

УДК 541.64 : 532.135

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОПОЛИАМИДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РАСПЛАВА И МИКРОСТРУКТУРУ ЭКСТРУДАТОВ
СМЕСЕЙ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН – СОПОЛИАМИД**

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

Исследованы вязкостные и эластические свойства расплавов смесей полиоксиметилена с сополиамидами, отличающимися по химической природе и вязкости расплава, а также микроструктура экструдатов, полученных на основе этих смесей. Результаты подтвердили тесную взаимосвязь реологических свойств смешиваемых полимеров, характера структурообразования при течении и физико-механических свойств получаемых изделий.

Данные литературы [1–4], а также выполненные нами исследования [5–8] свидетельствуют о тесной взаимосвязи между реологическими свойствами расплава смешиваемых компонентов, расплава смеси и морфологией гетерогенных смесей, которая в значительной степени формируется при течении расплавов смесей полимеров и определяет физико-механические свойства изделий. Важность указанной проблемы состоит в том, что знание перечисленных взаимосвязей и закономерностей дает возможность сознательного и целенаправленного управления структурообразованием и свойствами полимерных композиций.

Ранее проведенные поисковые опыты [9], а также ряд патентных данных [10, 11] свидетельствуют о том, что волокнообразование одного полимера в массе другого при течении наблюдается при определенных соотношениях вязкостей смешиваемых компонентов, а именно, когда вязкости последних близки. Однако этот вопрос систематически и детально не исследован. Неясно, в каком конкретно соотношении должны быть вязкости полимеров смеси и играет ли именно этот фактор определяющую роль среди других при реализации специфического волокнообразования [12].

Учитывая, что явление специфического волокнообразования очень четко реализуется при течении расплавов смесей полиоксиметилена с сополиамидом 548 [7], в данной работе ставилась задача оценить влияние природы сополиамида (матричного полимера) на реологические свойства расплава и микроструктуру экструдатов смесей полиоксиметилен – сополиамиды. Использованием трех различных сополиамидов (табл. 1) в принципе достигалось различное соотношение вязкости этих полимеров, хотя и в довольно нешироких пределах.

Для смешения с сополиамидами использовали один и тот же образец полиоксиметилена, подробно охарактеризованный в работе [6]. Там же описана методика смешения. Составы исследованных смесей варьировали в широких пределах, используя не менее десяти различных соотношений компонентов.

Исходные данные для расчета вязкости расплава получали на капиллярном вискозиметре постоянных давлений MB-2 [13] при 190° для смесей полиоксиметилен – сополиамид II и полиоксиметилен – сополиамид III, при 200° – для смесей полиоксиметилен – сополиамид I (при 190° не было воспроизводимости опытов). Среднеквадратичная ошибка среднего арифметического (доверительная вероятность 0,95) при

Таблица 1
Характеристика сополиамидов

Показатели	Ультрамид IC (сополиамид I)	Сополиамид 548 (сополиамид II)	Сополиамид 54 (сополиамид III)
Состав	Сополимер гексаметиленадипината (33,3%), ε-капролактама (33,3%) и 4,4'-диаминодипиклогексилметанадипината (33,4%)	Сополимер гексаметиленадипината (37%), гексаметиленебацината (19%) и ε-капролактама (44%)	Сополимер ε-капролактама (50%) и гексаметиленадипината (50%)
Температура плавления (по данным ДТА), °C	Не регистрируется	165	175
Степень кристалличности (по данным ДТА)	0	5	9
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,12	1,11	1,12

Таблица 2

Соотношение реологических параметров для расплавов полиоксиметилен и сополиамидов при $\tau = 4,13 \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$

Соотношение	Значение соотношений для смесей		
	ПОМ : сополиамид I	ПОМ : сополиамид II	ПОМ : сополиамид III
вязкостей смешиваемых полимеров	0,61	0,76	0,83
разбухания экструдатов	1,0	1,0	1,1
режимов течения *	0,9	0,9	0,9

* Режим течения — тангенс угла наклона касательной в данной точке кривой течения.

определенном градиенте скорости сдвига и вязкости не превышала $\pm 5\%$ во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига $\tau = (0,21-5,35) \cdot 10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$.

Об эластических свойствах расплава судили по величине разбухания B экструдатов, подвергнутых отжигу. Отрезок экструдата, обрезанный непосредственно у выходного сечения капилляра, длиной 50 мм отжигали в силиконовой жидкости при 170° для смесей с сополиамидом II; при 175° для смесей с сополиамидом III и 200° для смесей с сополиамидом I. Экструдат охлаждали, очищали от силиконовой жидкости и измеряли диаметр. Эксперименты показали, что уже в течение 3 мин. во всех случаях достигалось постоянное значение диаметра экструдата, которое с увеличением времени отжига до 15 мин. не изменялось. Поэтому отжиг экструдатов во всех случаях проводили в течение 3 мин. Эксперименты хорошо воспроизводились, поэтому значения диаметра экструдатов после отжига $D_{\text{вк}}$ рассчитывали как среднее арифметическое 5-7 измерений. Указанные условия отжига отвечали всем требованиям, отмеченным в работе [14], и обеспечивали полное восстановление высокоэластической деформации, запасенной расплавом при течении. Среднеквадратичная ошибка среднего арифметического (доверительная вероятность 0,95) при определении B в этом случае не превышала $\pm 7\%$.

Микроструктуру экструдатов смесей анализировали по микрофотографиямоперечных и продольных срезов в поляризованном свете. Фотографирование производили с помощью микроскопа МБИ-15.

Получение комплексной нити из ультратонких полиоксиметиленовых волокон осуществляли путем формования жилки ($T=190^\circ$, фильерная вытяжка 1000%) на лабораторной установке, экстрагирования из нее сополиамида этиловым спиртом и последующего вытягивания нити на лабораторном вытяжном стенде при 150° .

При использовании трех различных сополиамидов в качестве матричных полимеров в смеси с полиоксиметиленом в принципе достигалось различное соотношение вязкостей полиоксиметилен и сополиамида ($\eta_{\text{ПОМ}}/\eta_{\text{СПА}}$) *, что отражено в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что использованные сополиамиды наиболее существенно отличаются по вязкостным свойствам расплава. Это различие

* ПОМ — полиоксиметилен, СПА — сополиамид.

было бы еще более резким, если бы все они были испытаны при 190°. Эксперименты показали, что уже такого различия реологических свойств смешиваемых компонентов достаточно, чтобы получить существенно различные вязкости расплавов смесей, различный характер кривых $\eta=f$ (состав) при постоянстве всех прочих условий ([15], рис. 1).

Общим для всех трех исследованных систем является то, что кривые вязкость — состав неаддитивны, лежат выше значений вязкостей исходных компонентов и имеют экстремумы.

Несмотря на относительно небольшое различие вязкостных свойств изученных сополиамидов, процессы структурообразования в экструдатах

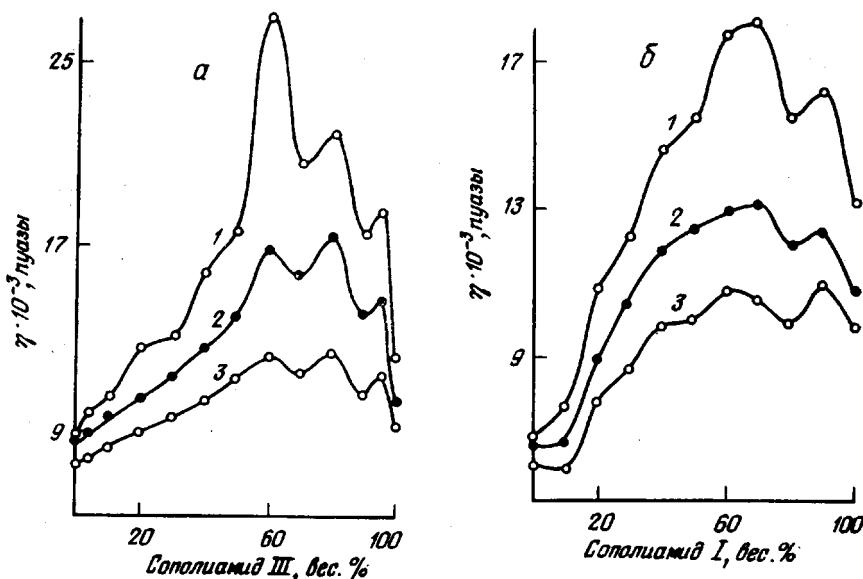


Рис. 1. Зависимость вязкости расплава от состава смеси полиоксиметилена с сополиамида III (a) и I (б) при $\tau \cdot 10^{-5} = 0,64$ (1); 2,26 (2) и 4,13 дин/см² (3)

их смесей с полиоксиметиленом существенно отличаются (рис. 2). В случае сополиамида I, когда соотношение вязкости расплава полиоксиметилена к вязкости сополиамида составляет 0,61, достигается наиболее высокая степень диспергирования полиоксиметилена и наиболее равномерное распределение частиц по сечению, совершенно отсутствуют пленки. С ростом отношений $\eta_{\text{пом}}/\eta_{\text{сп}}$ (даже в исследованных пределах, табл. 2) структурообразование меняется в направлении ухудшения диспергирования полиоксиметилена, появления грубых волокон, множества пленок.

Данные по разбуханию отожженных экструдатов (рис. 3) коррелируют с микроструктурой. Несмотря на то, что экструдаты смесей полиоксиметилен — сополиамид I получены при 200° (разбухание ослабляется с повышением температуры), величины B для них в ряде случаев превосходят таковые для экструдатов полиоксиметилен — сополиамид II ([15], рис. 1), полиоксиметилен — сополиамид III (рис. 3, a).

По нашему мнению, зависимость величины разбухания от степени диспергирования волокнообразующего компонента должна носить экстремальный характер, т. е., начиная с определенного уровня диспергирования, разбухание будет уменьшаться до значений B смешиваемых полимеров. Таким образом, высокая степень диспергирования не всегда однозначно ведет к улучшению волокнообразования. Поэтому, чтобы рекомендовать предпочтительно использовать какой-либо из изученных сополиамидов, необходимо было получить дополнительные данные. С этой целью проведено формование моноволокон из смесей полиоксиметилена с образцами сополиамидов I—III (в количестве 80%). Из моноволокон экстрагировали

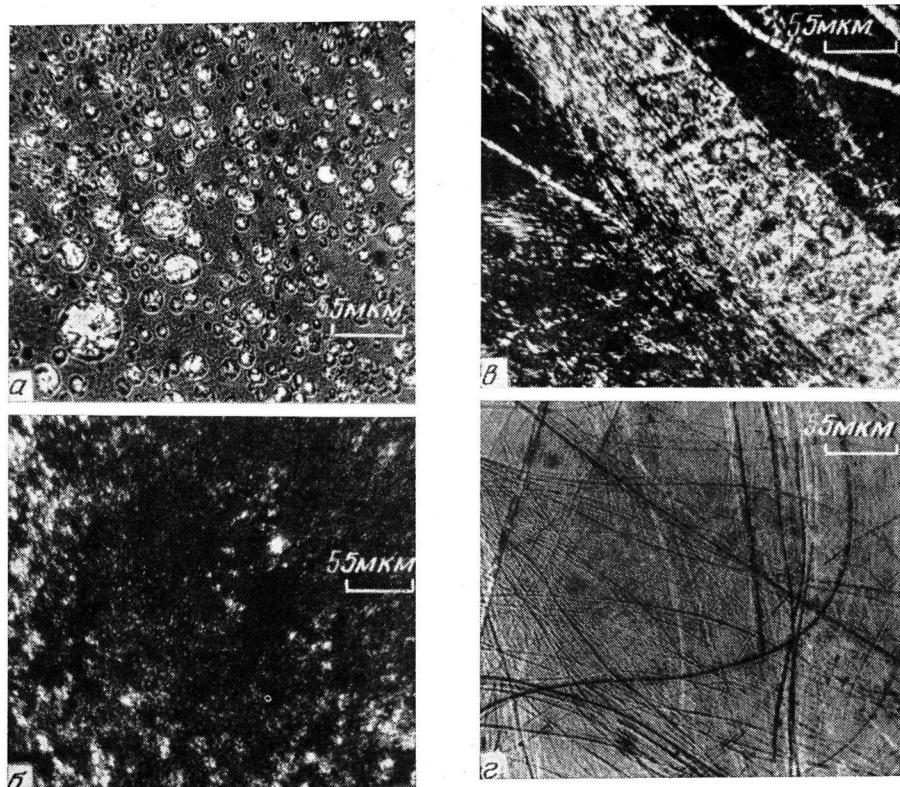


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов экструдатов полиоксиметилена с 70% сополиамида III (а) и 70% сополиамида I (б), а также микрофотографии волокон, полученных после отмыки сополиамида из экструдатов смесей полиоксиметилена с 80% сополиамида III (в) и с 80% сополиамида I (г)

матричный полимер (сополиамид) этиловым спиртом, а полученные непрерывные комплексные нити дополнительно вытягивали и определяли физико-механические свойства (табл. 3).

Сопоставление данных табл. 2 и 3 свидетельствует о резком влиянии соотношения вязкостей на свойства получаемых нитей из ультратонких полиоксиметилевых волокон.

Таблица 3

Влияние природы сополиамида на свойства полиоксиметиленовой комплексной нити, сформированной из смесей полиоксиметилен – сополиамид

Композиция *	Плотность волокон, г/см ³	Номер метрический, м/г	Разрывная прочность ** (кГ/мм ²)		Удлинение, %	Начальный модуль, кГ/мм ²	Остаточная прочность, %	
			по номе- ру	по пло- щади по- перечно- го сече- ния			в узле	в пет- ле
ПОМ – сополи-амид II	1,419	800	98	89	14	1390	76	70
ПОМ – сополи-амид III	1,420	700	68	67	10	980	60	65
ПОМ – сополи-амид I	1,420	650	59	55	10	860	70	75

* Состав композиций ПОМ : СПА = 20 : 80 вес. %.

** Расчет прочности производили, как описано в работе [16].

Наиболее высокими физико-механическими показателями характеризуются нити на основе смесей полиоксиметилен — сополиамид II, для которых вязкость расплава матрицы в 1,31 раза превышает вязкость волокнообразующего компонента. Изменение соотношения $\eta_{\text{ПОМ}}/\eta_{\text{СПА}}$ как в одну, так и в другую сторону приводит к ухудшению свойств нити. Таким

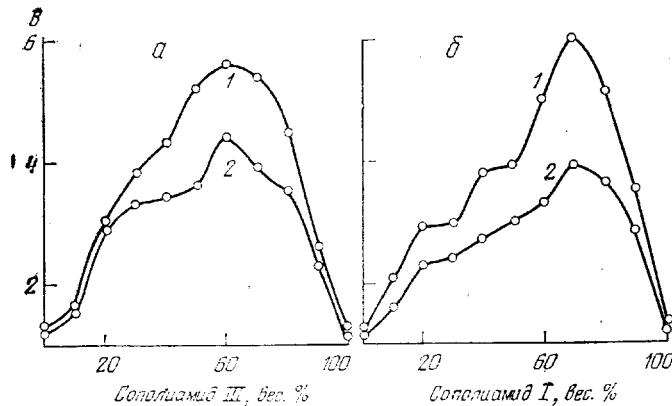


Рис. 3. Зависимость разбухания экструдата от состава смеси полиоксиметилена с сополиамидаами III (а) и I (б) при значениях $\tau \cdot 10^{-5} = 4,13$ (1) и 1,6 (2)

образом, полученные данные подтверждают прямую взаимосвязь реологических свойств смешиваемых полимеров, характера структурообразования при течении и свойств получаемых изделий. Действительно, как показали детальные микроскопические исследования, падение прочности и начального модуля нитей из смесей полиоксиметилен — сополиамид I связано с наличием в экструдатах (и отмытых нитях) коротких волоконец и большого числа шарообразных полиоксиметиленовых частиц (рис. 4), что приводит к уменьшению разрывной нагрузки.

Из изложенного вытекает, что высокая степень диспергирования одного компонента в другом — необходимое, но недостаточное условие для отчетливого проявления специфического волокнообразования. При определенном соотношении вязкостей высокая степень диспергирования достигается, однако доля полиоксиметиленов, находящегося в виде шариков и коротких волоконец, возрастает.

Поисковые эксперименты показали, что уменьшить долю указанных типов образований полиоксиметиленена

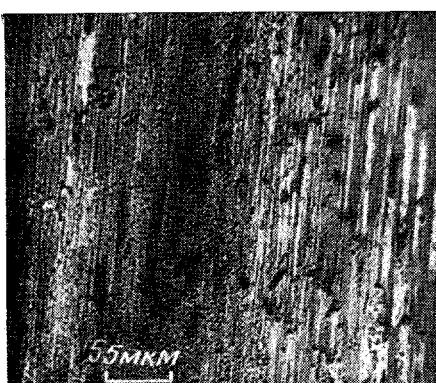


Рис. 4. Микрофотография, иллюстрирующая наличие шарообразных полиоксиметиленовых частиц и коротких волокон в экструдате смеси полиоксиметилена с 80% сополиамида I

можно за счет применения резкого капилляра. Это свидетельствует о том, что шарики и короткие волоконца образуются не только при течении по капилляру, но и в значительной степени за счет релаксационных процессов в зоне разбухания, которые можно подавить быстрым повышением вязкости и затвердеванием за счет охлаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Han, Y. W. Kim, Trans. Soc. Rheol., 19, 245, 1975.
2. J. M. Starita, Trans. Soc. Rheol., 16, 339, 1972.
3. C. D. Han, Y. W. Kim, J. Appl. Polymer Sci., 18, 2589, 1974.
4. В. Н. Кулезиев, А. В. Грачев, Ю. П. Мирошников, Коллоидн. ж., 38, 265, 1976.
5. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Г. В. Виноградов, А. Ш. Гойхман, А. И. Бензар, Высокомолек. соед., A15, 1790, 1973.
6. M. V. Tsebrenko, M. Yakob, M. Yu. Kuchinka, A. V. Yudin, G. V. Vinogradov, Intern. J. Polymer Mater., 3, 99, 1974.
7. Т. И. Аблазова, М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, Б. В. Ярлыков, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., A18, 1385, 1975.
8. M. Yakob, M. V. Cebrenko, A. V. Yudin, G. V. Vinogradov, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 333, 1976.
9. А. В. Юдин, М. В. Цебренко, М. Ю. Кучинка, Г. В. Виноградов, Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в вузах УССР, 1974, № 7, 3.
10. A. H. Davis, C. B. Howard, A. D. George, B. F. Earl, Англ. пат., 1280676, 1972, РЖХим, 1973, 8C1109II.
11. A. L. Breen, Пат. США, 3546063, 1970; РЖХим, 1971, 14C1071II.
12. А. В. Юдин, М. В. Цебренко, М. Якоб, М. Ю. Кучинка, В. Е. Вишневский, Г. В. Виноградов, Препринты докладов Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, 3, 139, 1974.
13. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
14. L. A. Utracki, Z. Bakerdjian, Musa R. Kamal, J. Appl. Polymer Sci., 19, 481, 1975.
15. М. В. Цебренко, А. В. Юдин, Химични влакна – производство и преработка, доклады II национальной конференции, Варна, 1976, стр. 394.
16. М. Якоб, Кандидатская диссертация, Киев, Технологический институт легкой промышленности, 1974.

THE EFFECT OF COPOLYAMIDE NATURE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF A MELT AND THE MICROSTRUCTURE OF EXTRUDATES OF THE POLYOXYMETHYLENE-COPOLYAMIDE MIXTURES

Tsebrenko M. V., Benzar A. I., Yudin A. V., Vinogradov G. V.

Summary

Viscous and elastic properties of the melts of the mixtures of polyoxymethylene with copolyamides that differ by the chemical structure and melt viscosity are investigated, as well as the microstructure of extrudates obtained on the basis of these mixtures. The results have proved a close relation between the rheological properties of the mixed polymers, the character of structure formation under flow and the physico-mechanical properties of the products obtained.
