ПА ≈ 70%. При 80- и 90%-ном содержании ПА микрофотографии для двух указанных способов существенно отличаются. Это различие в первую очередь касается состояния ПА. При смешении по способу А микрофотография подтверждает наличие кристаллического ПА (особенно в композиции 10% ПОМ – 90% ПА); в случае способа Б – ПА в поле микроскопа совершенно черный, т. е. он практически не вызывает рассеяния лучей.

Весь приведенный экспериментальный материал позволяет заключить следующее. Величина вязкости расплава ПА при добавлении в него 10% ПОМ определяется состоянием не полиформальдегида, а состоянием ПА, на которое существенно влияет способ смешения.

Причиной появления второго максимума на кривых вязкость – состав (рис. 1, а) является интенсивная кристаллизация ПА из спиртового раствора на частичках полиформальдегида. Действительно, для способа приготовления смеси, устраняющего кристаллизацию ПА на частичках ПОМ (смешение порошков двух полимеров), максимума на кривых вязкость – состав в области 90%-ного содержания ПА не наблюдается (рис. 1, б).

Киевский технологический институт
легкой промышленности
Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
2 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Алишоев, В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 4, 12, 1962.
2. В. Р. Алишоев, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Высокомолек. соед., 5, 644, 1963.
3. T. L. Cairns, H. D. Foster, J. Amer. Chem. Soc., 71, 651, 1949.
4. Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, В. В. Гурьянова, Э. Г. Розанцев, О. Н. Нитче, Высокомолек. соед., 6, 1737, 1964.
5. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
6. J. M. McKelvey, J. Gavis, T. G. Smith, Soc. Plast. Engng., 13, 29, 1957.
7. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Изв. ВУЗов. Технология легкой пром-сти, 1968, № 5, 63.
8. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, Химич. волокна, 1970, № 5, 74.
9. М. В. Цебренко, Ю. Ю. Керча, А. В. Юдин, Изв. ВУЗов. Технология легкой пром-сти, 1968, № 6, 57.
10. Н. А. Нечитайло, П. И. Санин, И. М. Толчинский, Пласт. массы, 1961, № 8, 3.
11. М. А. Натов, Л. Б. Пеева, Высокомолек. соед., 8, 1846, 1966; Докл. АН СССР, 175, 645, 1967; В. Л. Кабаиванов, М. А. Натов, Докл. Болг. АН, 18, 825, 1965.
12. Ch. R usch e r, Faserforsch. und Textilltechn., 9, 485, 1958.