

достигает аномально высокого значения (большего, чем у гомополимеров).

В исследуемых полимерах пока не установлены активные центры, ответственные за обратимые изменения  $\tg \delta$ . Ими могут быть как пероксидные радикалы, образующиеся при облучении ПТФЭ [9], так и другие нестойкие полярные группы или захваченные в ловушки заряды. Абсолютная величина определяется величиной дипольного момента полярных продуктов радиолиза их концентрацией и подвижностью. Указанные факторы, особенно последний, зависят от природы самого полимера (его состава и строения), обуславливающей сегментальную и локальную подвижность участков цепей макромолекул.

Авторы благодарят А. М. Лобанова за участие в обсуждении материала статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 3553185, США. 1971.
2. Говард Е. Пат. 1020678 Великобритания. 1966.
3. Стевенс Х. Пат. 3640985 США // РЖХим. 1972. № 35. С. 166.
4. Лингард К., Ульминайдер Д. Пат. 359830 СССР/Б. И. 1972. № 35. С. 166.
5. Сажин Б. И., Эйдельман М. П., Мартынов М. А., Сарминская Т. Н. // Пласт. массы. 1969. № 3. С. 47.
6. Кочервинский В. В., Данилюк Т. Е., Мадорская Л. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 619.
7. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л., 1978. С. 57.
8. Матвеев В. К., Смирнова Н. А. // Пласт. массы. 1977. № 6. С. 57.
9. Ваников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнёв А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. С. 272.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
02.03.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. П. Забугина, И. Л. Парсамян, И. А. Литвинов,  
А. Ю. Билибин, В. Г. Куличихин

#### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ДВУХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Исследовали реологические свойства расплавов и физико-механические характеристики твердых экструдатов смесей полужесткоцепного алкиленароматического ЖК-полиэфира и жесткоцепного полностью ароматического ЖК-полиэфира. В области развитого ЖК-состояния обоих полимеров вязкость сложным образом зависит от состава, принимая максимальное значение при 10 вес.% и минимальное – при 90 вес.% второго полимера. Аналогичную форму имеют концентрационные зависимости начального модуля упругости и прочности с тем отличием, что максимумы проявляются в области 30–50 вес.% второго полимера. Электронно-микроскопические исследования позволили связать наблюдаемые зависимости с морфологией потока, фибриллярной при малых содержаниях второго полимера и гетерофазной и нерегулярной при его больших концентрациях. В последнем случае минимум вязкости объясняется существенной ориентацией тонких прослоек первого полимера между неориентированными участками второго.

В настоящее время большое внимание уделяется смесям полимеров вообще [1], а смесям, содержащим ЖК-полимер, в особенности [2]. Использование термотропного ЖК-полимера в качестве дисперсной фазы по-

зволяет существенно снизить вязкость расплавов композиций и повысить механические характеристики готовых продуктов (начальный модуль упругости  $E$  и прочность при растяжении  $\sigma$ ). Этот подход дает возможность в одноактном процессе, исходя из жидкой несовместимой системы, получать композиционные материалы, поскольку ЖК-полимер образует в матрице изотропного полимера прочные волокна.

Как правило, высокопрочные изделия формируются из полностью ароматических ЖК-полиэфиров, в то время как алкиленароматические полимеры не придают готовым продуктам повышенных значений модуля упругости и прочности. Попытка объяснить этот факт с позиций недостаточно высокой ориентации макромолекул алкиленароматических полимеров, возникающей при сдвиге, позволила выявить [3] те факторы, которые способствуют разворачиванию цепей этих полимеров и их ориентации в направлении течения. К таким факторам относятся температура формования, ММ полимера и действующее при переработке напряжение сдвига. Однако одновременное выполнение всех указанных требований по разным причинам невозможно, поэтому не удалось достигнуть прочности экструдатов из алкиленароматического полидекаметилентерефталоил-бис-4-оксибензоата (**ПЭФ-10**) более чем 20 МПа и модуля упругости более чем 1000 МПа [3]. Высказано предположение, что для упрочнения таких полимеров обязательно использование деформации одноосного растяжения, т. е. к ним приложимы разработанные для гибкоцепных полимеров принципы ориентирования.

Для упрочнения таких систем представляло несомненный интерес использовать ПЭФ-10 в качестве одного из компонентов смеси с полностью ароматическим сополиэфиром терефталоил-бис-оксибензоата резорцина и фенилгидрохинона при равном содержании дикислотных и диольных компонентов (**ФГР-50**). Основная задача работы — выяснить, ведет ли себя ПЭФ-10 в этой ситуации как обычный изотропный гибкоцепной термопласт или существует специфика в поведении с двумя ЖК-компонентами.

Величины характеристических вязкостей ПЭФ-10 и ФГР-50 равны 0,9 и 1,9 дL/g соответственно. Исходные компоненты (порошки) перемешивали, таблетировали методом холодного прессования и многократно пропускали через капиллярный микровискозиметр МВ-2 при 250°, что соответствует областям развитого ЖК-состояния для обоих полимеров. Диаметр капилляра 1,2 мм, длина 10 мм. Угол входа в капилляр 180°. После каждого прогона затвердевший экструдат измельчали и снова загружали в резервуар вискозиметра.

Равномерность перемешивания контролировали по внешнему виду экструдатов (гладкая поверхность, отсутствие видимых включений второй фазы) и постоянству расхода всего объема расплава. Обычно это достигалось после третьего цикла продавливания расплава смеси через капилляр.

Измерение вязкостных свойств (кривые течения) осуществляли в ходе четвертого прогона смесей и исходных компонентов при указанных условиях, а полученные при этом экструдаты использовали для исследования их физико-механических характеристик на разрывной машине «Инстрон-1122». Морфологические и физико-механические характеристики определяли для экструдатов, полученных при напряжении сдвига  $\tau=3,8 \cdot 10^4$  Па. Сопоставление величин вязкостей проводили при  $\tau=1 \cdot 10^4$  Па, поскольку вязкость смеси, содержащей 90% ФГР-50, мала, и при более высоких  $\tau$  эксперимент провести не удалось. Анализ морфологии продольных и поперечных срезов экструдатов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Tesla BS-301» (ЧССР).

На рис. 1 показаны концентрационные зависимости вязкости  $\eta$  расплавов смесей, а также  $E$  и  $\sigma$  экструдатов. Поражает однотипность зависимостей для  $\eta$ ,  $\sigma$  и  $E$ : уже небольшие добавки жесткого ФГР-50 (10–30%) вызывают увеличение  $\eta$  и  $E$  (максимум  $\sigma$  наступает несколько позже —

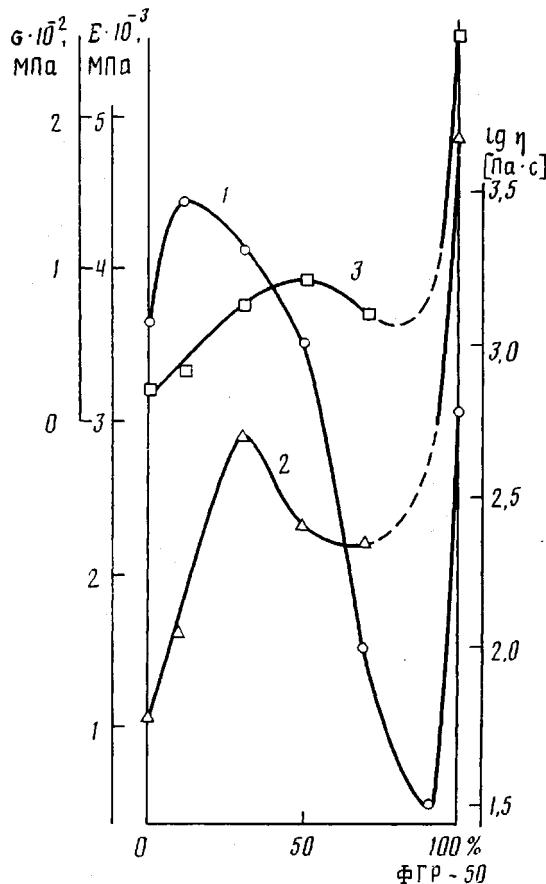


Рис. 1. Концентрационные зависимости вязкости (1), модуля упругости (2) и предела прочности (3) для смесей ПЭФ-10 с ФГР-50

при 50% ФГР-50), затем резкое снижение этих характеристик с достижением минимумов при 70–90% ФГР-50 и последующее повышение всех реологических и механических характеристик при приближении к 100% полностью ароматического полимера. Такая симбатность в поведении расплавов смесей и твердых экструдатов, несомненно, свидетельствует о связи измеряемых характеристик. Особенности этой связи выявляются из анализа морфологии твердых экструдатов (рис. 2).

Электронно-микроскопические снимки приведены для двух составов, отвечающих восходящим и нисходящим ветвям концентрационных зависимостей  $\eta$ ,  $E$  и  $\sigma$ . Для 10% смеси в поперечном сечении просматривается мелкодисперсная структура, отражающая фибрillлярность экструдата в продольном направлении. В то же время для составов с преобладающим содержанием ФГР-50 морфология гораздо более неоднородная. В этом случае легко различимы практически неориентированные участки ФГР-50 и хорошо ориентированные и фибрillизованные прослойки ПЭФ-10, обтекающие эти участки.

Совокупность полученных данных позволяет выдвинуть гипотезу, объясняющую наблюдаемые реологические, морфологические и физико-механические данные. При малом содержании ФГР-50 реализуется максимальное взаимодействие между компонентами с весьма вероятной их взаимной растворимостью. По этой причине возрастают вязкость, что типично для совместимых полимеров [4], и механические свойства. Наблюдаемая дискретность морфологии может быть обусловлена эффектом фибрillизации, характерным для ЖК-термопластов [5].

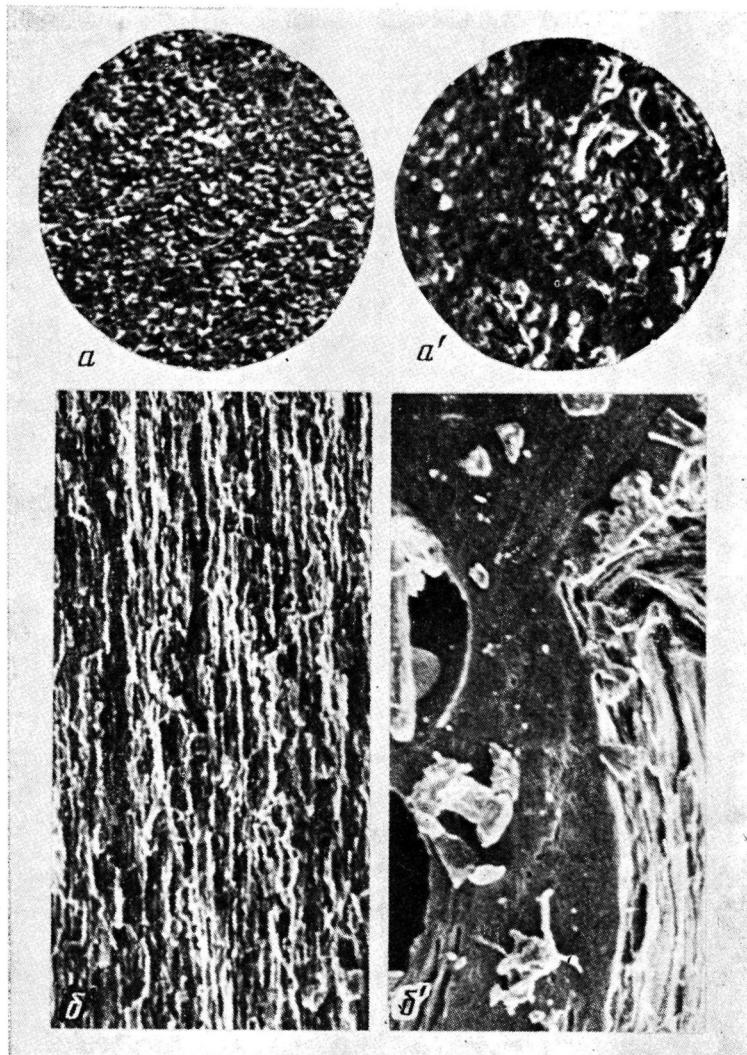


Рис. 2. Поперечные ( $a, a'$ ) и продольные ( $b, b'$ ) срезы экструдатов, содержащих 10 ( $a, b$ ) и 70 вес.% ФГР-50 ( $a', b'$ ).  $\times 600$

При содержании  $\text{ФГР-50} > 10\%$  система становится гетерофазной, однако уровень взаимодействия на межфазной границе остается достаточно высоким для повышения  $E$  и  $\sigma$ . Когда содержание жесткого ФГР-50 становится превалирующим, возникает новая ситуация, не описанная ранее для смесей с ЖК-компонентом. Ее новизна состоит в том, что на сдвиговое деформирование «откликается» только более податливый ПЭФ-10, в то время как ФГР-50 остается плохо ориентированным. Другими словами, присутствие ПЭФ-10 предотвращает передачу ориентирующего напряжения на ФГР-50. Основное сопротивление деформированию оказывает ПЭФ-10, который при этом фибрillизуется. Вследствие малых расстояний между доменами ФГР-50 и образования своеобразных зазоров, в них имеют место гораздо большие градиенты скорости, чем рассчитываемые по расходно-напорным характеристикам капилляра. Поскольку для расплавов ПЭФ-10 характерна сильная аномалия вязкости [3], вязкость в узких зазорах становится существенно более низкой, чем при обычном капиллярном течении. По этой причине вязкость смесей при преимущественном содержании ФГР-50 резко снижается. Но из-за низкой ориентации ФГР-50

и  $\sigma$  и  $E$  уменьшаются, хотя то обстоятельство, что их значения в минимуме превышают соответствующие величины для 100%-ного ПЭФ-10, позволяет надеяться на повышение механических характеристик алкилен-ароматического полиэфира в отдельных участках композиционного экструдата.

Для 100%-ного ФГР-50 реализуются особенности поведения жесткого, полностью ароматического сополиэфира, включая получение фибрillизованных экструдатов с высокими значениями  $\sigma$  и  $E$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров. М., 1980.
2. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
3. Куличихин В. Г., Билибин А. Ю., Антипов Е. М., Забугина М. П., Хохлов П. И., Плотникова Е. П., Скороходов С. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
4. Vadhar P., Kyu T. // Polymer Engng. Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 202.
5. Weng T., Hiltner A., Baer E. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 744.

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

Поступила в редакцию  
11.03.90

УДК 541.65:532.72

© 1990 г. Ю. Б. Мельниченко, Л. А. Булавин, В. В. Шилов,  
В. В. Клепко

#### САМОДИФФУЗИЯ СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ЖЕЛАТИНОВЫХ ГЕЛЯХ

Методом квазиупругого рассеяния нейтронов исследованы особенности самодиффузии воды в желатиновых гелях различной концентрации. Определены полный коэффициент самодиффузии, а также его составляющие, соответствующие вкладам одиночественных (френкелевских) и коллективных (лагранжевых) диффузионных движений молекул растворителя. Массоперенос свободной воды в порах геля происходит по одиночественному механизму. При повышенных концентрациях полимера наблюдается микропространственный эффект, проявляющийся в перекачке одиночественных диффузионных мод в коллективные.

В последнее время большое внимание уделяли фундаментальным теоретическим и экспериментальным исследованиям транспорта малых частиц сквозь полимерные гели. Теоретически было показано, что мобильность частиц в сетке геля может быть описана моделью самодиффузии броуновских частиц в системе хаотично расположенных фиксированных препятствий (центров рассеяния) [1, 2]. В рамках такого подхода при небольших концентрациях центров рассеяния (мономеров) мобильность частиц может ограничиваться вследствие их прямого рассеяния препятствиями, а также из-за гидродинамического самовзаимодействия (self interaction). Последнее возникает вследствие отражения гидродинамических возмущений, появляющихся при перемещении частицы, от центров рассеяния. По мере увеличения концентрации препятствий непосредственное влияние на мобильность может оказать структура геля. Наличие густой трехмерной сетки может привести к «клеточному» эффекту (caging), когда перемещения частиц происходят по замкнутым траекториям, ограниченным размером поры геля  $\xi$ , а также к «микропространственному эффекту» (micro space effect), проявляющемуся в кооперативном характере поведения частиц на пространственных масштабах порядка  $\xi$ .