

УДК 541.64:539.2:532.5

© 1990 г. Е. К. Борисенкова, Д. Р. Тур, И. А. Литвинов,
Е. М. Антипов, В. Г. Куличихин, Н. А. Платэ

СТРУКТУРНО-ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КАПИЛЛЯРНОМ ТЕЧЕНИИ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИ-*bis*-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕН

Термодинамическим, рентгенографическим, электронно-микроскопическим и реологическим методами исследованы особенности течения и структура экструдатов смесей ПЭВП — поли-*bis*-трифторэтоксифосфазен. Особенности реологического поведения композиций определяются соотношением вязкости компонентов и фазовым состоянием полифосфазена. При отношении вязкостей компонентов смеси <100 при условии мезофазного состояния полифосфазена происходит резкое снижение вязкости композиций уже при его содержании 30%. При этом вязкость смесей становится близкой к вязкости полифосфазена или даже ниже ее. Структурные исследования позволили обнаружить образование специфической морфологии композиционного экструдата, которая характеризуется наличием полифосфазенных волокон в матрице ПЭ, окруженной оболочкой, состоящей из полифосфазена. При иных отношениях вязкостей компонентов добавка может играть роль «твердого» или «жидкого» дисперсного наполнителя.

Использование полимерных смесей и сплавов является перспективным путем модификации комплекса свойств индивидуальных полимеров. С точки зрения повышения физико-механических характеристик особый интерес представляет смесь ЖК и изотропного полимеров. Примеры смесей ЖК-полиэфира и промышленного ПЭТФ свидетельствуют о возможности существенного повышения прочности и модуля упругости ПЭТФ при введении в него термотропного полимера [1]. Оказалось, что переработка смесевых композиций значительно облегчается вследствие снижения вязкости промышленного термопласта при добавлении к нему ЖК-термопласта [2].

В настоящей работе в качестве добавок к типичному промышленному образцу ПЭ использовали поли-*bis*-трифторэтоксифосфазен (ПФ), синтезированный по методу [3] и не содержащий мезогенных групп. Как было установлено, мезофаза ПФ имеет иную структуру по сравнению с обычными ЖК-системами и характеризуется различными уровнями упорядоченности в каждом из трех кристаллографических направлений, причем только в одном из них имеет место хороший трансляционный порядок [4], что приводит к слоевой структуре мезофазы. Представляло интерес выяснить поведение такой структуры в смеси с ПЭВП в условиях экструзии.

Молекулярную массу ПЭ определяли по характеристической вязкости $[\eta]$ разбавленных растворов в ксиоле при 105°, используя уравнение Марка — Куна — Хаувинка вида $[\eta] = 1,65 \cdot 10^{-4} M^{0.83}$ [5]. Аналогичное уравнение для ПФ выглядит следующим образом: $[\eta] = 1,55 \cdot 10^{-6} M^{0.88}$ (ТГФ, 20°) [6]. Исследовали смеси ПФ с $M = 2,2 \cdot 10^7$ и ПЭ с $M \cdot 10^{-6} = 10$ (СМ-1); 1,4 (СМ-2); 0,6 (СМ-3) и 0,3 (СМ-4), а также ПФ с $M = 9,7 \cdot 10^6$ и ПЭ с $M = 1,4 \cdot 10^6$ (СМ-5). При построении диаграммы вязкость — состав использовали значения вязкости исходных компонентов и смеси при $\tau = 3,1 \cdot 10^4$ Па и $T = 225^\circ$.

Высокие значения молекулярной массы ПЭ приводят к тому, что его практически невозможно переработать экструзией через расплав, в то время как для высокомолекулярного ПФ характерны не очень высокие вязкости, обусловленные доменным характером течения ПФ [7].

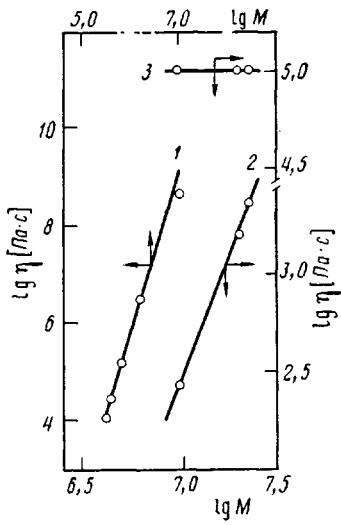


Рис. 1

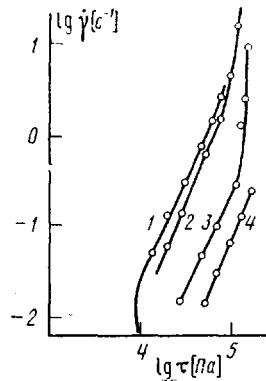


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость вязкости от M для ПЭ (1), изотропного (2) и мезофазного ПФ (3) при 225 (1, 3) и 250° (2)

Рис. 2. Кривые течения ПФ с $M=2,2 \cdot 10^7$ (1), ПЭ с $M=1,4 \cdot 10^6$ (4) и их смесей с 30 (2) и 10% ПФ (3). Температура 225°

Смеси готовили смешением твердых порошков ПЭ и ПФ в серном эфире, в котором был предварительно растворен стабилизатор термоокислительной деструкции «Ирганакс» из расчета 0,6% на ПЭ. После тщательного растирания в ступке смесь высушивали и формировали таблетки прессованием при комнатной температуре. Концентрация ПФ в смесях составляла 10, 30, 50 и 70 вес. %.

Реологические изменения выполняли на капиллярном вискозиметре МВ-2 [8]. Таблетку помещали в предварительно нагретый до 250° рабочий узел, выдерживали при этой температуре 8 мин, после чего температуру снижали до рабочей (в основном 225°). Таким образом унифицировали термическую предысторию исследованных образцов. Выбор температур 250 и 225° объясняется температурной областью существования мезофазы в ПФ (70–248°). Фактически это означало, что в одном случае расплав был изотропным, в другом – мезофазным.

Важным методическим вопросом является вопрос о термостабильности компонентов смеси, поэтому в работе специально исследовали кинетику изменения вязкости в процессе термостатирования в указанном температурно-временном режиме. Оказалось, что вязкость η ПЭ при этом снижается на 15, а ПФ на 5%. Указанные изменения несущественны, поэтому ролью деструкционных процессов можно пренебречь.

Исследование смесей ПЭ – ПФ проводили также методами рентгеноструктурного анализа и ДСК. Фоторентгенограммы получали на установке ИРИС-3,0 ($\text{Cu}K\alpha$, Ni-фильтр, плоская кассета), дифрактограммы в больших углах – на аппарате ДРОН-3,0 ($\text{Cu}K\alpha$, фокусирующий кристалл-монохроматор на первичном пучке). Термограммы снимали на приборе фирмы «Perkin – Elmer DSC-7», применяемая скорость нагревания 20 К/мин. Исследование морфологии смесей проводили с помощью растрового электронного микроскопа БС-301 (ЧССР), осуществив предварительно препарирование образцов отмыкой ПФ ацетоном. Последняя протекала быстро и достаточно полно.

На рис. 1 показаны зависимости вязкости от ММ для исследованных образцов ПЭ, изотропного и мезофазного ПФ. Для расплавов ПЭВП тангенс угла наклона зависимости $\lg \eta (\lg M)$ близок к традиционному значению 3,4. Для изотропных расплавов ПФ эта величина равна 2,6. Удивительным оказалось отсутствие зависимости вязкости от молекулярной массы ПФ в состоянии мезофазы. По-видимому, отмеченное обстоятельство служит подтверждением доменному механизму течения мезофазного ПФ, причем размер доменов не зависит от ММ. В этой связи, видимо, нельзя считать полностью изотропным и расплав ПФ при 250° С. О сохранении в нем элементов слоевого порядка упоминается в работе [4]. Возможно, по этой причине показатель степени зависимости $\eta=f(M)$ существенно ниже 3,4.

Обращает на себя внимание резкое различие вязкостей ПЭ и ПФ в

состоянии изотропных расплавов (рис. 1). Это различие достигает шести десятичных порядков (при одинаковых M). Вероятно, более низкие вязкости ПФ в изотропном состоянии обусловлены необычным взаимодействием между макромолекулами, которые содержат в каждом мономерном звене шесть электроотрицательных атомов фтора. В работе [9] было высказано предположение о возможном эффекте динамического изменения конформации молекул ПФ в растворе в результате «растягивания» боковых групп. Такой эффект может иметь место и в расплавах, приводя к низкой прочности узлов сетки зацеплений в псевдоизотропных расплавах.

На рис. 2 представлены кривые течения ПЭ, ПФ, и композиций, содержащих 10 и 30% ПФ при 225°. Введение в ПЭ 10% ПФ приводит к снижению η в 3,5 раза. При $\tau \approx 1,58 \cdot 10^5$ Па наблюдается развитие аномалии вязкости, что характерно уже для 100% ПФ [7]. Эффект аномалии вязкости более резко проявляется для смеси с 30% ПФ. Кроме того, эта композиция имеет вязкость, близкую к вязкости ПФ. Электронно-микроскопические снимки подтвердили, что ПФ выходит на поверхность и играет роль низковязкой смазки при течении смесевой композиции. Перераспределение несовместимых компонентов смеси с миграцией низковязкого компонента к периферии потока в принципе известно [10]. Однако столь яркое влияние на реологические свойства композиций характерно именно для исследованных систем и, по-видимому, связано с необычным механизмом течения мезофазного ПФ. Для изотропной области наблюдается монотонное изменение вязкости при переходе от ПЭ к ПФ.

Зависимости вязкость – состав для различных смесей показаны на рис. 3. Видно, что для мезофазного ПФ характер кривых вязкость – состав во многом определяется соотношением вязкостей компонентов. Так, для СМ-1, где $\eta_{\text{ПЭ}}/\eta_{\text{ПФ}} \sim 4 \cdot 10^3$, вязкость систематически снижается при увеличении содержания маловязкого компонента и только при 70% ПФ она становится практически равной вязкости ПФ. Следует предположить, что при таком содержании ПФ в указанной системе течение осуществляется по ПФ.

Когда соотношение вязкостей ПЭ и ПФ составляет несколько десятков (СМ-2), вязкость смеси становится практически не зависящей от концентрации ПФ уже при 30%-ном его содержании. Именно для этой системы представлены кривые течения на предыдущем рисунке и к ней относятся соображения об образовании ПФ-оболочки на композиционных экструдатах. Гипотеза о доменном течении мезофазного ПФ подтверждается универсальностью кривой $\eta(s_{\text{ПФ}})$ для различных ПФ (рис. 3 кривая 2, 5).

При величинах $\eta_{\text{ПЭ}}/\eta_{\text{ПФ}}$ порядка нескольких единиц (СМ-3), зависимость $\eta(s_{\text{ПФ}})$ проходит через минимум (при $\sim 50\%$ ПФ). Аналогичную картину наблюдали авторы работы [11] для смесей аморфного ПА и ЖК-полиэфира при близких величинах начальных вязкостей. Это можно объяснить тем обстоятельством, что эффект анизотропии вязкости (или молекулярной ориентации вдоль направления экструзии) более ярко выражен в пристенных слоях, где выше касательные напряжения.

Смесь с $\eta_{\text{ПЭ}} < \eta_{\text{ПФ}}$ (СМ-4) ведет себя как типичная наполненная система, вязкость которой возрастает с увеличением содержания частиц высоковязкого компонента. Это случай, обратный смеси СМ-1.

Определяющее влияние соотношения вязкостей компонентов на форму кривых вязкость – состав подтверждается экспериментом, проведенным для СМ-2 при 250°, т. е. при температуре, при которой ПФ практически изотропен. Переход от 225° способствует резкому падению $\eta_{\text{ПФ}}$ (почти в 100 раз), а это в свою очередь увеличивает отношение $\eta_{\text{ПЭ}}/\eta_{\text{ПФ}}$ и приводит к трансформации кривых $\eta_{\text{СМ}}(s_{\text{ПФ}})$ от случая, характерного для смеси СМ-2, к случаю СМ-1. Вопрос о выходе ПФ в пристенные слои потока для данного случая остается открытым.

Эффект взаимодействия между фазами ПЭ и ПФ исследовали методами ДСК, рентгенографии и электронной микроскопии. Эволюция термограмм по мере увеличения содержания одного из компонентов типична для несовместимых или малосовместимых систем. Наблюдается систематическое

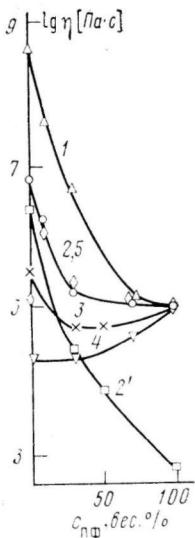


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость вязкости смеси от содержания ПФ. $T=225$ (1–5) и 250° (2'). Номера кривых соответствуют номерам смесей

Рис. 4. Схема армированного образца с оболочкой (а) и электронно-микроскопический снимок экструдата смеси СМ-2 (б)

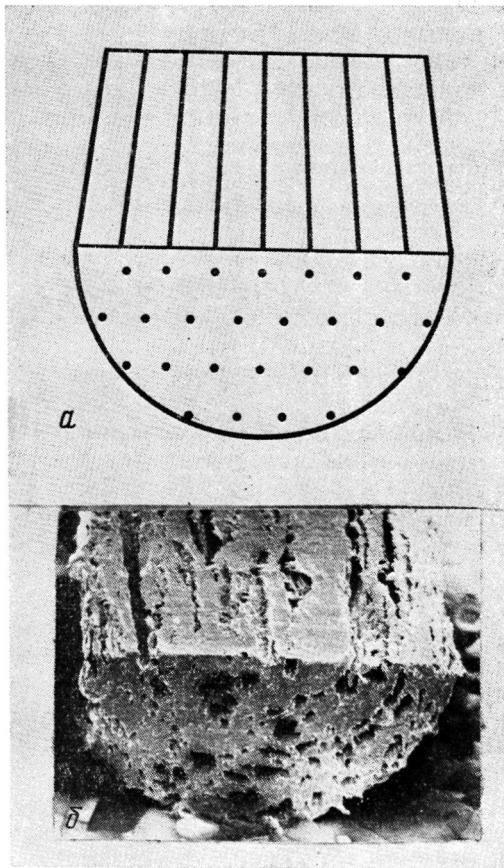


Рис. 4

снижение температур переходов ПЭ и ПФ при введении 70% второго компонента, которое, однако, не превышает $1-3^{\circ}$ и поэтому не может приниматься во внимание. Небольшое отклонение от аддитивности энталпий плавления с изменением знака отклонения при $\sim 60-70\%$ -ном содержании ПФ также не позволяет высказать определенные суждения о взаимодействии компонентов.

Рентгенографическое исследование экструдатов смесей показывает увеличение ориентации ПФ, начиная с его содержания в системе 30%. Именно при такой концентрации для смесей СМ-2 и СМ-3 образуется ПФ-оболочка, а сечение экструдата пронизывается анизодиаметричными частицами ПФ (в пределе – волокнами). Электронно-микроскопический снимок экструдата смеси, отмытого от ПФ (темные участки и пустоты – следы ПФ), и схема поясняющая эффект образования оболочки и армирования, показаны на рис. 4. Однако этот эффект имеет место лишь при определенном соотношении вязкости компонентов.

Соответствующая диаграмма реологического поведения в координатах «вязкость смеси, нормированная по вязкости компонентов – отношение вязкостей компонентов ($\eta_{\text{ПЭ}} : \eta_{\text{ПФ}}$)», изображена на рис. 5 (кривая 1-портировка по ПФ, 2- по ПЭ). На диаграмме можно выделить три характерные точки: А, В, С. В точке А $\lg(\eta_{\text{СМ}}/\eta_{\text{ПЭ}})=0$, т. е. $\eta_{\text{СМ}}=\eta_{\text{ПЭ}}$ и течение осуществляется по ПЭ. При этом $\eta_{\text{ПЭ}}/\eta_{\text{ПФ}} < 1$ и ПФ играет роль наполнителя (электронно-микроскопический снимок рис. 6, а).

Рис. 5. Диаграмма реологического поведения – зависимость вязкости смеси, нормированной по вязкости компонентов Y от отношения вязкостей компонентов X

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки продольно-поперечного среза экструдатов смеси СМ-4 (а) и СМ-3 (б)

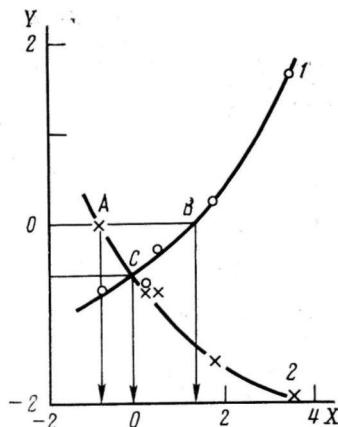


Рис. 5

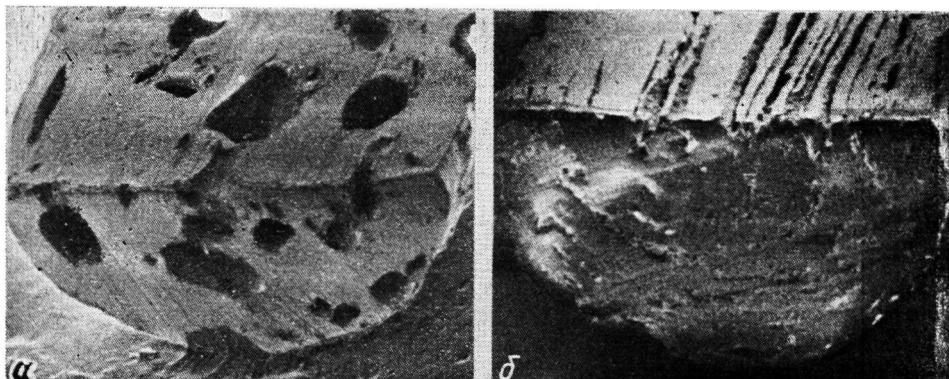


Рис. 6

В точке B $\eta_{\text{см}} = \eta_{\text{ПФ}}$; при этом $\eta_{\text{ПЭ}} > \eta_{\text{ПФ}}$. Такая ситуация наиболее интересна и именно в данном случае образуется оболочка ПФ вокруг экструдата ПЭ, пронизанного волокнами ПФ (рис. 4).

В точке C $\eta_{\text{ПЭ}} = \eta_{\text{ПФ}}$, а вязкость смеси оказывается меньше вязкости каждого из компонентов. Другими словами, имеем кривую вязкость – состав с минимумом (СМ-3 на рис. 3). Именно при таком соотношении вязкостей наблюдается наилучшее распределение ПФ в ПЭ и их взаимная ориентация при экструзии (рис. 6, б).

Необычные реологические свойства изотропного и мезофазного ПФ [7] дают возможность модифицировать технологические свойства гибкоцепных сверхвысокомолекулярных ПЭ. Так, небольшие добавки ПФ резко снижают вязкость ПЭ в процессах экструзии и позволяют получать экструдаты с хорошим качеством поверхности. Кроме того, простота получения (при определенных условиях) ламинированных экструдатов и волокон создает перспективы модификации поверхностных свойств полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amano M., Nakagawa K. // Polymer. 1987. V. 28. № 2. P. 263.
2. Siegman A., Dagan A., Kenig S. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1325.
3. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Доброда Н. Б., Новикова С. П., Ильина М. Б., Сидоренко Е. С. // Acta Polymerica. 1985. В. 36. № 11. С. 627.
4. Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Платэ Н. А. // Высомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2385.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. // Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. 335 с.
6. Тур Д. Р., Коршак В. В., Виноградова С. В., Тимофеева Г. И., Гогуадзе Ц. А.,

- Алиханова Н. О., Тарасов А. И., Дубровицкий В. И.* // Поликонденсационные процессы. 1985. София, 1986. С. 152.
7. *Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Баранчева В. В., Константинов И. И., Антипов Е. М., Древаль В. Е., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. 1636.
8. *Виноградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 417.
9. *Васильева Н. В., Куличихин В. Г., Голова Л. К., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Панков С. П.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 852.
10. *Weiss R. A., Wanwoo H., Nicolais L.* // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 684.
11. *Blizard K. G., Baird D. G.* // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.

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

Поступила в редакцию
25.05.89

Институт элементоорганических соединений
им. Н. А. Несмиянова АН СССР

**Ye. K. Borisenkova, D. R. Tur, I. A. Litvinov, Ye. M. Antipov,
V. G. Kulichikhin, N. A. Platé**

**STRUCTURAL-ORIENTATIONAL PROCESSES
IN CAPILLARY FLOW OF MELTS
OF POLYETHYLENE — POLY-*bis*-TRIFLUOROETHOXYPHOSPHAZENE
BLENDs**

S u m m a r y

Features of flow and structure of extrudates of HDPE — trifluoroethoxyphosphazene blends have been studied by thermodynamic, X-ray analysis, electron microscopy and rheological methods. Features of the rheological behaviour of compositions depend on the ratio of components viscosity and phase state of polyphosphazene. For this ratio <100 and mesophase state of polyphosphazene the viscosity of compositions sharply decreases already for its 30% content. At same time the viscosity of blends is close to viscosity of polyphosphazene or below it. Structural studies show the formation of the specific morphology of the compositional extrudate characterized by the presence of polyphosphazene fibers in the HDPE matrix surrounded with the polyphosphazene cell. For other ratios of components viscosities an additive can play a role of the «solid» or «liquid» dispersed filler.