

5. E. Lippert, W. Nägele, Z. analyt. Chem., 170, 1, 1959.
 6. А. И. Серебренников, Диссертация, 1971.
 7. N. Geacintov, G. Oster, T. Cassen, J. Opt. Soc. America, 58, 1217, 1968.
 8. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
 9. J. W. Mc. Bain, W. B. Lee, J. Phys. Chem., 31, 1676, 1927.
 10. А. И. Серебренников, Г. В. Авилов, И. А. Малахова, Ю. Е. Радугина, Тезисы 1-й Всесоюзной конференции по бессеребренным и необычным фотографическим процессам, Киев, 1972.
-

УДК 541.64:536.495

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ СМЕСЕЙ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Н. В. Яшкова

В работе [1] было показано, что пленки и волокна, полученные из термодинамически несовместимых, но кинетически устойчивых растворов смесей термостойких полимеров обладают более высоким комплексом термических свойств, чем из гомополимеров.

В настоящем сообщении рассматриваются свойства системы кинетически неустойчивых при физическом смешении растворов термостойких полимеров, одним из которых является полиамид (ПА), другим — полиамидокислота (ПАК).

ПА синтезирован из 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФО) и терефталоилхлорида с логарифмической вязкостью 2,44, ПАК — из диагидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и ДФО с логарифмической вязкостью 2,0.

В качестве объектов исследования использовали растворы полимеров и их смеси 12% концентрации в диметилацетамиде (DMA), пленки и волокна, сформованные по мокрому методу в водно-органическую осадительную ванну. Пленки толщиной 8–10 $\mu\text{м}$ тщательно отмывали от растворителя, осадителя и сушили в вакууме при 40° в течение 24 час., а затем подвергали термообработке (имидизации) в вакууме при 350° в течение 10 мин.

Волокна после формования подвергали имидизации с целью превращения амидокислотных групп в имидные и ориентационному термовытягиванию в 1,8–2 раза, после чего оно имело толщину 25 текс, прочность $(40-45) \cdot 10^{-2}$ н/текс при удлинении 9–10%. Устойчивость растворов смесей ПА и ПАК в значительной степени определяется составом смеси (табл. 1). Смеси ПА–ПАК состава 90 : 10, 85 : 15, 75 : 25 (по массе) являются некоторое время (10–12 час.) устойчивыми, а затем начинается процесс расслаивания, который выражается не только в разделении смеси, но и в выпадании твердого полимера.

При увеличении в системе доли ПАК свыше 75% массы получить устойчивую смесь вообще не представляется возможным: раствор сначала застуждается, а затем полимеры полностью выпадают в осадок.

Изучение смешанной системы ПА–ПИ* в твердой фазе как на примере полимеров (пленки), так и волокон при высоких температурах, выявило интересные свойства этих смесей.

Для тех составов смеси, которые являются либо не смешивающимися (50:50 и 25:75), либо неустойчивыми (75:25), динамические термограммы пленок, полученные на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей (скорость подъема температуры 9 град/мин) вплоть до температуры 400–500°, близки к гомополимерным (рис. 1) и занимают промежуточное положение между кривыми для гомополимеров. Однако результаты исследования термостойкости волокон из тех же смесей в сравнении с ПА волокном при 350 и 400° (табл. 2) принципиально отличны. Если волокно из

* Система ПА – ПИ образуется из ПА – ПАК в результате термической имидизации при температуре 350°.

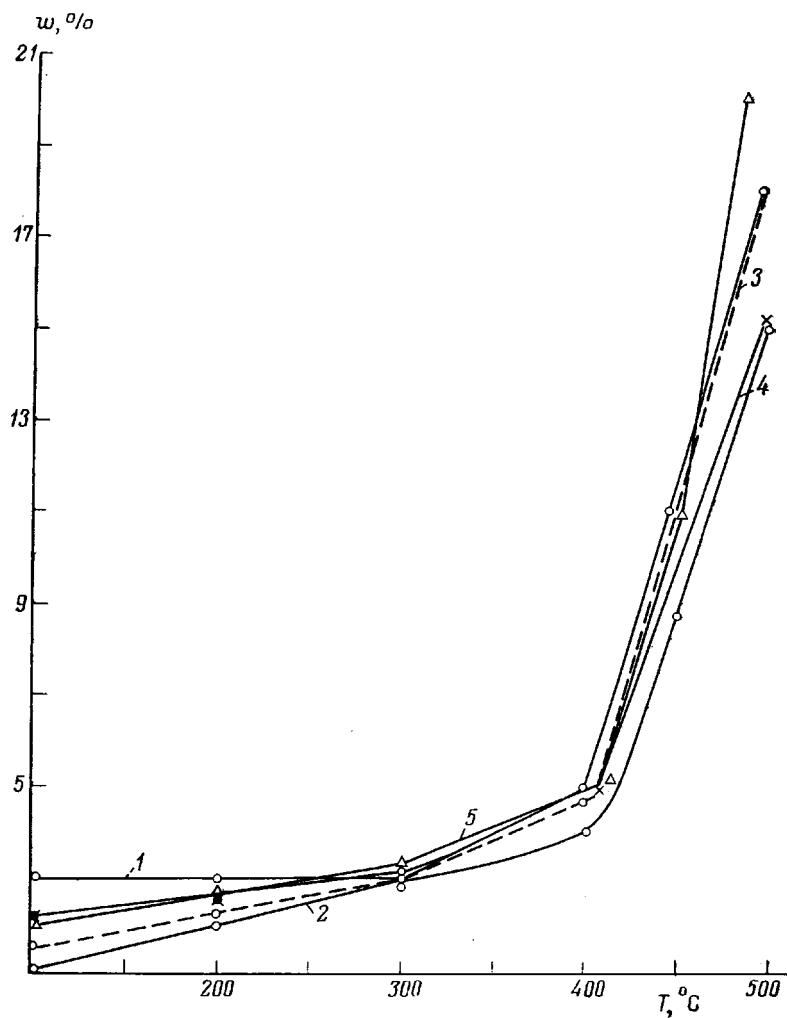


Рис. 1. Термогравиметрические кривые (w – потеря веса) гомополимеров ПА (1), ПИ (2) и их смесей, содержащих 25 (3), 50 (4) и 75% ПИ (5)

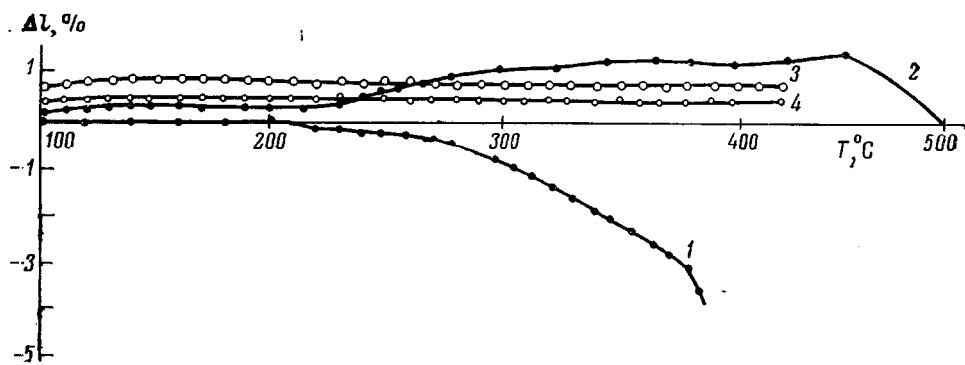


Рис. 2. Термомеханические кривые волокон, из ПА (1), ПИ (2) и из их смесей, содержащих 10 (3) и 25% ПИ (4)

Таблица 1

Изменение свойств растворов смесей ПА – ПАК в зависимости от соотношения компонентов в течение времени

Содержание ПАК в смеси, вес.%	Наблюдаемые изменения, происходящие в растворе, сутки		
	1	2	3
10	Прозрачный до 10–12 час. выдерживания	Образуются пленки	Мутность и пленки
15	Прозрачный до 10 час. выдерживания	»	»
25	То же	»	»
50	Мутность	Мутность	Идет расслоение
75	Гелеобразная масса с по- следующим выпадением осадка	Выпадает осадок	Выпадает осадок
85	Выпадает осадок	»	»
90	То же	»	»

Таблица 2

Сравнительные данные по термостойкости волокон из смеси ПА – ПИ и волокна из гомо-ПА

Содержание ПИ в смеси, вес.%	Сохранение прочности (%) после прогрева при температуре							
	350°				400°			
	время, часы							
	1	5	10	1	2	3	4	
0	Волокно хруп- кое, рвется в зажимах	Сгорело	Сгорело	Волокно нельзя исследовать, рвется в зажимах	Сгорело	Сгорело	Сгорело	
10	110	100	50	65	60	35	35	
25	80–120	80	40–50	65–70	60	30	30	

ПА даже по истечении короткого времени становится хрупким и прочность его невозможно замерить, то волокна из смеси ПА:ПИ, содержащей от 10 до 25% полиимидного компонента, после прогрева при 350° в течение 10 час. сохраняют 50% своей прочности, при 400° – 35%. Термомеханические кривые этих волокон (рис. 2) при 20% нагрузке от разрывной также резко отличаются от волокна из ПА. Волокна из смесей не претерпевают никаких деформационных изменений вплоть до температуры полного разрушения, что является также чрезвычайно интересным фактом. В то же время волокно из ПА, начиная с температуры 280°, проявляет резкую усадку. Температура разрушения волокон из смеси составляет 420°, тогда как из ПА – 380°.

Таким образом, несмотря на то, что термические свойства пленок из гомополимеров и их смесей близки между собой, волокна из тех же смесей полимеров обладают значительно лучшими показателями как по термостабильности, так и термомеханическим свойствам.

Наблюдаемому явлению в настоящее время трудно дать однозначное объяснение. Можно предположить, что деформационные силы, действующие на формуемую нить, способствуют ориентации и уплотнению макроэлементов структуры волокна. При этом увеличивается поверхность контактов между частицами составляющих компонентов (ПА и ПИ). При высокотемпературном прогреве между ними могут происходить реакции

с образованием межмолекулярных связей типа $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$, на что указывает отрицательное отклонение от аддитивности в ИК-спектрах полосы 1640 cm^{-1} , ответственной за валентные колебания NH-групп поли-

амидной составляющей [2]. Рост кинетической цепи термоокислительного распада в таких умеренно «прощитых» волокнах естественно будет сильно затруднен.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Кудрявцев, Р. Г. Федорова, Высокомолек. соед., Б17, 83, 1975.
2. Р. Г. Федорова, М. В. Шаблыгин, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1973, № 2, 14.

УДК 541.64:532.135

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ПО ПРИЗНАКУ РАСТЕКАНИЯ РАСПЛАВА ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

М. П. Платонов

Обычно ПЭ высокого давления характеризуют индексом расплава I_m , плотностью ρ и предельным числом вязкости $[\eta]$. Часто случается, что эти показатели совпадают для промышленных образцов, имеющих различное ММР. Ниже показано, что для ПЭ высокого давления имеет место зависимость поверхностных свойств расплава от ММР, причем она настолько существенна, что может быть использована в качестве метода для исследования и идентификации образцов.

Сущность способа характеристики полимера по растеканию расплава по твердой поверхности состоит в том, что образцы полимера цилиндрической формы и одинакового размера массой от 5 до 50 мг устанавливают торцом на горизонтальную поверхность неизменного качества (например, на стекло), выдерживают в инертной газообразной среде или в вакууме при температуре, обеспечивающей растекание, после чего определяют изменение формы. Если в начальный момент краевой угол смачивания больше равновесного значения, то полимер будет растекаться. Количественной мерой способности полимера к растеканию служит индекс растекания расплава

$$\gamma = d/d_0,$$

где d_0 — диаметр исходного цилиндрического образца, d — диаметр круга смоченной поверхности. Погрешность определения γ — 1,5 %.

На рис. 1 приведены зависимости γ от продолжительности опыта при 190° для образцов ПЭ высокого давления, синтезированных в реакторе трубчатого типа и характеризуемых различными значениями I_m . Видно, что γ монотонно возрастает и достигает равновесных значений, которые отличаются для образцов с различными значениями I_m .

Движущей силой растекания является уменьшение свободной поверхностной энергии при изменении межфазных площадей контакта от начальных значений до равновесных [1–3]. Силами, препятствующими растеканию, является инерция капли и ее вязкость. Согласно [1], препятствующая сила пропорциональна вязкости и градиенту скорости вязкого течения вдоль высоты капли. Следует отметить, что вязкость расплава полимера, являясь функцией строения макромолекул, оказывает влияние на значение γ , если состояние равновесия еще не достигнуто. Увеличение ММ приводит к повышению вязкости, т. е. к более медленному приближению к меньшему равновесному значению γ . Единая направленность изменения γ под действием поверхностных сил и вязкости позволяет ускорить анализ и идентифицировать полимер в стандартных условиях на стадии приближения к равновесию.