

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:539.2:677.4

ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМЕСЕЙ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН — СОПОЛИАМИД

*М. Ю. Кучинка, Ю. В. Пасечник, В. Е. Вишневский,
Т. С. Шостак, Манфред Якоб, М. В. Цебренко,
Г. В. Виноградов, А. В. Юдин*

Исследованы особенности надкристаллитной структуры полиоксиметиленовых (ПОМ) волокон в экструдатах смесей полиоксиметилен — сополиамид. Установлено, что при концентрациях ПОМ в смеси больше 50% он образует радиальные сферолиты, а при концентрации меньше 50% — цилиндрические сферолиты, лучи которых направлены преимущественно вдоль оси экструзии. В цилиндрических сферолитах ПОМ величина большого периода и эффективного продольного размера кристаллитов уменьшается на 30–40 Å по сравнению с радиальными сферолитами. Величина свободной энергии торцевых граней кристаллитов ПОМ в смесях понижается. Эти отличия обусловлены кристаллизацией ПОМ в расплавленной сополиамидной матрице в капилляре вискозиметра.

Ранее было показано [1], что при продавливании расплава гетерогенной смеси полиоксиметилен (ПОМ) — сополиамид (СПА) через капилляр вискозиметра в экструдатах образуются тонкие волокна ПОМ, диаметр которых зависит от концентрации компонентов.

Данное сообщение посвящено изучению структуры и термодинамических свойств волокон ПОМ в зависимости от концентрации компонентов в смеси.

Экструдаты смесей ПОМ с сополимером капролактама (44%), гексаметиленадипината (37%) и гексаметиленсебацината (19%) получали продавливанием в воздушную среду с температурой 20° расплава смесей через капилляр вискозиметра MB-2 [2] диаметром 0,8 мм, длиной 8 мм при 190° и напряжения сдвига $3,9 \cdot 10^5$ дин/см². Характеристики исходных полимеров приведены в таблице.

Смешение полимеров осуществляли высаждением их из общего растворителя (диметилформамида) при 155° с последующей сушкой пленки в вакууме при 60° до постоянного веса.

Рентгенографические исследования проводили в больших и малых углах на установке ДРОН-1 и малоугловом дифрактометре в медном излучении с применением никелевого фильтра. Рентгенограммы получали в вакуумной камере с точечной коллимацией рентгеновского излучения. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик — Эрдеи. Навески образцов составляли 0,2 г, скорость нагревания и охлаждения 3,5 град/мин.

Микроскопические исследования проводили на микроскопе MPI-5. Продольные срезы экструдатов получали на ультрамикротоме УМТП-2.

При концентрации ПОМ $\geq 50\%$ (рис. 1, а), когда он является матрицей*, в экструдатах наблюдается преимущественный рост нормальных радиальных сферолитов [3], а при содержании ПОМ $< 50\%$ в основном образуются специфические цилиндрические сферолиты (рис. 1, б), в ко-

* Под матрицей подразумевается тот полимер, содержание которого в смеси $> 50\%$. При этом взаимодействие на границе матрицы и внедренного в нее полимера в данной работе не рассматривается.

К статье М. Ю. Кучинка и др., к стр. 1382

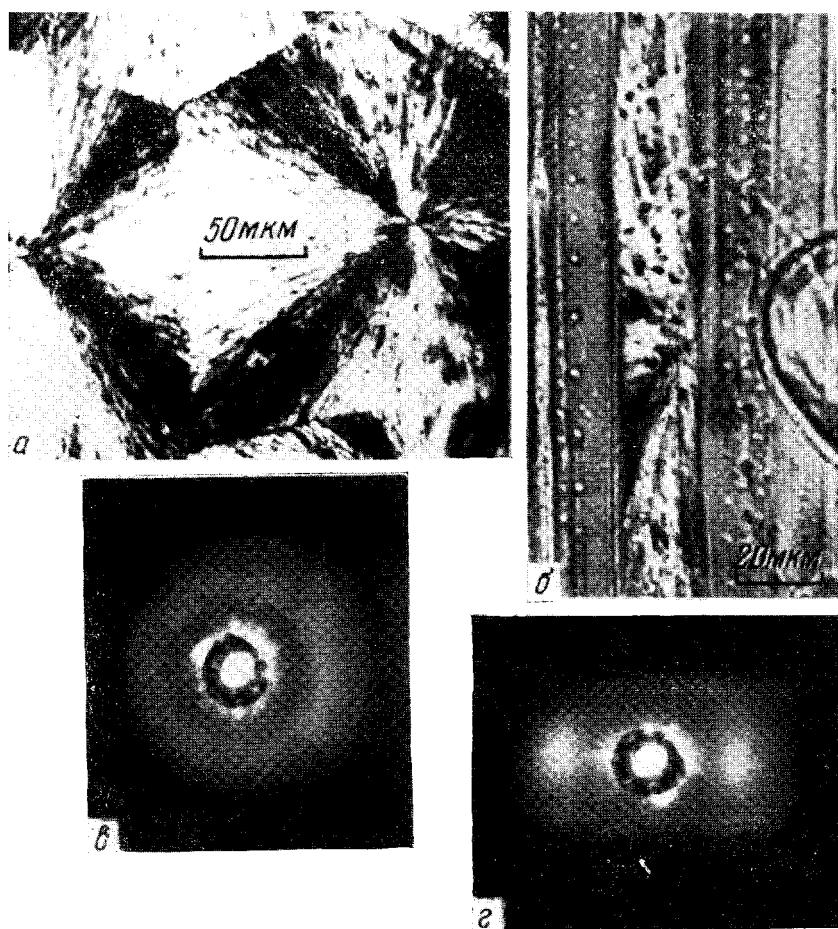


Рис. 1. Микрофотографии (а, б) и малоугловые рентгенограммы (в, г) образцов ПОМ с радиальными (а, в) и цилиндрическими сферолитами (б, г).

торых лучи направлены преимущественно вдоль оси экструзии. (Термин «цилиндрические», таким образом, относится только к внешней форме сферолитов.) Доля волокон, содержащих такие сферолиты, возрастает с уменьшением концентрации ПОМ, и при концентрации ПОМ $\leq 30\%$ нормальные радиальные сферолиты практически отсутствуют. Расстояния между центрами цилиндрических и радиальных сферолитов ПОМ близки и определяются, по-видимому, в основном термодинамическими условиями кристаллизации, а диаметр цилиндрических сферолитов — концентрацией

Характеристики исходных полимеров

| Полимер | Вид | $[n]^{150^\circ}$ ДМФА | $T_{пл.}^\circ\text{C}$ | Стабилизирующие добавки |
|---------|---|------------------------|-------------------------|---|
| ПОМ | Высокодисперсный порошок диаметром 70 мкм | 0,56 | 171 | 0,5% дициандиамида и 0,5% 2,2-метиленбис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) |
| СПА | Гранулы | 0,270 | 165 | — |

компонентов. С понижением концентрации ПОМ в смеси от 50 до 5% средний диаметр сферолитов уменьшается от 15 до 5 мкм.

Дифракция рентгеновых лучей в малых углах на цилиндрических сферолитах (рис. 1, г) дает дискретный максимум, расположенный на экваторе рентгенограммы, а дифракция в больших углах свидетельствует об *a*-текстуре кристаллитов ПОМ (см. вклейку к стр. 1295).

Аналогичные рентгенограммы дает и прицельная съемка отдельных лучей радиального сферолита [3]. Поэтому можно, по-видимому, полагать, что «цилиндрические» сферолиты являются теми же радиальными сферолитами, но не могут расти в поперечном направлении из-за ограниченности диаметра струи ПОМ в расплавленной матрице СПА в капилляре вискозиметра.

Необходимо отметить, что такие дифракционные картины не наблюдались для волокон ПОМ, полученных обычным способом формования [4]. Однако в отличие от радиальных в цилиндрических сферолитах как значение большого периода D , так и величина периода складывания макромолекул уменьшаются от 194 до 150 Å с понижением концентрации ПОМ, а эффективный продольный размер L_{105} — от 134 до 105 Å (рис. 2). Поперечный размер $L_{100} \approx 160$ Å и межплоскостные расстояния d_{100} и d_{105} практически не меняются. Исследование блочных образцов сплавов, не подвергнутых экструзии, показало, что СПА не влияет на величину D и L_{105} ПОМ.

По нашему мнению, уменьшение высоты складывания макромолекул в ламелях цилиндрических сферолитов обусловлено тем, что кристаллизация ПОМ происходит в капилляре вискозиметра в расплавленной матрице СПА, причем растущие кристаллиты ПОМ ориентированы так (*a*-текстура), что их торцевые грани перпендикулярны тем нормальным напряжениям, обусловленным эффектом Вейссенберга [5, 6], которые в свою очередь перпендикулярны скорости сдвига. В том же случае, когда кристаллиты имеют *c*-текстуру, например для полистирила, при кристаллизации в капилляре вискозиметра нормальные напряжения приводят к увеличению периода складывания молекул до возникновения кристаллитов с вытянутыми цепями [7].

Кристаллизация ПОМ в капилляре вискозиметра в присутствии СПА приводит и к изменению его термодинамических свойств.

На рис. 3 представлена зависимость температуры плавления от продольного размера кристаллитов для исследованных экструдатов, построен-

пая в координатах уравнения Гоффмана — Викса [8]

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h, L} \right],$$

где σ_e — свободная поверхностная энергия; $T_{\text{пл}}^0$ — равновесная температура плавления; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; L — продольный размер кристаллитов; Δh — энталпия плавления единицы объема кристалла.

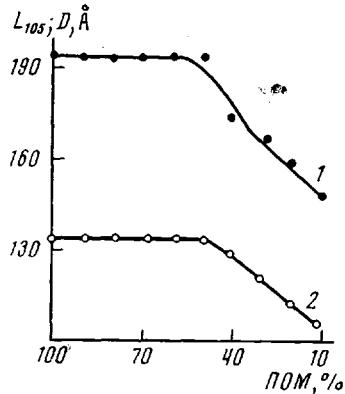


Рис. 2. Зависимость эффективного продольного размера кристаллита L_{105} (2) и величины большого периода (1) от состава смеси ПОМ

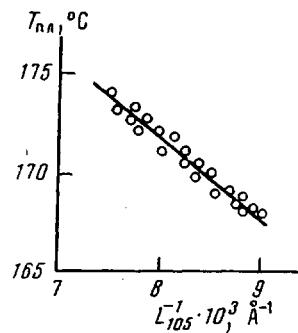


Рис. 3. Зависимость температуры плавления ПОМ от продольного размера кристаллитов

Обращает на себя внимание линейная зависимость $T_{\text{пл}} - 1/L$ в исследованном интервале, что косвенно указывает на наличие структурной периодичности в ПОМ, закристаллизованном в присутствии СПА.

Принимая $\Delta h_f = 2,21 \cdot 10^6$ эрг/см³ [9], определяли σ_e торцевой грани кристаллита из угла наклона прямой, анализируемой в соответствии с вышеприведенным уравнением: $\sigma_e = 105$ эрг/см².

Ранее были проведены аналогичные расчеты для ПОМ, закристаллизованного в отсутствие СПА [4]. Получали $\sigma_e = 125$ эрг/см². Различия в значениях σ_e лежат вне ошибок проведенных расчетов. По-видимому, уменьшение свободной поверхностной энергии торцевых граней кристаллитов обусловлено в основном увеличением степени складывания [10, 11] и локализацией напряжений на складчатых поверхностях ламелей [12] при кристаллизации ПОМ в расплавленной матрице СПА в капилляре вискозиметра. Влияние на величину σ_e возможной взаимной растворимости сегментов молекул ПОМ и СПА, вероятно, незначительно, так как системы гетерогенны и несовместимы.

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
23 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, К. А. Зубович, Высокомолек. соед., Б15, 566, 1973.
2. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
3. K. O'Leary, R. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B2, 261, 1968.
4. Т. С. Шостак, М. Ю. Кучинка, В. В. Анохин, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972, вып. 10, стр. 103.
5. Н. И. Малинин, Коллоидн. ж., 22, 162, 1960.
6. А. Я. Малкин, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 162.
7. J. H. Southern, R. S. Porter, J. Appl. Polymer Sci., 14, 2305, 1970.
8. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1723, 1962.
9. D. R. Carter, E. Baer, J. Appl. Phys., 37, 4060, 1966.
10. T. Korenaga, F. Hamada, A. Nakajima, Polymer J., 3, 21, 1972.
11. D. R. Beech, J. Booth, C. J. Pickles, R. R. Sharpe, I. R. Waring, Polymer, 13, 246, 1972.
12. R. J. Roe, H. F. Cole, E. P. Otocka, Polymer Preprints, 12, 311, 1971.