

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фишер Е. В. // Физическая химия полимеров за рубежом. М., 1970. С. 9.
2. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоев Р. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2404.
3. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 645.
4. Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. 484 с.
6. Базаров И. П. Термодинамика. М., 1983. 344 с.
7. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 333 с.

Ленинградское высшее училище  
железнодорожных войск  
и военных сообщений  
им. М. В. Фрунзе

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
05.05.91

УДК 541.64:532.135

© 1991 г. Е. Г. Коган, О. В. Васильева, В. А. Платонов,  
Н. П. Кручинин, В. Г. Куличихин

### НЕУСТОЙЧИВОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ИЗОТРОПНОГО И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕРМОПЛАСТОВ

Методом капиллярной реометрии исследованы условия появления реологической нестабильности в расплавах смесей ароматического полисульфона и ЖК-сополиэфира. Добавки ЖК-компоненты смещают начало возникновения неустойчивости в область более высоких скоростей экструзии, приводя к образованию более качественных волокон. Введение ЖК-полиэфира сдерживает также наступление периодических пульсаций нити (резонанса) при вытяжке смесевых волокон.

При исследовании реологических свойств расплавов смесей ароматического полисульфона (ПСФ) на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона и ЖК-сополиэфира Ультракс KR-4002 (фирма BASF, ФРГ) в условиях капиллярного течения было обнаружено, что небольшие добавки ЖК-компонента расширяют область стабильного течения [1]. Было высказано предположение, что наличие в экструдатах жестких асимметричных образований ЖК-полимера, несовместимого с матричным ПСФ, приводит к снижению суммарной высокоэластичности системы, ответственной за возникновение неустойчивости типа эластической турбулентности, подобно тому как это происходит в смесях эластомеров с высокодисперсным наполнителем, например сажей [2]. В настоящей работе эта проблема рассмотрена более подробно в условиях формирования химических волокон расплавным методом.

Формование включает два основных деформационных процесса: сдвиговое течение в каналах фильеры (и это сродни капиллярному течению) и одноосное растяжение формующейся нити на участке между выходом из канала и приемным устройством (так называемая фильерная вытяжка). И в том и в другом случаях возможно возникновение возмущений, вызывающих изменение формы волокна. Для участка вытяжки речь идет

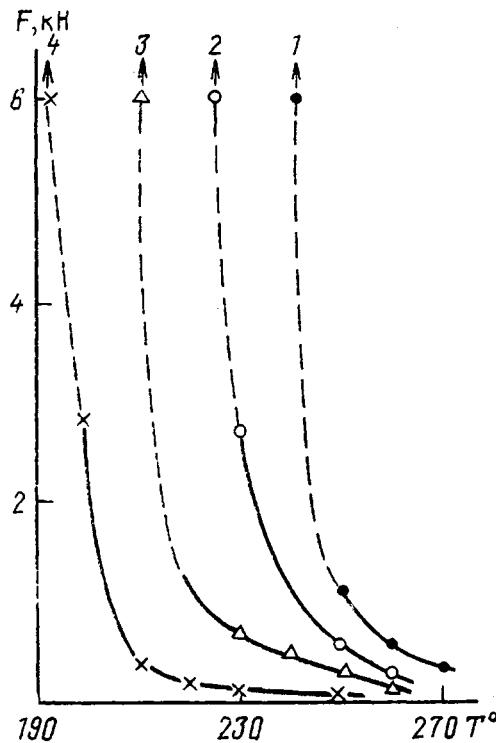


Рис. 1. Зависимости силы  $F$  от  $T$  для ПСФ (1) и смесей ПСФ:ПЭФ состава 97:3 (2), 90:10 (3) и 70:30 (4), полученные при скорости истечения  $v_1=0,076$  см/с ( $D=1$  мм,  $L/D=20$ )

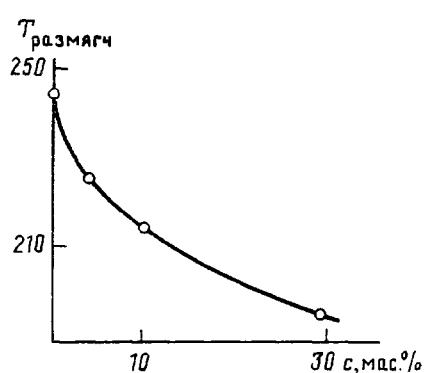


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения от содержания ПЭФ в смесях ПСФ:ПЭФ

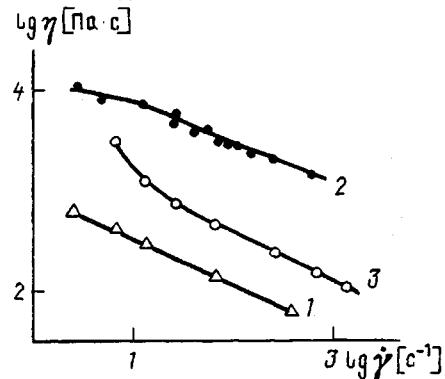


Рис. 3. Кривые течения при  $250^\circ$  для чистого ПЭФ (1) и смесей ПСФ:ПЭФ состава 90:10 (2) и 70:30 (3)

о возможности возникновения резонанса, т. е. колебательного процесса, приводящего к периодическому изменению диаметра формующейся нити. Ранее резонанс наблюдался при получении волокон из расплавов изотропных гибкоцепных полимеров [3] и при сухо-мокром формировании ЖК-растворов поли-*n*-фенилентерефталамида [4]. В работе [5] было высказано предположение о возможности возникновения резонанса и при формировании ЖК-расплавов сополимера *n*-оксибензойной и *n*-оксинафтойной кислот (Вектра А-900, фирма «Хёхст-Селаниз»).

В качестве объектов исследования использовали смеси ПСФ с ЖК-полиэфиром (ПЭФ) на основе ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты при соот-

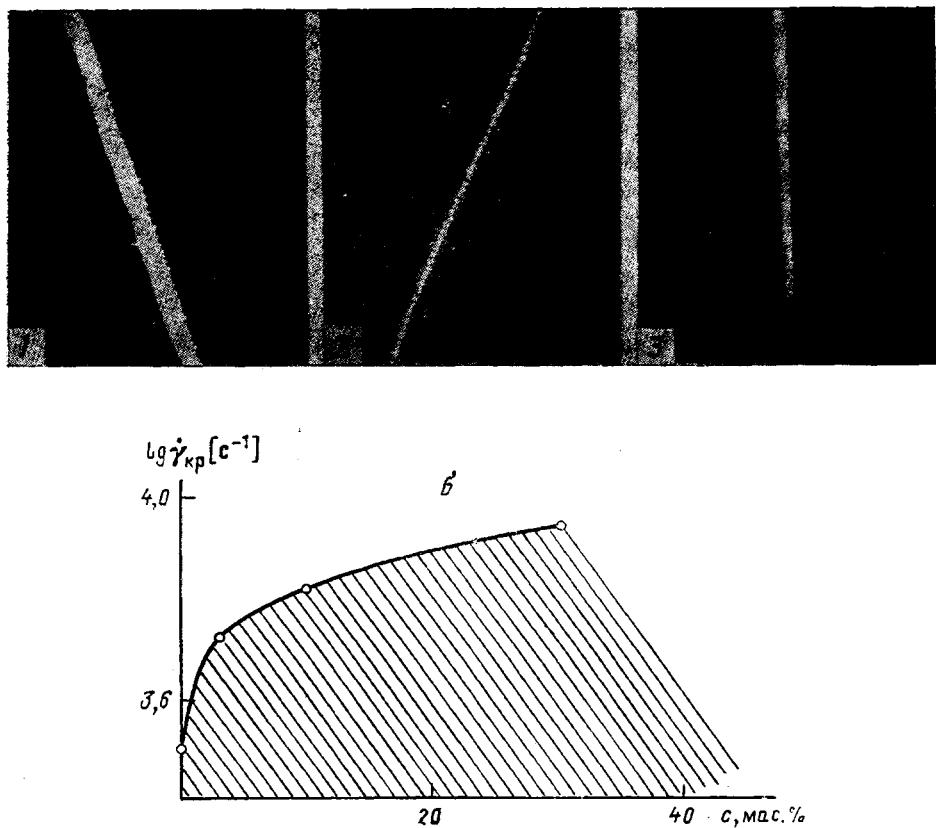


Рис. 4. Фотографии экструдатов, полученных на фильтре ( $D=0,3$  мм) при  $260^\circ$  и  $\lg \dot{\gamma}=3,95$  для ПСФ (1) и смесей ПСФ:ПЭФ состава 90:10 (2) и 70:30 (3) (а). Показана также зависимость  $\dot{\gamma}_{cr}$  от содержания ПЭФ в смеси при  $250^\circ$  (б)

ношении компонентов 40 : 60 мол. %. Смешение осуществляли в порошках исходных полимеров с последующей гомогенизацией в расплавленном состоянии путем трехкратного пропускания через капилляр вискозиметра постоянных расходов «Реоскоп-1000» (фирма «Чеаст», Италия) при 240°. Реологическое поведение смесей исследовали с помощью того же прибора как в условиях свободного истечения струй, так и при их вытяжке. В последнем случае не обеспечивалось термостатирование формующихся волокон, хотя основное деформирование происходило в непосредственной близости от выхода из канала, т. е. при температуре расплава. Расстояние до приемной галеты составляло 158 мм. В качестве формующего инструмента использовали капилляры с диаметром 1 мм и отношением длины к диаметру 8 и 20, а также фильтру с диаметром 0,3 мм. Периодичность пульсаций определяли, измеряя диаметр  $d$  охлажденной нити под микроскопом МИН-8. С этой целью нить равномерно и плотно наматывали на стеклянную палочку и регистрировали  $d$  на каждом витке. Расстояние между двумя замерами приблизительно равно длине витка (23,5 мм).

На рис. 1 приведены зависимости силы, действующей на поршень, при экструзии через капилляр исходного ПСФ и его смесей с ПЭФ при содержании ПЭФ 3, 10 и 30 мас.%, от температуры  $T$ . Области размягчения системы соответствует достаточно узкий интервал температур, в котором происходит резкое падение силы  $F$ . Неожиданно оказалось, что, несмотря на то, что компоненты смесей являются несовместимыми на макроуровне во всем интервале составов [6], с увеличением содержания ПЭФ температура размягчения снижается (рис. 2). По-видимому, речь

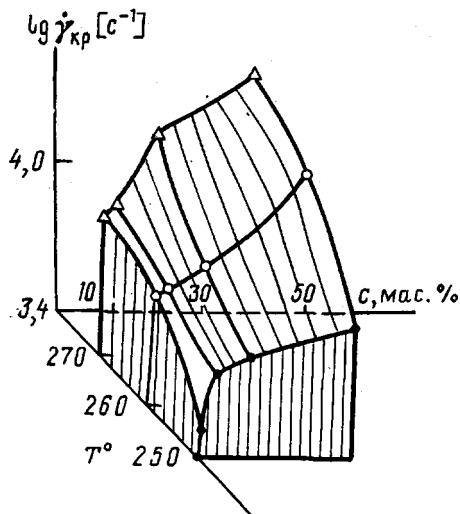


Рис. 5

Рис. 5. Тройная диаграмма возникновения неустойчивости для смесей ПСФ:ПЭФ в координатах  $\dot{\gamma}_{kp}$ — $c_{\text{ПЭФ}}$ — $T$

Рис. 6. Зависимости  $d$  сформированной нити от номера витка  $N$  при  $250^{\circ}$  и различных кратностях вытяжки  $E$  для ПСФ (а) и смеси ПСФ:ПЭФ=90:10 (б). Кратность вытяжки 16,6 (1), 52 (2) и 100 (3)

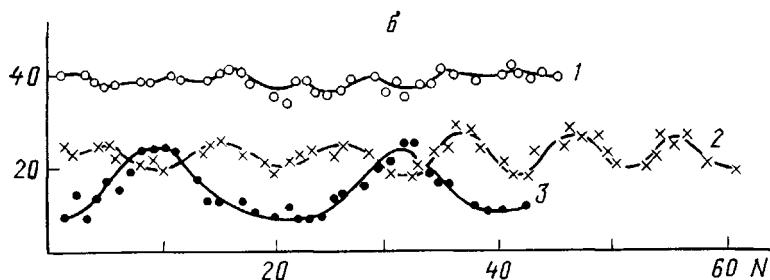
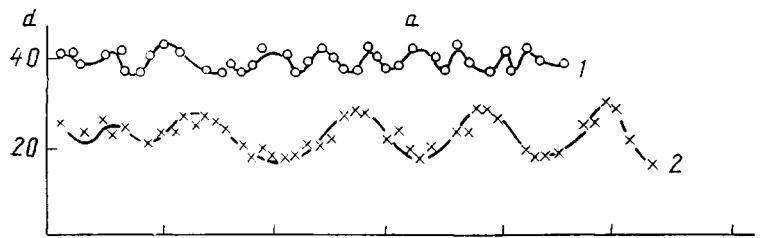


Рис. 6

идет о взаимодействии компонентов в межфазных слоях подобно тому, как это наблюдалось в смесях ПСФ — Ультракс KR-4002 [7]. Это приводит к снижению температуры стеклования ПСФ, а эффект миграции ПЭФ на поверхность экструдата [1] — к снижению температуры текучести системы в целом, ибо начало размягчения ПЭФ происходит при температурах  $190$ — $220^{\circ}$ , что существенно ниже температуры текучести ПСФ ( $\sim 240^{\circ}$ ).

Образование оболочки ПЭФ в смесевом потоке становится особенно заметным при его содержании  $\sim 20$ — $30$  мас.%, о чем однозначно свидетельствуют данные электронной микроскопии [6]. Этот же эффект способствует сближению местоположения кривых течения исходного ПЭФ и смесей 70:30, особенно в области высоких скоростей сдвига  $\dot{\gamma}$  (рис. 3), тогда как при более низких содержаниях ПЭФ ответственным за реологи-

ческое поведение смесей остается ПСФ. На это указывает сохранение области ньютоновского течения для смеси ПСФ : ПЭФ = 90 : 10 и его исчезновение для смеси 70 : 30.

Переходя к анализу реологической нестабильности ПСФ и смесей, отметим, что эффект искажения поверхности струй заметнее на фильтре, тогда как применение более длинных каналов приводит к его сглаживанию. Это является косвенным свидетельством определяющей роли входовых явлений (связанных в основном с эластичностью системы) в проявлении реологической нестабильности на свободно истекающих струях. В общем случае при низких  $\dot{\gamma}$  струя имеет гладкую поверхность, при превышении же критической скорости,  $\dot{\gamma}_{kp}$  ее форма начинает искажаться, причем тем более существенно, чем дальше действующая скорость удалена от  $\dot{\gamma}_{kp}$ . Особенности проявления эффекта зависят от состава смесей и температуры.

На рис. 4 приведена зависимость  $\dot{\gamma}_{kp}$  от состава при 250°. С повышением содержания ПЭФ и температуры начало проявления неустойчивости смещается в область более высоких скоростей экструзии, а следовательно, и  $\gamma$ . Заштрихованная область отвечает устойчивому течению ПСФ и смесей. Внешний вид охлажденных (твердых) струй, полученных при  $lg \dot{\gamma} = 3,95$ , показан на рис. 4.

Введение ПЭФ и повышение температуры (рис. 5) сглаживает эффект неустойчивого течения, приводя к образованию более качественных смесевых нитей. При повышении скорости истечения в области нестабильности происходит рост амплитуды искажений, хотя детальное морфологическое исследование особенностей этих искажений для различных областей составов смесей и температур, возможно, даст сведения об изменении механизма неустойчивости для различных составов. Пока мы принимаем как исходную посылку положение о спиральном характере поверхности неустойчивости для всех составов и температур.

Условия проявления резонанса при вытяжке прослеживали визуально как наступление периодических колебаний диаметра формующейся нити, начиная с критической кратности вытяжки  $E = v_2/v_1$ , где  $v_2$  — скорость приема нити,  $v_1$  — линейная скорость истечения из капилляра с  $L/D = 8$  м в режиме устойчивости.

На рис. 6 показан профиль диаметра нити, выраженного в числе делений шкалы микроскопа (цена деления 0,006 мм), вдоль ее длины (в числах витков  $N$ ) для ПСФ и смеси ПСФ : ПЭФ = 90 : 10. Как видно, начало проявления резонанса для чистого ПСФ происходит при  $E_{kp} \approx 16$ . Это несколько ниже расчетной величины для ньютоновских жидкостей ( $E_{kp} \approx 20$ ) [80], что связано с дестабилизирующей ролью упругости. Введение жидкокристаллического ПЭФ стабилизирует процесс формирования (периодические пульсации при  $E \approx 16$  практически исчезают).

Для данного вида неустойчивости стабилизирующее влияние присутствия ЖК-компоненты проявляется и в некотором снижении амплитуды колебаний.

Периодичность пульсаций оценивали по зависимостям номера витка, на котором наблюдается очередной максимум, от порядкового номера максимума: эти зависимости в случае наступления резонанса должны носить линейный характер, тангенс угла наклона которых пропорционален периоду пульсаций. Для ПСФ период существенно возрастает с увеличением  $E$ , в то время как для смеси эта зависимость выражена слабее в интервале значений  $E = 50 - 100$ . Причины такого поведения материала недостаточно ясны, хотя не исключено, что деформативность системы и ее эластические свойства «сдерживаются» наличием жесткого каркаса ПЭФ и снижением конформационного набора макромолекул той части ПСФ, которая находится в межфазных слоях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knlichikhin V. G., Vasil'eva O. V., Litvinov J. A., Antipov E. M., Parsamyan J. L., Platé N. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1991. V. 24. № 2. P. 363.
2. Виноградов Г. В., Борисенкова Е. К., Забугина М. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 614.
3. Ishihara H., Kase S. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 1. P. 169.
4. Белинский Г. А. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: НПО «Химволокно», 1988. 215 с.
5. Sarlin J., Törmälä P. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 40. № 3/4. P. 453.
6. Васильева О. В., Добросол И. И., Парсамян И. Л., Куличихин В. Г. // Пласт. массы. 1991. № 6.
7. Семаков А. Н., Кантор Г. Я., Васильева О. В., Добросол И. И., Ходырев Б. С., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 161.
8. Kase S. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. № 11. P. 3279.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
06.05.91

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. А. В. Трезвова, О. Г. Фортунатов, Е. В. Золотова,  
В. В. Орлов, В. Д. Ермакова, В. П. Новиков,  
Г. И. Тимофеева

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ГИБКИХ И ЖЕСТКИХ БЛОКОВ

Методами седиментации и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии изучены молекулярные характеристики и структура макромолекул полиэфируретанмочевин, различающихся соотношением гибких и жестких блоков. Установлено, что длина жестких блоков полимеров постоянна для всех образцов серии. Предложено объяснение наблюдаемому явлению.

Возможность варьирования свойств блок-сополимеров путем изменения соотношения блоков при неизменности их химической природы в настоящее время широко используют на практике.

В опубликованной ранее работе [1] нами были приведены данные по изучению методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами надмолекулярной структуры полиэфируретанмочевин (ПЭУМ), различающихся соотношением гибких и жестких блоков. Была отмечена интересная особенность структуры — микронеоднородности надмолекулярной структуры, образованные жесткими блоками, имеют постоянные размеры ( $\sim 30 \text{ \AA}$ ), не зависящие от доли жестких блоков в ПЭУМ. Это противоречило общепринятым представлениям о том, что увеличение доли жестких блоков в блок-сополимерах приводит (за счет увеличения их длины) к росту размеров микронеоднородностей.

Настоящая работа посвящена выяснению причины неизменности размеров микронеоднородностей жестких блоков в надмолекулярной структуре указанных ПЭУМ. В основу исследований было положено изучение строения макромолекул полимеров, так как оно в конечном счете определяет их надмолекулярную структуру.

Полимеры синтезировали в ДМАА на основе простого полиэфира (ПЭФ) (гибкий блок), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и этилендиамина (ЭДА) (жесткий блок). Синтез проводили, получая на первой стадии форполимер с концевыми изоцианатными группами на основе ПЭФ и МДИ, взятых в мольном соотношении 1 : 2. Затем путем последо-