

УДК 541.64:539.2:542.954

© 1990 г. О. В. Васильева, Ю. И. Акулин, П. И. Хохлов,
М. П. Забугина, Б. Х. Стрелец, В. Г. Куличихин

**ЭВОЛЮЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ
СИСТЕМЫ В ПРОЦЕССЕ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С *n*-ОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТОЙ**

Проанализировано изменение реологических свойств в процессе образования сополимера этилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой. Выделены два характерных момента реакции: появление в расплаве ЖК-фазы (при этом наблюдается вязкопластичное поведение системы) и превращение этой фазы в непрерывную матрицу. На зависимостях динамического модуля от времени отчетливо видим максимум и минимум, отвечающие этим характерным временем. Для продукта реакции рассмотрено влияние температуры на частотные зависимости модулей и кривые течения. При температурах $<250^\circ$ энергия активации течения достигает 400 кДж/моль, а $>250^\circ$ она не превышает 70 кДж/моль. Это наряду с низкими угловыми коэффициентами частотных зависимостей модулей и малыми (<1) величинами тангенса угла механических потерь в низкотемпературной области свидетельствует о структурообразовании в расплаве. Причинами такой структурированности могут быть либо сохранение остатков твердой фазы выше точки размягчения, либо наличие элементов слоевой укладки в сополизифирах.

В настоящее время в литературе часто появляются работы, посвященные реологическим свойствам термотропных ЖК-полиэфиров. В этом отношении не являются исключением и сополимеры этилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой [1]. Доступность и сравнительная дешевизна данных полимеров обусловливают возможность их широкого применения в различных областях техники. Поэтому всестороннее изучение реологических характеристик приобретает особенно важное значение.

Одной из характерных особенностей этих сополимеров является наличие длинных последовательностей *n*-оксибензойной кислоты, что при ее содержании в сополимере более 70% приводит к появлению в расплаве ЖК-полимера твердой кристаллической фазы, по-видимому, олиго-*n*-оксибензоата [2, 3]. Кроме того, не следует исключать и возможность кристаллизации *n*-оксибензоатных блоков под влиянием деформирования. Наличие твердой фазы вызывает специфические реологические эффекты, в частности отрицательную первую разность нормальных напряжений [4]. Этот эффект расширяет круг причин, приводящих к отрицательным нормальнym напряжениям в ЖК-полимерах, обсужденных, например, в работе [5].

Однако в литературе практически ни разу не рассматривалось изменение реологических свойств в процессе поликонденсации с образованием ЖК-фазы, хотя именно такое рассмотрение может дать информацию о зарождении ЖК-фазы на определенных стадиях процесса и превращения ее в непрерывную матрицу.

Объектами исследования служили пять образцов полизифира, отобранных в различные моменты времени от загрузки компонентов реакции и доведения температуры до требуемой.

Хроматографически чистую *n*-акетокислоту (АБК) добавляли к расплавленному стандартному ПЭТФ при 270° . Соотношение компонентов АБК: этиленгликоль: терефталевая кислота = 60 : 30 : 30 мол. %.

По мере введения АБК вязкость расплава резко падает. После завершения до-

бавления АБК, интенсивного смешения компонентов и введения катализатора перекиси (ацетат цинка) в количестве 0,1% от суммарной загрузки компонентов сразу же начинает выделяться уксусная кислота. В этот момент отбирается первая проба реакционной массы.

Далее процесс поликонденсации останавливали на разных стадиях в условиях отгонки уксусной кислоты, и полученные таким образом пять образцов стали объектами исследования. Начальный образец 1 был бледно-желтым, матовым, образец 2 (время отбора 20 мин) – матовым светло-коричневым, образец 3 (время отбора 30 мин) – коричневым со слабо перламутровым блеском; образец 4 (время отбора 75 мин) приобретал сильный перламутровый блеск; образец 5 (время отбора 195 мин) становился темно-коричневым, сохраняя сильный перламутровый блеск. Способностью к волокнообразованию обладали только образцы 3–5.

Образцы были охарактеризованы методами реологии и поляризационной микроскопии.

Вязкоупругие свойства образцов определяли методом малоамплитудных гармонических колебаний на виброреометре ВР-74 [6] при амплитуде деформации 0,4–0,6% в интервале частот $\omega = 10^{-3} - 10$ Гц. Структуру сополимеров характеризовали методом широкоугловой рентгенодифрактометрии с использованием источника рентгеновского излучения ИРИС-3,0 и дифрактометра ДРОН-3,0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Переходы в сополимерах оценивали дилатометрическим методом на приборе УИП-70 [7]. Реологические свойства в условиях стационарного сдвигового течения определяли на реогониометре ПИРСП [8]. Все измерения проводили в широком температурном интервале (в общем случае от комнатной температуры до 300°).

Наблюдения фракций в поляризационном микроскопе МИН-8, снабженном нагревательным столиком, показали, что первые три образца являются гетерогенными и содержат при низких температурах изотропную (аморфную) и анизотропную фазы. Образцы 4 и 5 содержат только анизотропную фазу. Температура текучести изотропной фазы находится в области 150–175°, тогда как плавление анизотропной фазы происходит при 190–220°. При этих же температурах образцы становятся способными к течению.

В области $>200 - 220$ ° сополимеры, начиная с образца 3, образуют ЖК-фазу, о чем свидетельствует стабильное ДЛП системы наряду с сохранением текучести. В образце 3 может наблюдаться и жидкая изотропная фаза, тогда как образцы 4 и 5 полностью жидкокристалличны. Переход из ЖК- в изотропное состояние происходит при $T > 340$ °.

Исходя из дилатометрических измерений (рис. 1), для неориентированного образца 5 (готового продукта) были рассчитаны коэффициенты термического расширения, которые оказались равными $8,0 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹ при 20–90° и $4 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ при 100–215°. Эти данные позволяют также четко оценить температуру стеклования сополизфира, равную 90°, и температуру текучести (~190°).

На рис. 2 показаны частотные зависимости модулей упругости G' и потерь G'' для различных образцов при 250°. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, постепенное изменение угла наклона зависимостей $\lg G$ ($\lg \omega$), во-вторых, немонотонное изменение положения кривых для различных образцов. Что касается изменения наклона, то он постепенно возрастает (рис. 2, в) от ~0,2 для образца 1 до ~1 для образцов 4 и 5. Для образцов, отобранных на ранних стадиях поликонденсации, наклон зависимостей $\lg G$ ($\lg \omega$) существенно снижается в области низких частот. По-видимому, в данном случае речь идет о существенно гетерофазной системе, состоящей из ПЭТФ, сополимера и, возможно, полиоксибензоата. Такая система может проявлять вязкопластическое поведение. По мере прохождения реакции поликонденсации начинает превалировать сополимер в составе реакционной смеси, что сопровождается увеличением тангенса угла наклона зависимости $\lg G'$ ($\lg \omega$) с приближением, начиная с образца 4, к единице. Эта величина типична для ЖК-полимеров [9] (в отличие от двух для изотропных систем [10]). Значение угла наклона предсказывается теоретически [11].

Что касается немонотонности изменения расположения кривых $\lg G$ ($\lg \omega$), то (если не учитывать область низких частот, где имеет место вязкопластическое поведение) для G' и G'' наблюдаются экстремальные зависимости от продолжительности t синтеза (рис. 3). До момента t_1 происходит рост и G' и G'' . Это, вероятно, соответствует увеличению ММ сополимера в области преимущественного содержания изотропной фазы.

Рис. 1. Температурная зависимость относительного удлинения ε готового полиэфира в дилатометрическом режиме

Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости (а) и потерь (б) на различных стадиях процесса сополиконденсации. Время отбора проб 0 (1), 20 (2), 30 (3), 75 (4) и 195 мин (5). Показано также изменение тангенса угла наклона зависимостей $\lg G'(\lg \omega)$ во времени (в)

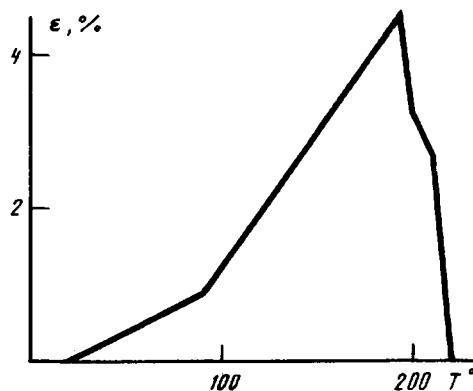


Рис. 1

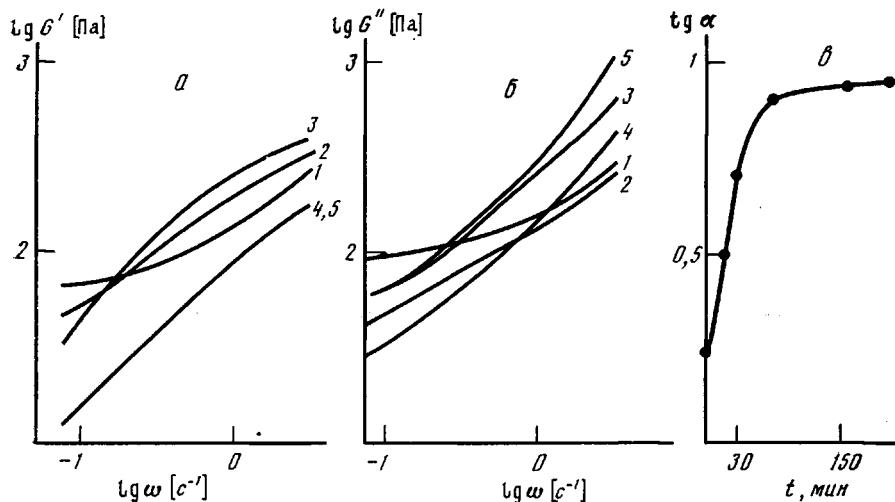


Рис. 2

В точке t_2 содержание ЖК-фазы становится существенным и компоненты модуля резко снижаются, что отражает уменьшение сопротивления деформирования ЖК-фазы по сравнению с изотропной системой. Судя по поляризационно-оптическим данным к моменту t_2 достигается практически 100%-ное содержание ЖК-фазы. Начиная с t_2 , модуль упругости уже не зависит от продолжительности процесса, тогда как вязкость возрастает по мере дальнейшего увеличения ММ.

Как говорилось раньше, в области изотропных составов G' и G'' растут с повышением ММ. Различный характер эволюции зависимостей $\lg G'(t)$ и $\lg G''(t)$ при $t > t_2$ может свидетельствовать о различии механизмов течения изотропных и анизотропных расплавов. В 100%-ной ЖК-системе, которая по своим вязкоупругим характеристикам близка к изотропной системе вблизи области плато (тангенс угла механических потерь $\tg \delta \sim 1-2$), упругость не зависит от длины индивидуальных макромолекул, образующих ЖК-матрицу. В то же время сохраняется зависимость внутреннего трения от длины цепи, что может быть обусловлено увеличением размеров доменов (единиц течения).

На рис. 3 приведены две рентгенограммы, полученные при комнатной температуре на образцах, охлажденных от 250° для моментов времени до t_1 и после t_2 . На первой рентгенограмме превалируют рефлексы АБК и ПЭТФ, тогда как на второй рентгенограмме картина типична для замороженной ЖК-фазы. В области $t < t_1$ присутствие АБК и ПЭТФ регистрируется только до определенной температуры (рис. 4). Уже при 150° кристаллические рефлексы ПЭТФ начинают ослабевать, а к 200° они исчезают

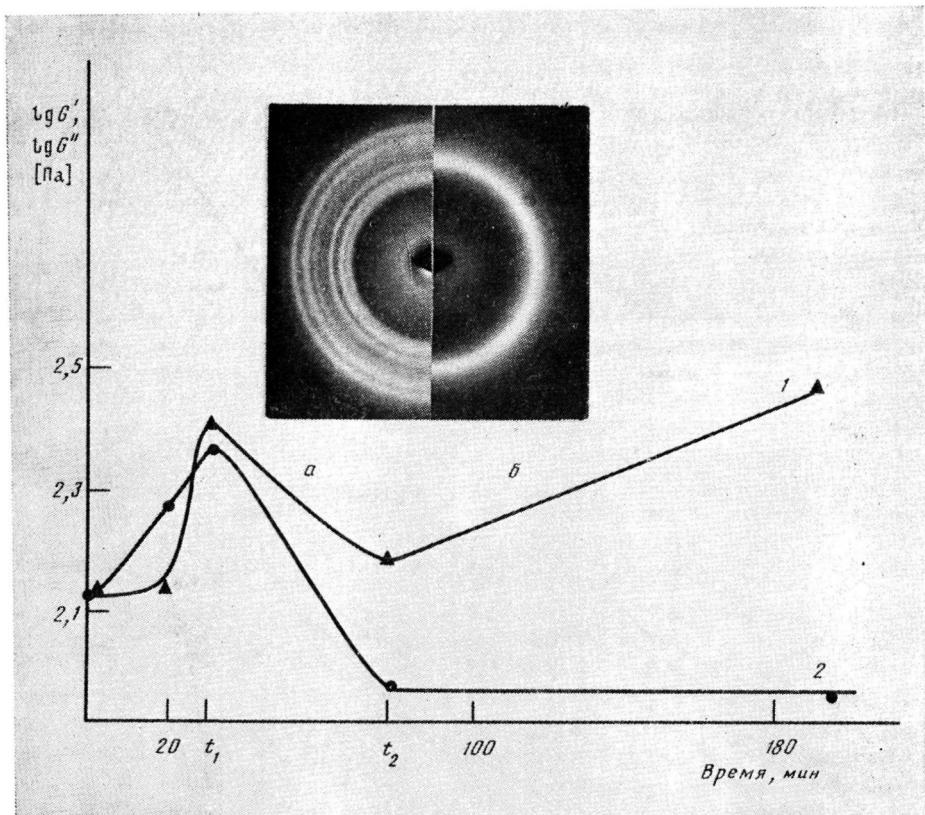


Рис. 3. Зависимости модулей упругости (1) и потерь (2) от времени реакции при $\lg \omega = 0$. Фоторентгенограммы относятся к временам $< t_1$ (а) и $> t_2$ (б)

практически полностью, уступая место рефлексам ЖК-сополиэфира. Из этих данных наглядно видна также депрессия температуры плавления ПЭТФ по мере накопления в нем более жестких звеньев *n*-оксибензойной кислоты.

Таким образом, появление на определенных стадиях синтеза ЖК-фазы значительно изменяет реологические свойства расплавов сополимеров. Но каковы особенности температурных зависимостей вязкоупругих свойств готового продукта? На этот вопрос отвечают данные, представленные на рис. 5 и 6. Частотные зависимости модулей существенно зависят от температуры. С повышением температуры абсолютные значения модулей падают, а угловые коэффициенты кривых $\lg G$ ($\lg \omega$) возрастают.

Обращает на себя внимание и необычная эволюция расположений кривых $\lg G'$ ($\lg \omega$) и $\lg G''$ ($\lg \omega$) по мере повышения температуры. При $< 250^\circ$ всегда $G' > G''$, что свидетельствует о твердообразной природе расплавов данных ЖК-полимеров. Кажущееся странным сочетание слов «твердообразный» и «расплав» указывает на наличие предела текучести и на некую эквивалентность реологического поведения готовых ЖК-полиэфиров при низких температурах и реакционной смеси при временах реакции $< t_1$.

При 240° начинается сближение модулей в области высоких частот, а при 250° G'' в этом диапазоне становится закономерно больше G' . Но только при 260° (на рисунке не показано) и 270° ЖК-система становится истинно текучей и аналогичной по свойствам расплавам гибкоцепных полимеров. Близкие по смыслу эффекты изменения $\lg \delta$ по температурной шкале наблюдали для модельных «близнецовых» молекул (двух мезогенных блоков, разделенных гибким спэйсером) в работе [12] и связывали их с образованием междоменной физической трехмерной сетки,

Рис. 4. Рентгенограммы образца 1 при 22 (1), 105 (2), 151 (3), 199 (4) и 220° (5)

Рис. 5. Частотные зависимости модулей упругости (1–4) и потерь (δ' – δ'') при 230 (1, 1'), 240 (2, 2'), 250 (3, 3'), 270° (4, 4'). Кривая течения 5 получена при 270°

Рис. 6. Температурная зависимость модуля потерь в координатах Аррениуса

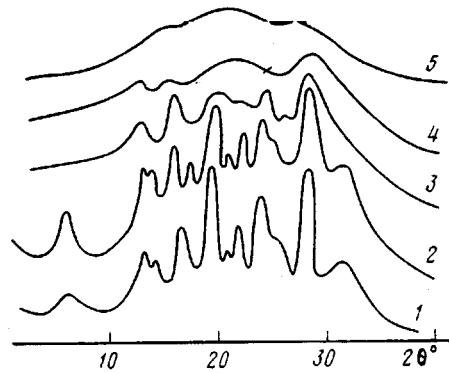


Рис. 4

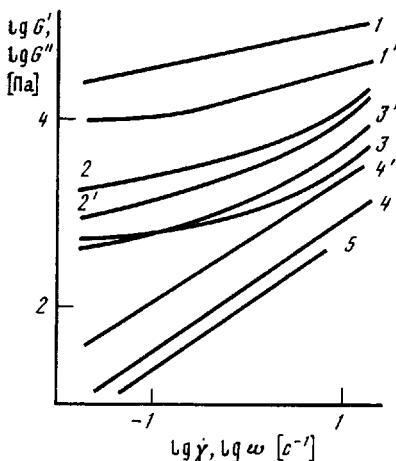


Рис. 5

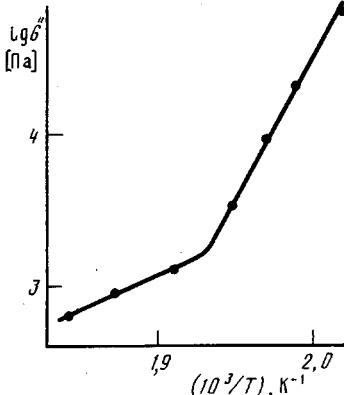


Рис. 6

так называемыми проходными молекулами. Подобную ситуацию наблюдали в работе [13] для расплавов оксипропилцеллюлозы.

Для объяснения полученных результатов для исследуемых полиэфиров рассмотрим температурные зависимости модуля потерь. Энергия активации течения в области низких температур (<250°) чрезвычайно высока (рис. 5), она достигает 400 кДж/моль, а при повышенных температурах имеет обычное значение (~70 кДж/моль). Судя по низким углам наклона частотных зависимостей модулей при температурах до 250° и необычно высоким энергиям активации течения в этом диапазоне температур, в низкотемпературной области имеет место повышенная степень структурированности расплавов. Причиной этого может быть либо обсужденное ранее присутствие следов твердой фазы, либо смектогенность расплавов, т. е. наличие элементов слоевой упорядоченности [14]. При >250° структурообразование в расплаве и его влияние на реологические свойства уже не проявляются столь ярко, поэтому именно эта область температур наиболее интересна для получения формованных изделий из изученных сополимеров.

На рис. 5 наряду с частотными зависимостями G'' при 270° приведена кривая течения, полученная в стационарном режиме сдвигового деформирования (в условиях $\dot{\gamma}=\omega$). Видно, что кривая течения расположена ниже, чем зависимости $\lg G''$ ($\lg \omega$). По-видимому, здесь, как и в случае, описанном в работе [15], проявляется эффект неэквивалентности молекуллярной ориентации, достижимой в динамических и статических сдвиговых экспериментах: в стационарном однородном сдвиговом поле реализуется более высокая равновесная ориентация вдоль направления деформирования, что сопровождается снижением внутреннего трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W. J., Kunfuss H. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 10. P. 2043.
2. Benson R. S., Lewis D. N. // Polymer Commun. 1987. V. 28. № 10. P. 289.
3. Done D., Baird D. G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 11. P. 816.
4. Cotsis A. D., Baird D. G. // Rheol. Acta. 1986. V. 25. № 3. P. 275.
5. Куличихин В. Г. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 331.
6. Исаев А. И., Кулапов А. К., Виноградов Г. В. // Вибрационная вискозиметрия. Новосибирск, 1976. С. 91.
7. Тейтельбаум В. Я. Термический анализ полимеров. М., 1979. С. 56.
8. 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.
9. Wissbrun K. F. // J. Rheol. 1981. V. 25. № 6. P. 619.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977.
11. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 4. P. 343.
12. Lin Y. G., Zhon R., Chien J. C. W., Winter H. H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2014.
13. Horio M., Kamei E., Matsunobu K. // J. Soc. Rheol. Japan. 1988. V. 16. № 1. P. 27.
14. Куличихин В. Г., Билибин А. Ю., Антипов Е. М., Забугина М. П., Ходлов П. И., Плотникова Е. П., Скорогодов С. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
15. Куличихин В. Г., Браверман Л. П., Ханин З. В., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1386.

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

Поступила в редакцию
10.05.89

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

O. V. Vasil'eva, Yu. I. Akulin, P. I. Khokhlov, M. P. Zabugina,
B. Kh. Strelets, V. G. Kulichikhin

EVOLUTION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF A SYSTEM IN THE COURSE OF COPOLYCONDENSATION OF ETHYLENE TEREPHTHALATE WITH *p*-OXYBENZOIC ACID

Summary

The change of rheological properties in the course of formation of copolymer of ethylene terephthalate with *p*-oxybenzoic acid has been analysed. Two important moments of the reaction are stressed: the appearance of the LC phase in the melt (and viscoplastic behaviour of the system) and transformation of this phase in the continuous matrix. Dependence of the dynamic modulus on time has a maximum and a minimum corresponding to these characteristic times. Temperature effect on frequency dependences of the modulus and flow curves for the product is discussed. Below 250° the activation energy of the flow attains the 400 kJ/mol value, while above 250° it is <70 kJ/mol. This fact as well as low angle coefficients of frequency dependences of the modulus and small (<1) values of the tangent of mechanical loss in the low-temperature range point out the structurization in the melt. The reasons of this process can be the retaining of residues of the solid phase above the softening point or the presence of elements of the layer packing in copolymers.