

Подобные зависимости K от r для полимерных пленок в данной области r не были описаны в литературе. Полученные экспериментальные данные и теория [3] позволяют рассчитывать r и объемную долю капилляров в массе полимеров.

В. П. Будтов, В. П. Воробьев, Б. И. Сажин

Поступило в редакцию
15 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Diffusion in Polymers, ed. J. Crahk, G. S. Park, London—New York, 1968.
2. Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, т. 2, «Мир», 1968, стр. 229.
3. R. M. Vagge, Appl. Mat. Res., 2, 129, 1963.
4. H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 60, 1177, 1956.
5. С. Э. Фриш, А. В. Тимореева, Курс общей физики, т. 1, Гостехиздат, 1949, стр. 233.

УДК 541.64 : 539

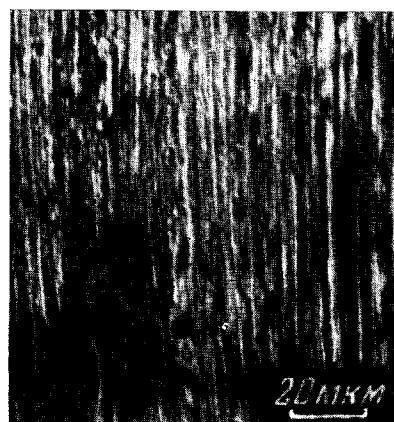
ЯВЛЕНИЕ ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

При экструзии расплавов смесей ряда полимеров, один из которых отличается более высокой температурой плавления и кристалличностью, обнаружено новое, интересное явление, которое, по-видимому, связано со структурной (межпачечной) пластификацией [1]. Существо явления заключается в том, что быстрокристаллизующийся компонент смеси образует волокна практически бесконечной длины малого поперечного сечения, диаметр которого зависит от состава смеси и режима экструзии. Следует отметить, что подобное явление наблюдается также при растяжении образцов расплавов. Особенно показательно явление структурной пластификации, сопровождающееся волокнообразованием, в экструдате или в растягиваемом образце из смесей сополимера формальдегида с 2% 1,3-диоксолана и сополимера капролактама (44%), гексаметиленадипината (37%), гексаметиленсебацината (19%). Могут быть использованы и другие смешанные сополиамиды, а также гомополиамиды. Для выделения из полиамидной матрицы волокон высококристаллического компонента удобно пользоваться методом ее растворения или экстрагирования. Этим определяется выбор полимера матрицы.

При экструзии расплава смеси указанных выше полимеров (180—220°) через капилляр диаметром 1 мм и длиной 8 мм экструдат может содержать сотни тысяч волокон, тогда как для исходного высококристаллического компонента наблюдается только сферолитная структура без каких-либо признаков волокнообразования. Смесь быстрокристаллизующегося компонента (например, полиоксиметиlena (ПОМ)) с другим полимером (например, сополиамидом), охлажденная из расплава в статических условиях, также не обнаруживает волокнообразования.

Существенное значение имеет способ получения смеси и ее состав. Смешение рассматриваемых компонентов производится смешиванием порошкообразного ПОМ со спиртовым раствором сополиамида. Наиболее интенсивное волокнообразование наблюдается при достаточно высоких содержаниях сополиамида (выше 50%). Оптимальная концентрация сополиамида в спиртовом растворе составляет около 20%. Последнее связано с тем, что при более высоких концентрациях раствор оказывается слишком вязким и в нем трудно смешивается ПОМ; при более низких концентрациях — неудовлетворительно распределение порошкообразного ПОМ.

Интенсивность волокнообразования зависит от совершенства гомогенизации расплава смеси полимеров. Это следует из того, что число



Продольный срез экструдата, содержащего 40% ПОМ

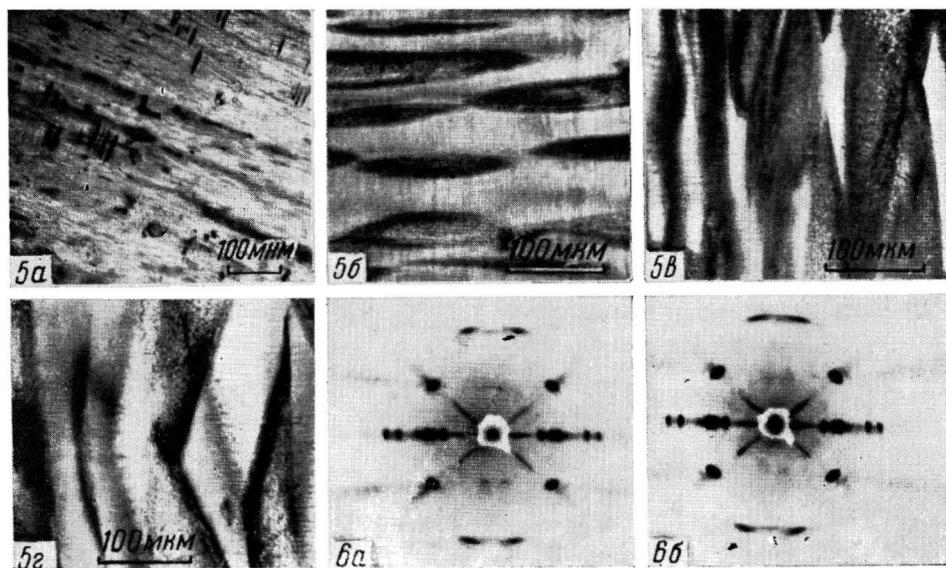


Рис. 5. Микрофотографии структуры ориентированной пленки полипропилена на разных стадиях окисления

Длительность окисления 130 (a), 385 (б), 600 (в) и 780 мин. (г), $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст., толщина 300 мкм, 130°

Рис. 6. Широкоугловые рентгенограммы исходного (a) и глубоко (2300 мин.) окисленного полипропилена (б)

волокон увеличивается, а их диаметр соответственно уменьшается при повторном продавливании расплава через капилляр, что, как известно, повышает гомогенность смесей полимеров.

После экстрагирования из затвердевшего экструдата сополиамида (этиловым спиртом при 70°) ПОМ остается в виде пучка тончайших волокон диаметром $< 1 \text{ мкм}$.

На рисунке представлен продольный срез экструдата, содержащего 40% ПОМ. Образец был получен из смеси порошкообразного ПОМ с 20%-ным раствором сополиамида в спирте и трижды продавливался через капилляр при $\tau = 3,9 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$ и 190° (см. вклейку к стр. 565).

Следует еще раз подчеркнуть, что описанное явление волокнообразования в смесях полимеров, содержащих быстрокристаллизующийся более высокоплавкий компонент, является достаточно общим явлением и наблюдается, например, для следующих смесей: полипропилен — сополиамид, полиэтилен — сополиамид, полипропилен — полистирол, полиоксиметилен — полиэфир, полипропилен — полиэтилен и др.

*М. В. Цебренко, А. В. Юдин, М. Ю. Кучинка,
Г. В. Виноградов, К. А. Зубович*

Поступило в редакцию
15 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.