

УДК 541.64:539.7:532.135

© 1990 г. В. Г. Куличихин, Е. Ю. Полушкин, И. Л. Парсамян,
И. А. Литвинов, П. И. Хохлов, А. Б. Раскина,
А. В. Волохина, Н. А. Платэ

**ФАЗОВАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ РАСПЛАВОВ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА РЕОЛОГИЮ, А ТАКЖЕ СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЭКСТРУДАТОВ**

Исследовали кинетику изменения вязкостных свойств ЖК-расплавов сополизфира, содержащего звенья фенилгидрохинона, терефталевой и *n*-оксибензойной кислот. Обнаружили две области температур, в которых реологические свойства сополизфира существенно различны: при низких температурах наблюдается непрерывный рост вязкости, при высоких – вязкость остается постоянной во времени. Сополизфиры в низкотемпературной области характеризуются аномалией вязкости. ДСК-данные свидетельствуют о том, что реологическое поведение сополизфиров при низких температурах определяется процессом рекристаллизации. На скорость рекристаллизации влияет термическая и механическая предыстория. Физико-механические характеристики экструдатов сополизфира улучшаются при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную область формования. Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования свидетельствуют об улучшении молекулярной ориентации экструдатов с повышением температуры. Наличие кристаллической фазы в расплаве сополизфира затрудняет ориентацию и ухудшает механические характеристики.

Успешное использование ЖК-полимеров для получения высокопрочных высокомодульных материалов заставляет тщательно исследовать связь между фазовым состоянием расплавов таких полимеров и свойствами готовых изделий. Общепринятым [1, 2] является требование формования волокон и пленок, содержащих 100%-ную ЖК-фазу. Именно при соблюдении такого условия достигаются максимально возможные механические свойства материалов при соответствующем подборе скорости формования, кратности вытяжки, вязкости прядильной системы и др.

Более сложная ситуация складывается в отношении роли кристаллических «примесей» в ЖК-матрице. Существует две точки зрения о возможном влиянии нерасплавившихся кристаллитов на свойства готовых материалов. Одна из них, активно отстаиваемая в работе [3], состоит в рассмотрении таких кристаллитов как усиливающего наполнителя, улучшающего свойства волокон. Другая, легко прослеживаемая в работах [4, 5], основана на роли кристаллитов как источников дефектов, существенно ухудшающих молекулярную ориентацию в формующихся жидких струях, что приводит к снижению механических характеристик готовых нитей.

В цитируемых работах [4, 5] речь шла о сополизфирах на основе полиэтилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты (**ОБК**) при содержании кислоты более 60%. Этим сополизфиром присуща композиционная неоднородность: наличие блоков ОБК и даже высокоплавкого гомополимера ОБК. Естественно, что наличие даже небольших количеств кристаллитов ПОБК или их образование из блоков ОБК при деформировании [6] может резко изменять условия формования и свойства готового продукта.

При переходе к другим сополизфира姆 трудно ожидать столь сильную композиционную неоднородность. Однако и в этих случаях часто обнаруживали реологическую нестабильность расплава, заключающуюся в резком

увеличении вязкости. Наиболее полно такая нестабильность описана в работе [7] на примере термотропного статистического сополиэфира на основе Cl-гидрохинона, 4,4'-диоксидифенила, терефталевой кислоты и резорцинала (30 : 5 : 50 : 15). Эффект объяснялся присутствием в определенной области температур и постепенным увеличением содержания кристаллической фазы. Кристаллизация нерегулярных статистических сополиэфиров сама по себе является удивительной и строго не объясненной до настоящего времени [8, 9]. По-видимому, в случае полностью ароматических сополимеров геометрические размеры различных сомономерных единиц близки, что и обеспечивает возможность их трехмерной упаковки.

Не затрагивая сейчас более тонких причин кристаллизации нерегулярных ароматических сополимеров, проанализируем эволюцию реологических свойств во времени для сополиэфиров иного, нежели указано выше, строения и ее влияние на структуру и свойства экструдатов, полученных при истечении расплава из капилляра.

Исследовали два образца термотропного сополиэфира, содержащего звенья терефталевой кислоты, фенилгидрохинона и оксибензойной кислоты, различающиеся удельной вязкостью $\eta_{\text{пл}}$. Величины $\eta_{\text{пл}}$, определенные в смеси трифтормускусной кислоты, с хлороформом (60 : 40) при концентрации полимера 0,5 г/100 мл, были равны 1,1 (образец 1) и 2,7 (образец 2). Синтез проводили в расплаве аналогично методу, описанному в работе [11].

Поляризационно-оптические наблюдения текстуры сополимеров при различных температурах осуществляли с помощью микроскопа, снабженного нагревательным столиком. Температуры и теплоты переходов определяли методом ДСК (прибор «Perkin – Elmer DSC-7»). Скорость изменения температуры при получении всех термограмм 10 град/мин.

Реологические исследования расплавов сополиэфира выполняли с помощью грузового капиллярного вискозиметра МВ-2 [10] в интервале напряжений сдвига 10^3 – 10^5 Па. Как правило, реокинетические эксперименты осуществляли при постоянном напряжении ($\lg \tau = 3,8$ Па) на капилляре диаметром 0,455 мм при температурах 290–360°. Время достижения заданной температуры составляло не более 3 мин.

В ряде случаев полученные экструдаты анализировали рентгенографическим (аппарат ИРИС-3,0; CuK_{α} -излучение, плоская пленка) и электронно-микроскопическим методами (растровый электронный микроскоп БС-301, ЧССР). Физико-механические свойства полимера определяли на экструдатах диаметром ~1 мм с помощью разрывной машины «Instron-1122» при скорости растяжения 10 мм/мин. Время предварительного прогревания полимера при получении экструдатов для всех температур составляло 10 мин.

Согласно поляризационно-оптическим данным, температуры плавления $T_{\text{пл}}$ обоих образцов находятся в области 270–280°. При этих же температурах появляется и текучесть сополимеров, оцененная по деформируемости тонкого слоя препарата при нажатии на покровное стекло. По виду оптических текстур ЖК-расплавы сополиэфиров были отнесены к нематическим. Температура изотропизации изученных образцов превышает 400°. Судить о фазовом составе анизотропного расплава по оптическим характеристикам не представлялось возможным из-за сильного двулучепреломления как кристаллической, так и ЖК-фазы.

Несмотря на то, что текучесть системы появилась при температурах выше 280°, стабильность реологических свойств во времени зависела от температурного диапазона измерений. Для каждого образца существовала своего рода критическая температура (320° для образца 1 и 340° для образца 2), ниже которой вязкость расплава η постоянно возрастала со временем, а выше — оставалась постоянной. Это иллюстрируется рис. 1, на котором приведены реокинетические данные для образца 2. Для образца 1 эти зависимости аналогичны, причем абсолютные значения вязкости при каждой температуре для него ниже, что соответствует разнице в $\eta_{\text{пл}}$. В общем случае темп роста вязкости возрастает при снижении температуры эксперимента и при одинаковых температурах сравнения он всегда выше для образца 2.

Рост вязкости сопровождается снижением молекулярной ориентации полимера при его прохождении через капилляр. Об этом свидетельствуют абрисы рентгенограмм экструдатов, полученных при различных временах термостирования при 307°. Очевидно, что экструдаты, полученные в условиях, когда вязкость полимера еще относительно мала (рис. 1, a), более

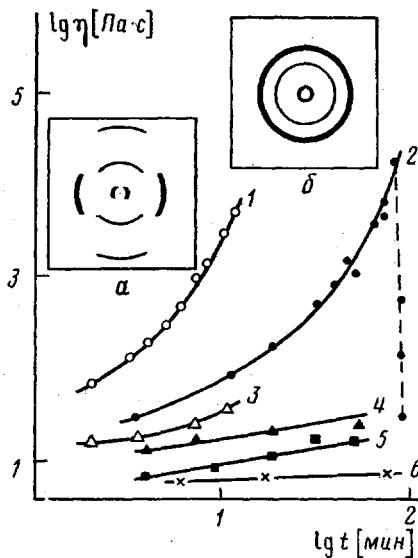


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость вязкости, измеренной при $\lg \tau = 3,8$ от времени для образца 2 при 300° (1), 307° (2), 310° (3), 324° (4), 338° (5) и 357° (6). Штриховой линией показано изменение вязкости при $\lg \tau = 4,3$. Абрисы рентгенограмм приведены для экструдатов, полученных из расплавов при 307° через 4 (а) и 40 мин термостатирования (б)

Рис. 2. Кинетика изменения вязкости сополиэфира при непрерывном действии напряжения $\lg \tau = 3,8$ (1) и его приложении через 15 (2) и 43 мин (3). Штриховая линия показывает рост вязкости в отсутствие деформирования

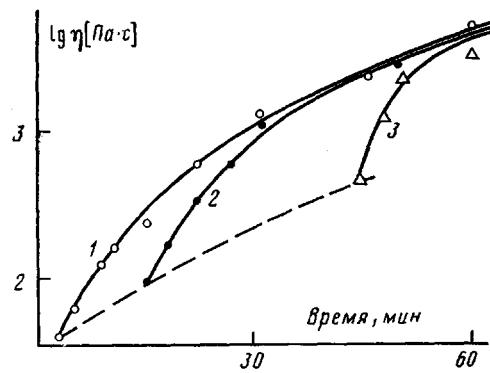


Рис. 2

ориентированы, чем экструдаты, полученные при высоких значениях вязкости (рис. 1, б).

Эффект нарастания вязкости зависит от действующего напряжения, причем приложение высоких τ на промежуточных стадиях структурирования приводит к резкому снижению вязкости. Эта особенность хорошо видна из рисунка: при температуре 307° после того, как вязкость выросла почти на три десятичных порядка при $\lg \tau = 3,8$, повышение напряжения до $\lg \tau = 4,3$ приводит к резкому снижению вязкости.

Следует иметь в виду, что вообще аномалия вязкости проявляется только в области температур, где вязкость непостоянна во времени. Так, для образца 2 при 300° вязкость резко падает с повышением напряжения, при 325° она снижается только при больших τ , в то время как для образца 1 при 329° , где его вязкость постоянна во времени, аномалия вязкости не наблюдается. В случаях проявления полимерами аномалии вязкости было отмечено и наличие пределов текучести, т. е. существование предельного напряжения сдвига, выше которого происходит течение расплава.

Скорость изменения вязкости во времени зависит от механической предыстории расплава. Как уже указывалось, при приложении больших напряжений сдвига вязкость уменьшается, а темп ее роста при этом заметно падает. Однако если деформирование убрать вообще, то вязкость гораздо слабее возрастает во времени, чем при небольших нагрузках. Эта закономерность хорошо видна из рис. 2. Характерно, что при проведении эксперимента при $\lg \tau = 3,8$ через 15 и 43 мин наблюдается увеличение темпа роста вязкости и сближение зависимостей $\lg \eta(t)$, полученных в таких условиях, с исходной реокинетической кривой.

Температурные зависимости вязкости, построенные для различных времен наблюдения (рис. 3), отражают обнаруженный эффект, а именно зависимость вязкости от времени при температурах ниже $315-320^{\circ}$ (образец 1) и независимость при более высокой температуре. Абсолютные величины кажущейся энергии активации в низкотемпературной области достигают 1000 кДж/моль, тогда как при высоких температурах они имеют

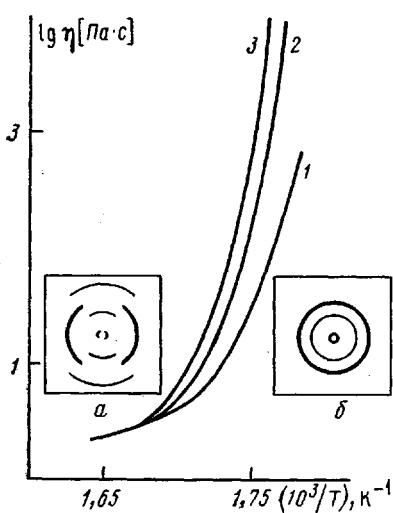


Рис. 3

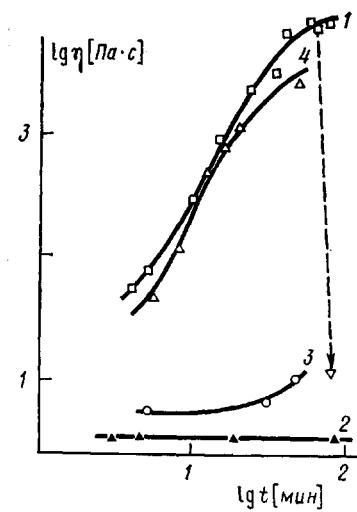


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости вязкости при времени термостатирования 4 (1), 10 (2) и 30 мин (3). Абрисы рентгенограмм свежеформованных экструдатов диаметром ~ 1 мм, полученных при времени термостатирования 10 мин при 315° (а) и 300° (б).

Рис. 4. Кинетика изменения вязкости образца 1 при 296° (1) и 320° (2). Кривая 3 относится к вязкости при 296° после 15 мин прогревания при 320°. Кривая 4 отражает кинетику изменения вязкости расплава при 296° после его охлаждения от 320° до комнатной температуры

обычные для полимеров значения (~ 80 кДж/моль). Столь резкое изменение энергии активации течения при переходе через характерную температуру несомненно обусловлено катастрофическим изменением структуры материала. Представление об этом изменении можно получить из анализа рентгенограмм, абрисы которых также показаны на рис. 3. Очевидна более высокая молекулярная ориентация, реализуемая в экструдате, полученном в высокотемпературной области.

Термическая предыстория оказывает существенное влияние на кинетику изменения вязкости. Так, если выдержать образец 1 при 296° в течение 60 мин, а затем нагреть до 320° и выдержать при этой температуре в общей сложности 15 мин, то вязкость при 320° оказывается на 0,6 порядка выше (рис. 4, штриховая линия), чем соответствующая вязкость при прямом нагревании до 320° от комнатной температуры. По-видимому, достигнутое при 296° структурообразование в какой-то степени сохраняет свое влияние и при более высоких температурах.

Если же полимер выдержать в течение 15 мин при 320°, а затем охладить до 296°, то вязкость при 296° будет на порядок ниже, чем исходная вязкость при этой температуре. Постепенно вязкость тоже начинает расти, но темп ее роста гораздо ниже, чем в случае без термической обработки расплава. Термическая предыстория полностью снимается при охлаждении образцов от 320° до комнатной температуры, так как после этого вязкость становится равной исходной и при 296°, и при 320°.

Таким образом, комплекс полученных результатов свидетельствует о структурировании ЖК-расплава, протекающем в определенной температурной области. Этот процесс не может быть связан с увеличением ММ со-полиэфира, во-первых, из-за необычного температурного коэффициента, а во-вторых, в соответствии с прямыми определениями η_{ud} до и после прогревания образца (после термической обработки вязкость несколько снижается, но никак не возрастает).

Значит, речь должна идти о физическом структурообразовании. На рис. 5 приведена серия кривых ДСК для исходного полимера и для полимера, выдержанного в течение 20 мин в рабочем узле вискозиметра при 300°. Вязкость полимера за это время увеличилась на 1,5 десятичных по-

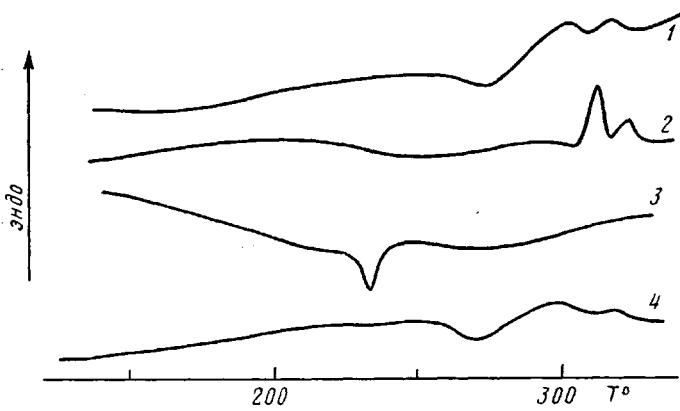


Рис. 5. ДСК-кривые для исходного образца в режиме нагревания (1) и отожженного 20 мин при 300° при нагревании (2), охлаждении (3) и повторном нагревании (4)

рядка. Как видно из рисунка, для исходного образца характерен размытый пик плавления, простирающийся от 270 до 320°, теплота плавления составляет ~6,7 Дж/г (кривая 1). Это связано с образованием при охлаждении расплава сразу после его синтеза кристаллитов, существенно различающихся по степени совершенства. Важно, что уже при температурах выше 270–280° система способна течь с выраженным пределом текучести, обусловленным присутствием нерасплавившихся кристаллитов. Но одновременно с приобретением молекулярной подвижности начинается процесс рекристаллизации с образованием более высокоплавкой структуры. Следствием изменения структуры системы является рост вязкости, наличие аномалии вязкости и пределов текучести, проявление влияния на реологические характеристики механической и термической предыстории.

Другими словами, при температуре опыта может происходить отжиг образца. При этом температура начала течения повышается приблизительно на 35°, а температурные переходы характеризуются тремя пиками – размытого при температурах 280–305° и двух хорошо определяемых при 312 и 324°. Общая теплота плавления составляет ~7,5 Дж/г (рис. 5, кривая 2). Кривая охлаждения имеет четкий экзотермический пик при 233°, соответствующий процессу кристаллизации полимера. Однако окончательное «замораживание» полимера происходит при температуре ~140° (кривая 3). При повторном нагревании ранее отожженного образца, как и в случае с исходным полимером, наблюдается очень размытый пик плавления (кривая 4). Эти термограммы очень похожи, поэтому неудивительно, что ход кинетических кривых $\lg \eta(t)$ исходного сополиэфира и образца после нагревания и охлаждения до комнатной температуры (рис. 4, кривые 1 и 4) практически одинаковы. По всей вероятности, полное плавление кристаллической фазы снимает температурную предысторию расплава.

Любопытно, что некоторая молекулярная подвижность в полимере начинается еще задолго до его плавления. Во всех случаях нагревания полимера (рис. 5, кривые 1, 2, 4), начиная с температур 140–160°, наблюдаются сильно размытые эндотермические пики (теплоты температурных переходов при этом составляют 8–12 Дж/г).

Различия в структуре находят свое отражение в ориентационных эффектах, имеющих место при экструзии 100%-ного ЖК-расплава и ЖК-расплава, содержащего кристаллическую фазу (рис. 1). Это в свою очередь связано с изменением морфологии и физико-механических характеристик экструдатов. На рис. 6 показано изменение прочности и начального модуля экструдатов, полученных при $\lg \tau = 3,8$ в зависимости от температуры при одинаковом времени термостатирования. Обе кривые проявляют явное насыщение при 315–320°. На этом же рисунке показаны электронно-микроскопические снимки участков разрыва экструдатов. Если экструдаты, полученные при высоких температурах экструзии, име-

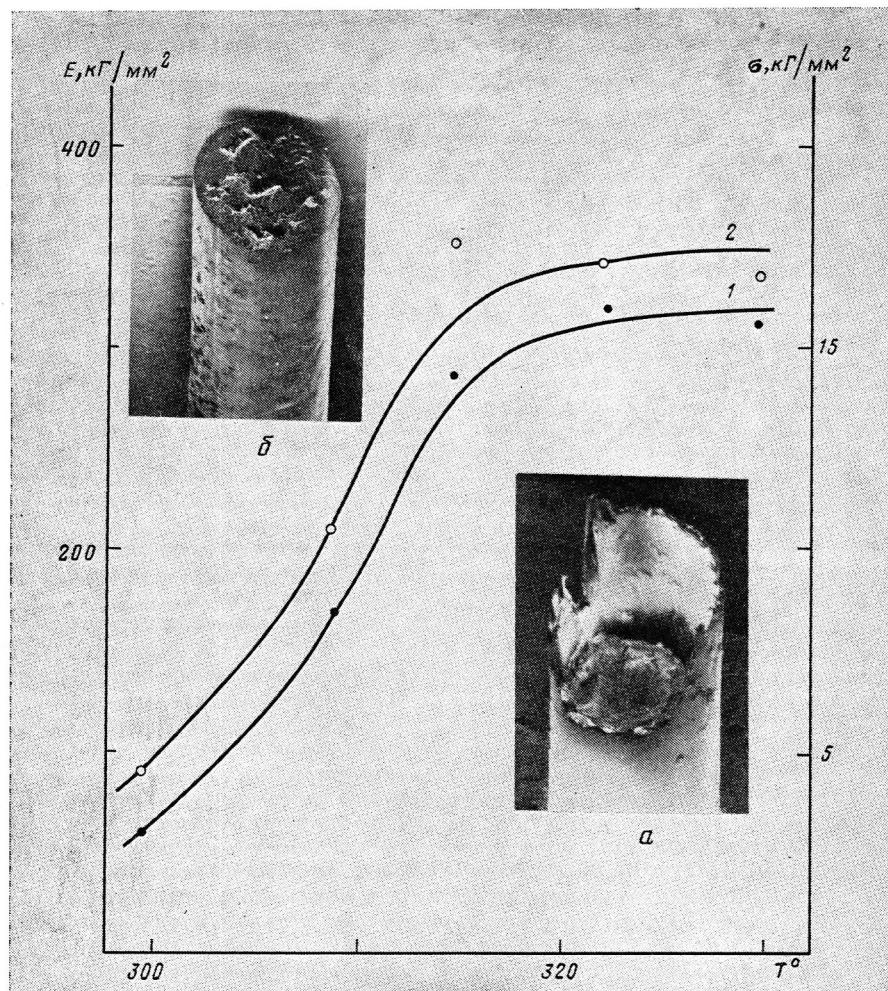


Рис. 6. Температурные зависимости прочности при разрыве (1) и начального модуля (2) свежесформованных экструдатов диаметром ~ 1 мм при времени термостатирования 10 мин. Электронно-микроскопические снимки поверхностей разрыва экструдатов, полученных при 315 (а) и 300° (б)

ют структуру типа ядро — оболочка (а) (толщина оболочки 10–15 мкм), то с понижением температуры экструзии она становится более однородной (б). В обоих случаях отмечено наличие фибриллярной морфологии, однако с повышением температуры фибриллы становятся выражены более отчетливо.

На основании полученных результатов можно заключить, что процессы рекристаллизации могут играть существенную роль в реологических свойствах ЖК-расплавов и их изменении во времени. Это в свою очередь предопределяет молекулярную ориентацию в готовых экструдатах и их прочностные характеристики. Присутствие кристаллической фазы ухудшает эти характеристики.

Таким образом, сополиэфиры, содержащие звенья фенилгидрохинона, *n*-оксибензойной и терефталевой кислот, после перехода в текучее состояние способны увеличивать свою вязкость. В этом прослеживается аналогия их реологического поведения с соответствующим поведением полиэфиров на основе ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты [3–6], а также на основе 4,4'-диоксидифенила, Cl-гидрохинона, резорцинила и терефталевой кислоты [7]. Во всех случаях повышение вязкости во времени объясняется одной общей причиной — докристаллизацией системы, которая может

быть вызвана либо деформированием анизотропного расплава [6], либо рекристаллизацией с образованием кристаллитов с более высокой температурой плавления. Для исследованного в работе полимера имеет место второй случай.

Авторы благодарят Е. М. Антипова и М. П. Забугину за участие в обсуждении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulichikhin V. G.* // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 51.
2. *Волохина А. В., Кудрявцев Г. И.* // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988.
3. *Aciterno D., La Mantia F. P., Polizzotti G., Ciferri A., Valentini B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1455.
4. *Muramatsu H., Krigbaum W. R.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1987. V. 25. № 4. P. 803.
5. *Cuculo J. A., Chen G. Y.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 179.
6. *Cotsis A. D., Baird D. G.* // Rheol. Acta. 1986. V. 25. № 3. P. 275.
7. *Gochanour C. R., Weinberg M.* // J. Rheol. 1986. V. 30. № 1. P. 101.
8. *Biswas A., Blackwell J.* // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 2997.
9. *Sauer T. H., Wendorff J. H., Zimmerman H. J.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1987. V. 25. № 12. P. 2471.
10. *Бибиградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 417.
11. Пат. 4639746 СПА. 1985.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
17.03.89

V. G. Kulichikhin, Ye. Yu. Polushkin, I. L. Parsamyan,
I. A. Litvinov, P. I. Khokhlov, A. B. Raskina,
A. V. Volokhina, N. A. Platé

PHASE HETEROGENEITY OF MELTS OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTER AND ITS EFFECT ON RHEOLOGY, STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF EXTRUDATES

Summary

Kinetics of the change of viscous properties of LC melts of copolyester containing phenylhydroquinone, terephthalic and *p*-oxybenzoic acids units has been studied. Two temperature ranges of essentially different rheological properties of copolyester are observed: at low temperatures viscosity is continuously increased, while at high temperatures it is constant in time. In the low-temperature range copolyester is characterized by the viscosity anomaly. DSC data point out the dependence of rheological properties of copolyester at low temperatures on the recrystallization process. The rate of recrystallization depends on thermal and mechanical prehistory. Physico-mechanical characteristics of copolyester extrudates are improved with transition from low- to high-temperature region of formation. Electron-microscopic and X-ray studies show the improvement of molecular orientation of extrudates with enhancing of temperature. The presence of the crystalline phase in the melt aggravates the orientation and mechanical characteristics.