

УДК 541.64:539.3:532.54

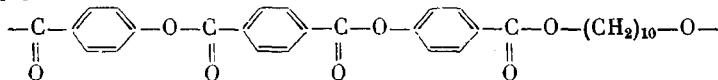
**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ
МЕЗОМОРФНОГО ПОЛИЭФИРА ПРИ СДВИГОВОМ
И ПРОДОЛЬНОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ**

Евсеев А. К., Болотникова Л. С., Билибин А. Ю., Панов Ю. Н.,
Скороходов С. С., Френкель С. Я.

Изучены реологические свойства расплавов термотропного полиэфира — полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксибензоата при стационарном и периодическом сдвиговом деформировании, а также при одностороннем растяжении в интервале температур существования мезофаз (230–290°). Течение расплавов полиэфира происходит по пластическому механизму, переходящему в ряде случаев при высоких скоростях деформирования в квазиньютонаевский режим. Различное соотношение процессов ориентации и разрушения структуры у ЖК-систем при разных типах деформирования приводит к тому, что продольная вязкость расплавов оказывается выше сдвиговой более чем на десятичный порядок.

За последние годы значительно возрос интерес к изучению ЖК-состояния полимеров в связи с возможностью получения из анизотропных растворов и расплавов высокопрочных высокомодульных волокон и пленок. При этом к настоящему времени в области исследования лиотропных полимерных систем достигнуты серьезные успехи [1]. Существенно менее изучены термотропные системы [2]. Данные по продольному течению ЖК-расплавов полимеров — важнейшему виду деформирования при получении высокоориентированных изделий — в литературе отсутствуют вообще. Поэтому в работе предпринята попытка установить влияние наличия мезофазы на поведение ЖК-расплавов в режимах продольного и сдвигового деформирования.

Объектом исследования служил алкилен-ароматический термотропный полиэфир (ТПЭ) — полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксибензоат с мезогенным фрагментом в основной цепи, структурная формула повторяющегося звена которого имеет вид [3]



Выбор этого ТПЭ обусловлен тем, что он имеет относительно низкие (по сравнению с полностью ароматическим полиэфиром) температуры переходов в анизотропное и изотропное состояния и в то же время достаточно широкую (в ряду алкилен-ароматических ТПЭ) температурную область существования мезофаз 230–290° (данные ДСК и поляризационной микроскопии [3, 4]). Это позволяет использовать его в качестве модельного при изучении реологического поведения ЖК-полимерных систем.

Измерения реологических характеристик в режиме сдвигового (статического и динамического) деформирования были выполнены на реометре ПИРСП [5] с рабочим узлом конус — плоскость при диаметре пластины 4 см и угле конуса 1° в атмосфере аргона в интервале градиентов скорости (или частот) 10^{-2} – 10 с⁻¹. Характеристики продольного течения расплавов ТПЭ оценивали на усовершенствованном вискозиметре растяжения полимеров с постоянной скоростью деформации ВРП-С [6] в интервале градиентов скоростей растяжения 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. На этом же приборе изучали процесс релаксации напряжения после прекращения установившегося течения. Чувствительность прибора была доведена до $3 \cdot 10^{-3}$ Н. Точность поддержания температуры ±1°. В качестве терmostатирующей жидкости использовали полифенилметилсилоан, который не оказывал пластифицирующего действия на полимер.

Образцы ТПЭ с $M=3,4 \cdot 10^4$ готовили в виде неориентированных пленок (для сдвигового деформирования) и гантелей (для растяжения). Отсутствие ориентации в ис-

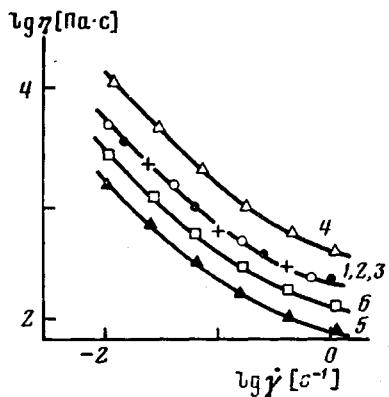


Рис. 1

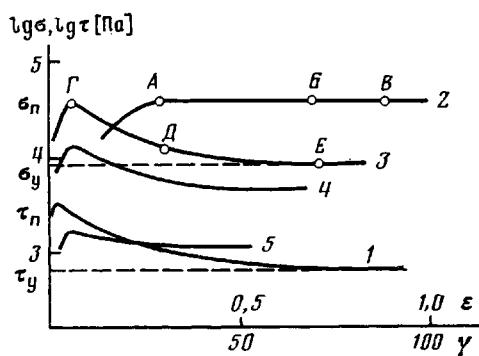


Рис. 2

Рис. 1. Влияние предыстории образцов на градиентные зависимости вязкости ТПЭ при 270°. Температура прессования пленок 240 (1), 270 (2) и 295° (3). Продолжительность предварительного деформирования 50 (1–3), 10 (4), 180 (5) и 50 мин (6). Температура предварительного деформирования 270 (1–5) и 290° (6)

Рис. 2. Кривые развития напряжения во времени при сдвиге (1) и растяжении (2–5) со скоростью деформации растяжения $1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. $T=250$ (1, 3), 230 (2), 270 (4) и 290° (5)

ходном образце контролировали ультразвуковым спектрометром «Модуль-2» на частоте 200 кГц [7] при 20°. При продольном деформировании соблюдали условие постоянства объема (контролировали с помощью телекамеры).

Ранее было показано [8, 9], что кинетические факторы и термическая предыстория мезоморфных полимеров оказывают сильное влияние на характер их последующего сдвигового течения. Проведенные опыты (рис. 1) показали, что вязкость ТПЭ не зависит от условий получения пленок из расплава (при температурах прессования 240–300°, кривые 1–3) и существенно зависит от времени (кривые 2–5) и температуры (кривые 2, 6) предварительного деформирования, которое осуществлялось со скоростью сдвига $\dot{\gamma}=1,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. На отсутствие процессов термодеструкции и сшивания в ходе опытов указывает неизменность характеристической вязкости до и после деформирования (с колебаниями в пределах $\pm 3\%$). Изменение вязкости в процессе предварительного деформирования связано с эффектами тиксотропии и анизотропии вязкости [2]. Для максимально возможного устранения влияния этих эффектов был выбран следующий режим деформирования: напряжение сдвига при каждом градиенте скорости измеряли на новом образце, длительность термостатирования которого равнялась 20 мин. Контрольные опыты по растяжению ТПЭ показали, что при времени предварительного термостатирования 5–30 мин результаты хорошо воспроизводятся.

По данным поляризационной микроскопии и ДСК, температура плавления ТПЭ составляет 220°, а температура перехода в изотропное состояние 290° [4]. Внутри температурного диапазона существования мезофазы структура ТПЭ, по данным рентгеноструктурного анализа [10], меняется. В области 255° наблюдается ярко выраженная дефектная слоистая структура. При 270° она исчезает, но при этом ориентационный параметр порядка мезогенных участков цепей остается практически постоянным [11]. Сравнительный анализ структурных данных, относящихся к рассматриваемому полимеру [4, 8, 10], позволяет заключить, что в отсутствие деформирования сразу после плавления образуется смектическая мезофаза, характеризующаяся наличием ориентационного и трансляционного порядков, которая переходит при 270° в нематическую мезофазу, существующую вплоть до 290°.

При продольном течении образец ТПЭ при 230° деформируется как обычный пластик (рис. 2, кривая 2) [12]: при некоторой степени деформации ϵ величина напряжения σ достигает постоянного значения. При

более высоких температурах на кривых развития напряжения обнаруживается предел прочности σ_u , подобный наблюдаемому пределу сдвиговой прочности τ_u [13]. При сдвиговом деформировании повышение температуры во всех случаях приводит к вырождению максимума, если он вообще обнаруживается, а при продольном деформировании максимум вначале отсутствует, затем (с повышением температуры) начинает обнаруживаться и только потом вырождаться.

После прохождения максимума в процессе развития деформации система выходит на режим установившегося течения, характеризуемый определенным уровнем разрушения структуры (относительно максимума). Количество степень разрушения структуры Δ можно оценить с помощью формулы

$$\Delta = (\sigma_u - \sigma_y) / \sigma_y,$$

где σ_y — напряжение в установившемся режиме течения. Величина Δ при сдвиговом течении выше, чем при растяжении. Наблюдаемые различия объясняются разным соотношением процессов ориентации и разупорядочения структуры в сдвиговом и продольном полях.

Рассмотрим более подробно кривые растяжения ТПЭ при 230° и 250° (рис. 2). Величина σ_u при 250° численно равна σ_u при 230° (это равенство сохраняется при всех скоростях деформации, что на рисунке не показано). Контрольные опыты по разделению общей деформации ε на обратимую ε_e и необратимую ε_i , составляющие [6, 12] показали, что при 230° задолго до выхода на установившийся режим начинается течение и структурная релаксация.

При 250° до достижения предела прочности при растяжении происходит накопление только обратимых деформаций, а структурная релаксация начинается после преодоления σ_u . Значение модуля высокомодульной эластичности $E_e = \sigma / \varepsilon_e$ оказывается равным в точках A и G в изученном интервале $\dot{\varepsilon}$. Такое необычное равенство характеристик при разных температурах может быть объяснено тем, что в состояниях, соответствующих этим точкам кривых растяжения, ТПЭ имеет структуры изначально одинаковой прочности. Анализ данных (как представленных, так и не изображенных на графиках) позволил заключить, что чем выше $\dot{\varepsilon}$ и ниже температура, тем больше Δ (исключая 230°), а также E_e . Значения этих параметров растут в ряду изотропная — нематическая — смектическая фазы.

Истинная продольная вязкость расплава полимера при любой степени деформации определяется как $\lambda = \sigma / \dot{\varepsilon}$, [12]. В режиме установившегося течения величина ε_e постоянна, поэтому для расчета величины продольной вязкости становится справедливым соотношение $\lambda = \sigma / \dot{\varepsilon}$. На рис. 3 приведены зависимости λ от $\dot{\varepsilon}$, η от $\dot{\gamma}$ и $\dot{\gamma}'$ (динамическая вязкость) от ω (круговая частота). Примечательно, что при 230° с увеличением $\dot{\varepsilon}$ продольная вязкость вначале падает, а затем достигает постоянного значения. При более высоких температурах (в пределах существования мезофазы) величина λ непрерывно уменьшается с повышением $\dot{\varepsilon}$ (как и η с повышением $\dot{\gamma}$), что может быть объяснено дроблением непрерывной ЖК-матрицы на элементы течения и их перемещением без существенного изменения ориентации [14]. О пластическом характере течения расплава ТПЭ свидетельствует и наличие предела текучести при сдвиге [8]. При стационарном сдвиговом течении (когда нет ориентационных эффектов) происходит более сильное разрушение структуры ТПЭ, что проявляется в более резком уменьшении вязкости с увеличением $\dot{\gamma}$ по сравнению с одноосным растяжением. Величины λ и η различаются на несколько десятичных порядков в области сопоставимых градиентов скорости (скоростей деформации). Сопоставить же ньютоновскую и трутоновскую вязкости не представляется возможным из-за пластического характера течения расплавов ТПЭ.

По мере приближения к изотропному расплаву (температура перехода 290°) величина λ перестает зависеть от $\dot{\varepsilon}$, а ТПЭ начинает вести себя подобно некоторым гибкоцепочечным полимерам, для которых не наблюдали зависимости λ от $\dot{\varepsilon}$ до довольно высоких значений $\dot{\varepsilon}$ [12] из-за динами-

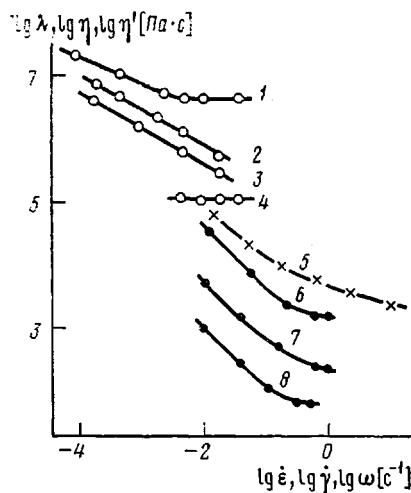


Рис. 3

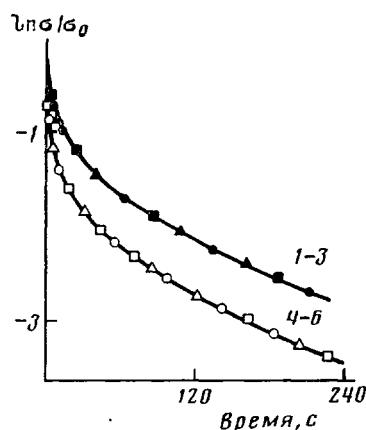


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости деформации (частоты, градиента скорости) при продольном (1–4), динамическом сдвиговом (5) и стационарном сдвиговом деформировании (6–8) при 230 (1), 250 (2, 5, 6), 270 (3, 7) и 290° (4, 8)

Рис. 4. Релаксация напряжения ТПЭ после прекращения течения при 230 (1–3) и 250° (4–6) в разлпчные моменты деформации, отмеченные на рис. 2: 1 – А, 2 – Б, 3 – В, 4 – Г, 5 – Д, 6 – Е

ческого равновесия между ориентационными процессами и процессами разрушения структуры в продольном поле.

Во всем изученном интервале температур зависимости η от $\dot{\gamma}$ имеют тенденцию к выполаживанию в области высоких $\dot{\gamma}$. Это свидетельствует о переходе системы от пластического течения к квазиньютоновскому, как и для других ЖК-систем [15]. На аномальный характер реологического поведения расплавов ТПЭ указывает также частотная зависимость η' , на которой не наблюдается области наибольшей ньютоновской вязкости, причем зависимость $\eta'(\omega)$ не совпадает с градиентной зависимостью η (рис. 3). Различие в ходе функций $\eta(\dot{\gamma})$ и $\eta'(\omega)$ обусловлено тем, что величина η определяется потерями на трение при постоянной преимущественной ориентации директоров. В динамическом же режиме возникают дополнительные потери из-за переориентации директоров.

Перейдем к рассмотрению релаксационного, вязкоупругого и высокоэластического поведения ТПЭ при одноосном деформировании. Как указывалось, при 250 и 230° для недеформированных образцов наблюдается слоистая структура, идентифицируемая как смектическая мезофаза. В режиме установившегося течения при 230° релаксационное поведение (рис. 4) в любой момент времени деформирования ТПЭ описывается единой кривой (релаксацию напряжения наблюдали, прекращая растяжение в моменты, соответствующие точкам А–В на рис. 2). Определенная при этом величина ε_e также оказывается независимой от степени вытяжки. Такое поведение характерно для гибкоцепных полимеров [12]. Аналогичная независимость релаксационных свойств (рис. 4) и величины ε_e в процессе деформирования наблюдается при течении анизотропного расплава ТПЭ с переходом через предел прочности при растяжении при 250° (рис. 2, точки Г–Е). В противоположность этому изотропные расплавы гибкоцепных полимеров при переходе через предел прочности обнаруживают экстремальную зависимость релаксационных и высокоэластических свойств в процессе деформирования, объясняемую различным соотношением ориентации и разрушения структуры по мере приближения к стационарному течению.

Постоянство ε_e при деформировании свидетельствует о том, что происходит только вязкое течение системы [17]. Вязкость при растяжении падает (рис. 2), а релаксационное поведение не изменяется. Это кажущееся

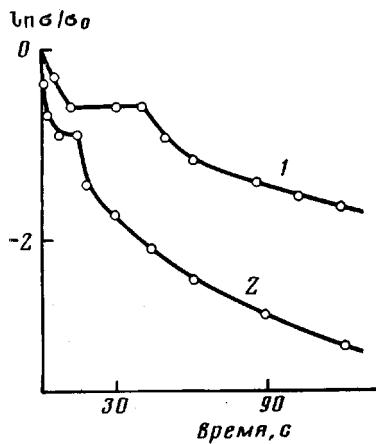


Рис. 5

Рис. 5. Релаксация напряжения ТПЭ после прекращения течения, про-
исходившего при 270° . $\dot{\epsilon} = 10^{-3}$ (1) и $5 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$ (2)

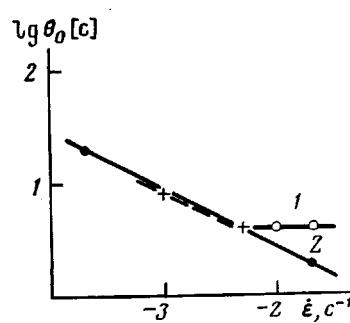


Рис. 6

Рис. 6. Градиентные зависимости начального времени релаксации ТПЭ
после растяжения, происходившего при 230 (1) или 250° (2)

некорректно, так как ЖК-расплавы характеризуются очень большими временами релаксации (напряжения или структурных изменений). При течении расплавов происходит «усечение» спектра времен релаксации, и тем большее, чем ближе материал находится к режиму установившегося течения [13]. Неожиданным является лишь тот факт, что на релаксационных кривых ЖК-систем не наблюдается признаков существования пространственной сетки. Вероятно, прочность сетки физических зацеплений оказывается слишком низкой по сравнению с напряжениями, которые должны развиться в расплаве при переходе через предел текучести, обусловленный присутствием ЖК-фазы.

У ТПЭ в нематическом состоянии (при 270°) монолитность доменной структуры ослабевает. Это приводит к тому, что обычные физические зацепления уже проявляются на общем фоне, а именно на кривых релаксации напряжения (рис. 5) появляется плато, свидетельствующее о существовании пространственной сетки, способной держать нагрузку. В отличие от резин, которые имеют прочную сетку химических связей, сетке ТПЭ присущее конечное время существования узлов, зависящее от скорости растяжения. Общую сетку можно представить как суперпозицию сетки зацеплений и сетки сегрегированных доменов из мезогенных участков цепей.

На рис. 6 представлены зависимости начального времени релаксации $\theta_0 = \lim_{t \rightarrow 0} [dt/d\ln(\sigma/\sigma_0)]$ от $\dot{\epsilon}$ при 230 и 250° , которые хорошо коррелируют с зависимостями λ от $\dot{\epsilon}$. Примечательным является тот факт, что при больших $\dot{\epsilon}$ и сравнительно низких температурах величины λ и θ_0 не зависят от $\dot{\epsilon}$, т. е. в жестких условиях деформирования расплав ТПЭ ведет себя как линейное вязкоупругое тело (на это же указывает отсутствие предела текучести).

Таким образом, рассмотренный алкилен-ароматический ТПЭ с мезогенным фрагментом в основной цепи представляет собой в ЖК-состоянии псевдопластическое тело. Взаимосвязь между поведением при течении в куэттовском и продольном режимах деформирования в анизотропных расплавах ТПЭ принципиально отличается от установленной для расплавов обычных гибкоцепных полимеров из-за разной устойчивости их структуры к гидродинамическим полям различных типов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. 240 с.
2. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
3. Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скорогодов С. С. А. с. 792834 СССР // Б. И. 1982. № 42.
4. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
6. Фихман В. Д., Радушкевич Б. В., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 9.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 340 с.
8. Болотникова Л. С., Билибин А. Ю., Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Скорогодов С. С., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2114.
9. Asada T., Onogi Sh. // Polymer Engng Rev. 1983. V. 3. № 2-4. P. 325.
10. Григорьев А. Н., Матвеева Г. Н., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 143.
11. Волчек Б. З., Холмуратов Н. С., Пуркина А. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 80.
12. Радушкевич Б. В., Фихман В. Д., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 24.
13. Малкин А. Я., Ярлыков Б. В., Виноградов Г. В. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 148.
14. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Белоусова Т. А., Поляков В. И., Шаблыгин М. В., Волохина А. В., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2556.
15. Wissbrun K. F. // J. Rheol. 1981. V. 25. № 6. P. 619.
16. Sakamoto K., Macknight W. J., Porter R. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. № 2. P. 277.
17. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. 535 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26.VII.1985

RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF MESOMORPHIC POLYESTER MELTS UNDER SHEAR AND LONGITUDINAL DEFORMATION

Yevseev A. K., Bolotnikova L. S., Bilibin A. Yu., Panov Yu. N.,
Skorokhodov S. S., Frenkel' S. Ya.

Summary

The rheological properties of melts of thermotropic polyester – polydecamethylene terephthaloyl-*bis*-4-oxybenzoate under stationary and periodic shear deformation and uniaxial stretching in the temperature range of mesophases existence (230–290°) have been studied. The flow of polyester melts proceeds following the plastic mechanism transiting in some cases at high rates of deformation into the quasi-Newtonian regime. Various ratio of orientation and structure fracture processes in LC-systems for various types of deformation results in higher value (one order) of the longitudinal viscosity of melts comparing with the shear one.