

УДК 541.64:539(2+3)

© 1991 г. А. В. Семаков, Г. Я. Кантор, О. В. Васильева,  
И. И. Добросол, Б. С. Ходырев, В. Г. Куличихин

**ВЯЗКОУПРУГОСТЬ И ЭФФЕКТЫ МЕЖФАЗНОГО  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ ОБЫЧНОГО  
И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕРМОПЛАСТОВ**

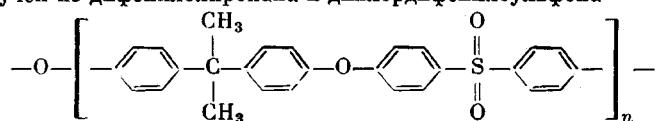
Динамическим механическим методом в сдвиговом режиме деформирования определены вязкоупругие характеристики смесей полисульфона на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона с ЖК-полиэфиром на основе диоксидифенила, тере- и изофталевой кислот во всей области составов при 150–200°. Машинная обработка результатов эксперимента позволила представить их в виде трехмерных диаграмм модуль – температура – состав или двумерных карт изолиний модуля. Такой подход привел к обнаружению слабых изменений положения  $\alpha$ - и  $\gamma$ -релаксационных переходов одного из полимеров под влиянием второго. Особый интерес вызывает расщепление температур стеклования полисульфона в результате различной релаксационной подвижности его макромолекул вблизи межфазной границы и вдали от нее. Анализ экспериментальных данных с привлечением модели Сяо – Халлина привел к выводу о повышенном взаимодействии компонентов смеси на межфазной границе.

Большой интерес к проблеме смесей промышленных и ЖК-термопластов, вплоть до настоящего времени в основном был обусловлен двумя обстоятельствами: модификацией реологических свойств расплавов и усилением физико-механических характеристик готовых продуктов [1, 2]. Однако после того, как эти эффекты были получены на различных композициях, возник вопрос об их масштабах и путях регулирования. По-видимому, основной причиной улучшения механических характеристик является эффект армирования ЖК-компонентом изотропной термопластичной матрицы. Он обусловлен совокупностью реологических свойств компонентов, их содержанием, межфазным натяжением в состоянии расплава и, наконец, способом формования изделий: экструзией, литьем или прессованием [3]. В зависимости от этих факторов изменяется степень дисперсности формирующихся из ЖК-полимера волокон, их длина, равномерность по геометрическим характеристикам, образование поверхностной оболочки и другие морфологические особенности гетерофазной полимерной системы.

Под гетерофазностью подразумевается макронесовместимость компонентов. Однако и в этом случае может иметь место специфическое взаимодействие на межфазной границе, регулирование которого является источником дополнительного улучшения физико-механических характеристик готовых изделий, эксплуатируемых в твердом состоянии (кристаллическом, замороженном жидкокристаллическом или стеклообразном).

В данной работе ставится задача оценки такого взаимодействия на основании изучения вязкоупругих свойств твердых по агрегатному состоянию смесевых композиций на основе ароматического полисульфона (ПСФ) и ЖК-полиэфира (ПЭФ), реологические свойства которых были изучены ранее [3, 4].

ПСФ получен из дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона



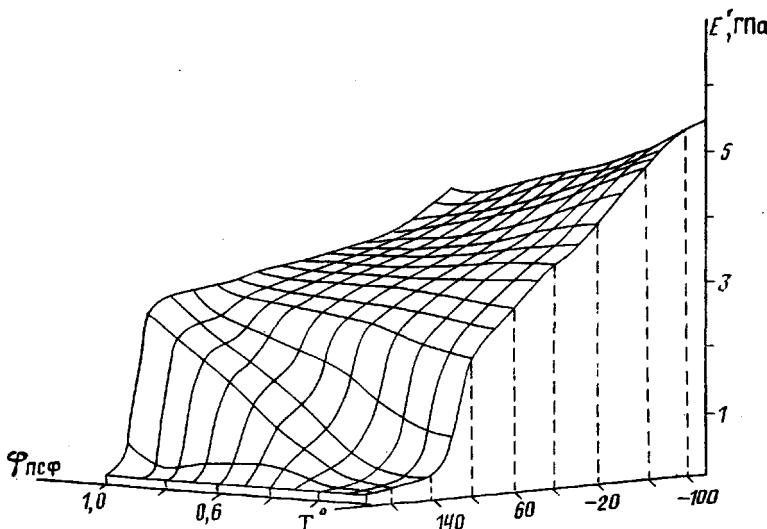
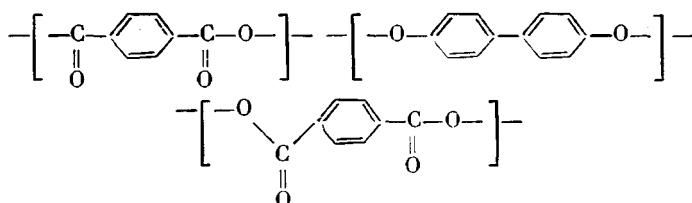


Рис. 1. Температурно-концентрационная зависимость модуля упругости смесей ПСФ – ПЭФ

с  $M \sim 4 \cdot 10^4$ . ПЭФ был предоставлен фирмой BASF (ФРГ) под торговой маркой «Ультракс KR-4002». Основными сомономерами ПЭФ являются диоксидифенил, тере- и изофталевая кислоты



Образцы для механических испытаний были получены смешением компонентов при  $240^\circ$  и последующей экструзией расплава композиции через капилляр с диаметром 1,3 мм при  $260^\circ$  и напряжении сдвига  $\lg \tau = 4,3$  [Па]. Для испытаний были взяты композиции ПСФ – ПЭФ, содержащие 0, 3, 10, 30, 50, 70 и 100 вес.% ПЭФ.

Вязкоупругие характеристики композиций: динамический модуль упругости Юнга  $E'$ , модуль потерь  $E''$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  изучали в интервале температур  $-150 \dots +200^\circ$  на обратном крутильном маятнике [5]. Особенность данного прибора заключается в том, что он работает в режиме автогенератора с постоянной малой ( $\sim 10^{-3}$ ) амплитудой колебаний, что позволяет получать непрерывную информацию о вязкоупругих характеристиках образца в линейной области деформирования. В приборе имеется возможность измерения не только сдвигового, но и продольного модуля упругости. Это достигается изменением схемы закрепления образца по отношению к торсиону.

Последующую обработку экспериментальных данных проводили на ЭВМ с использованием разработанного пакета программ. Расчетные модули пакета включают в себя процедуры определения основных релаксационных параметров полимерных композиций и алгоритмы многомерной оптимизации для оценки применимости теоретических моделей. Графические модули пакета позволяют строить графики вязкоупругих характеристик в различных представлениях.

Наглядное представление о вязкоупругом поведении композиций ПСФ и ПЭФ дает пространственное изображение функций  $E' = f(\varphi, T)$ ,  $E'' = f(\varphi, T)$ , где  $\varphi$  – концентрация ПЭФ в виде соответствующих поверхностей, изображенных на рис. 1, 2. Для каждого компонента смеси в исследованном диапазоне температур наблюдается по две области молекулярной релаксации; при более высоких температурах механическое стеклование ( $\alpha$ -процесс) и низкотемпературная молекулярная релаксация ( $\gamma$ -процесс). Так, для аморфного ПСФ температура стеклования составляет  $T_c = 184^\circ$ , а у частично кристаллического ПЭФ  $T_c = 122^\circ$ . Температуры максимумов  $\gamma$ -процессов в ПСФ и ПЭФ равны  $-87$  и  $-35^\circ$  соответственно. Во всем диапазоне составов композиции наблюдается раздельное

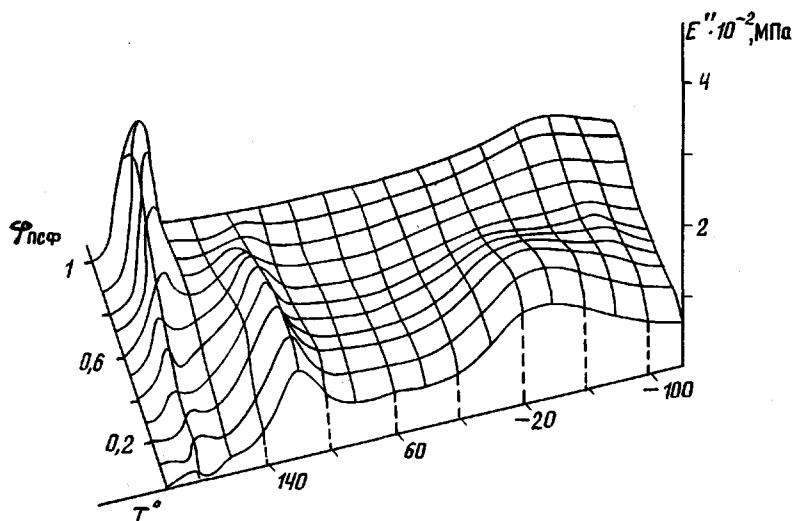


Рис. 2. Температурно-концентрационная зависимость модуля потерь смесей ПСФ – ПЭФ

стеклование компонентов, что подтверждает представления об их термодинамической несовместимости. Это позволяет рассматривать данную систему в первом приближении как механическую смесь полимеров. Однако такая констатация ничего не говорит о специфике межфазных явлений.

Из рис. 1 следует, что в области низких температур ( $-120\text{--}20^\circ$ ) ПЭФ – более жесткий компонент, чем ПСФ, в то время как при более высоких температурах ситуация меняется на обратную. Влияние второго компонента на положение релаксационных переходов наглядно представлено на рис. 3 в виде карты изолиний модуля потерь. Из этих данных существенно следующее: как для  $\alpha$ -, так и для  $\gamma$ -переходов максимумы потерь наблюдаются при определенной концентрации ПЭФ; в зависимости от состава происходит некоторое изменение характерных температур переходов.

С этой точки зрения понятно значение метода механической спектроскопии, особенно чувствительного к релаксационным переходам в полимерах. В этих условиях метод ДСК практически не дает информации о дрейфе температур стеклования.

Не обсуждая пока тенденций изменения местоположения  $\gamma$ -переходов, более подробно рассмотрим роль второго компонента в основном релаксационном процессе. Из приведенных данных бесспорно небольшое повышение  $T_c$  ПЭФ при добавлении к нему  $\sim 22$  вес.% ПСФ и, наоборот, заметное снижение  $T_c$  ПСФ при введении в него ПЭФ. Кстати, в этой области карты наблюдается два максимума потерь, один из которых относится к 100% ПСФ, а второй локализован при 15% ПЭФ. Это свидетельствует, во-первых, о разделении макромолекул ПСФ по релаксационным свойствам в присутствии ПЭФ, и, во-вторых, о влиянии морфологии на диссипативные потери.

Морфология экструдатов была достаточно подробно изучена в предыдущей работе [3]. При введении ПЭФ в ПСФ анизодиаметричные образования ПЭФ появляются уже начиная с 5%-ной концентрации, а при 15%-ной они превращаются в непрерывные тонкие нити с диаметром 1–10 мкм. При содержании ПЭФ 20–30% формируется сплошная ЖК-оболочка экструдата, а отдельные нити начинают сливаться в слой. В области составов 50–60% ПЭФ происходит инверсия фаз, и матрицей становится ПЭФ, в котором распределены жесткие включения ПСФ, причем не обязательно анизодиаметричной формы. Вытягивание капель ПСФ в нити становится заметным при  $\sim 80\%$  ПЭФ.

Таким образом, положение максимумов потерь отражает факт максимальной дисперсности структуры композиционного материала и этот же

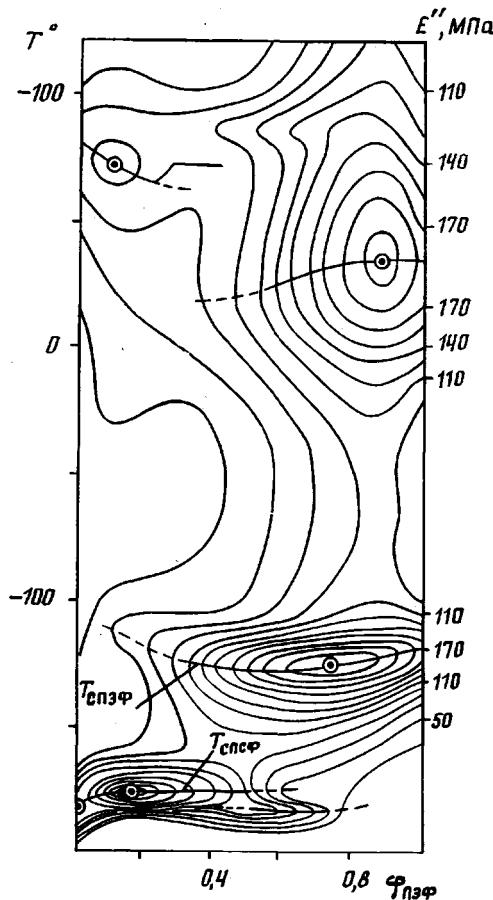


Рис. 3. Карта изолиний модуля потерь смесей ПСФ – ПЭФ

фактор способствует реализации высоких значений ударной вязкости путем рассеяния подведенной извне энергии на поверхностях фазового раздела. По-видимому, морфологический фактор является основным в изменении температур релаксационных переходов компонентов под влиянием соседа. Однако не следует сбрасывать со счетов и возможность особого состояния системы вблизи межфазных границ.

Попытаемся оценить наличие специфического межфазного взаимодействия, используя традиционный подход к описанию вязкоупругих свойств смесей с помощью модельных представлений и сопоставления предсказаний модели с экспериментальными результатами. Рассмотрим подробнее практическую сторону этого вопроса. Для описания вязкоупругих свойств механических смесей в нетекущем состоянии воспользуемся уравнением в форме, предложенной в работе [6]

$$E/E_1 = (1+AB\varphi_2)/(1-B\varphi_2), \quad (1)$$

где  $B=(E_2/E_1-1)/(E_2/E_1+A)$ . Здесь  $E$  – комплексный модуль упругости;  $\varphi$  – объемная доля компонента; 1, 2 – индекс компонента. Величина  $A$  в рамках представления Сяо – Халпина является вполне определенной величиной и зависит от геометрии включений, способа их упаковки, деформационных свойств матрицы и включений, от условий нагружения образца. В этой модели  $A$  имеет смысл параметра усиления смеси. Однако  $A$  можно рассматривать и как эмпирический (подгоночный) параметр. Эту возможность будем использовать в дальнейшем. Такое истолкование параметра  $A$  возможно в рамках другой, часто используемой модели. Имеется в виду механическая модель смеси Такаянаги [7], уравнение

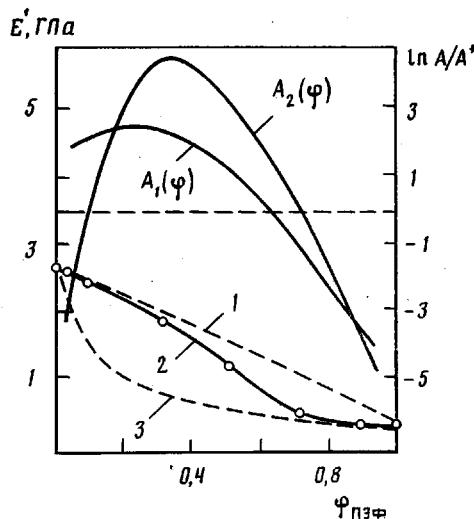


Рис. 4. Зависимость модуля упругости смеси и параметра  $A$  уравнения (1) от ее состава: кривые 1–3 и  $A_1(\phi)$  соответствуют  $150^\circ$  при расчете по последовательной модели (1); по формуле (1) с учетом зависимости  $A_1(\phi)$  (2); по параллельной модели (3). Точки – эксперимент;  $A_2(\phi)$  определена для  $175^\circ$

которого по форме эквивалентно уравнению (1). Учитывая это обстоятельство, параметры  $A$ , входящие в уравнения Сло – Халпина и Такаянаги можно рассматривать как аналоги и на этой основе проводить сопоставление экспериментально рассчитанных значений  $A$  с их теоретическими оценками.

Расчет концентрационной зависимости  $A(\phi)$  для некоторого интервала температур проводили с использованием оптимизационной процедуры, минимизирующющей отклонения расчетных значений  $E'$  и  $E''$  от экспериментально наблюдаемых. Получив наилучшее приближение  $A(\phi)$ , выполняем обратную операцию – восстанавливаем концентрационную зависимость  $E'(\phi)$ ,  $E''(\phi)$  и тем самым имеем возможность сравнивать полученные зависимости с экспериментальными.

Кроме того, интерпретация зависимости  $A(\phi)$  в рамках моделей Сло – Халпина и Такаянаги позволяет получить информацию о морфологии смеси с позиций их вязкоупругого анализа. Отметим еще одну поясняющую деталь. При анализе зависимости  $A(\phi)$  будем пользоваться нормированной величиной  $A' = A/A^*$ , где  $A^* = \sqrt{E_1/E_2}$ . При  $A = A^*$  ( $\ln A/A^* = 0$ ) имеет место случай логарифмического правила смешения:  $\ln E' = -\phi_1 \ln E_1 + \phi_2 \ln E_2$ . Это значение  $A$  можно использовать в качестве условий границы, определяющей, какой преимущественный способ соединения элементов в механической модели соответствует эксперименту. Будем полагать, что при  $\ln A/A^* > 0$  реализуется параллельное соединение элементов модели, при  $\ln A/A^* < 0$  – последовательное.

Попытаемся описать концентрационные зависимости модуля упругости и потерю в областях основных релаксационных переходов ПЭФ и ПСФ, а также в промежуточной области, где компоненты находятся в различных физических состояниях. Выберем температуру  $150^\circ$ , при которой ПСФ остается застеклованным, а ПЭФ находится в частично кристаллическом состоянии (сегментальная подвижность ПЭФ разморожена). Расчет зависимости  $A(\phi)$  (кривая  $A_1(\phi)$  на рис. 4) в этой области температур показывает, что при малых содержаниях более «мягкого» ПЭФ работает параллельная схема, а при больших – последовательная. Отметим, что зависимость  $A_1(\phi)$  проходит через максимум при  $\sim 20\%$  ПЭФ. Учет перехода от одной схемы деформирования к другой в виде зависимости  $A(\phi)$  позволяет адекватно описать экспериментальные кон-

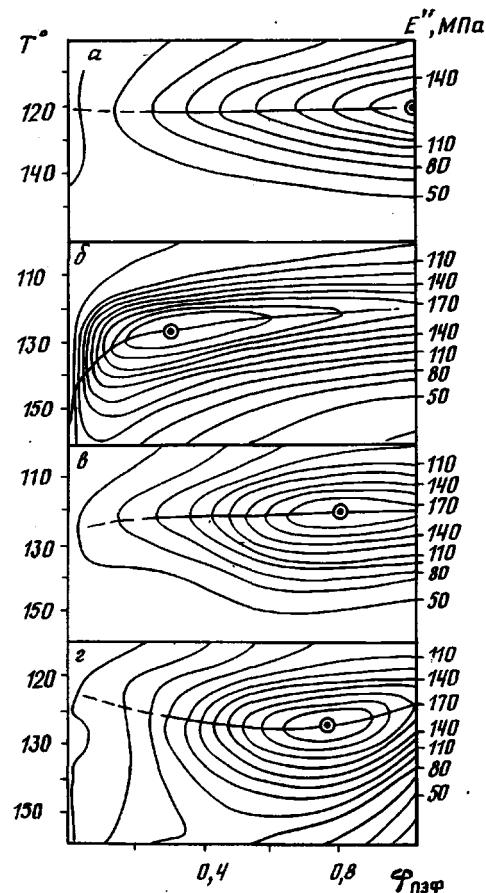


Рис. 5. Карты изолиний модуля потерь смесей ПСФ – ПЭФ в области стеклования ПЭФ при расчете по параллельной модели (а), по последовательной модели (б), по модели (1) с учетом  $A_1(\varphi)$  (в); г – экспериментальные данные. Точка – положение максимума модуля потерь, линия – концентрационная зависимость температуры стеклования ПЭФ

центрационные зависимости модуля упругости с помощью уравнения (1) (рис. 4, кривая 2).

Морфологические особенности экструдатов достаточно хорошо соответствуют зависимости  $A_1(\varphi)$ . Так, отмеченному ранее максимуму на кривой  $A_1(\varphi)$  соответствует формирование ультратонких волокон ПЭФ в матрице ПСФ, которое завершается при 20–30% ПЭФ. Случаю последовательной модели при содержании ПСФ < 35% соответствует наличие в мягкой матрице ПЭФ жестких дисперсных включений полисульфона. В промежуточной области концентраций, где происходит постепенный переход от одной модели деформирования к другой, имеет место взаимопроникновение фаз в виде чередующихся слоев ПСФ и ПЭФ. Здесь необходимо учесть еще одно обстоятельство, способствующее достоверной оценке  $A(\varphi)$ , которое состоит в том, что уравнение (1) выполняется только в предположении хорошей адгезии между компонентами. Оно действительно и в тех случаях, когда существуют силы трения на межфазной границе, достаточные для предотвращения проскальзывания компонентов друг относительно друга. Что касается области малых содержаний ПЭФ, когда матрицей является ПСФ, можно определенно утверждать, что при охлаждении расплава смеси ПЭФ усаживается в меньшей степени, чем ПСФ, и матрица плотно прилегает к нитям ПЭФ (коэффициент термического расширения ПЭФ ниже, чем ПСФ). В этом случае реализуется хороший контакт по крайней мере за счет сил трения, и система при деформировании «работает» по параллельной модели.

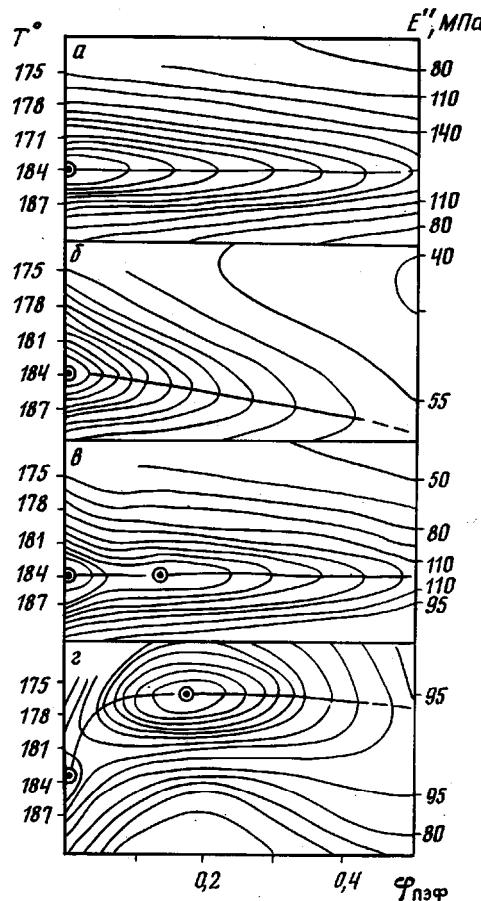


Рис. 6. Карты изолиний модуля потерь смесей ПСФ – ПЭФ в области стеклования ПСФ при расчете по параллельной модели (а), по последовательной модели (б), по модели (1) с учетом  $A_2(\phi)$  (в); г – экспериментальные данные. Точка – положение максимума модуля потерь, линия – концентрационная зависимость температуры стеклования ПСФ

Обратим теперь внимание на соответствие экспериментальных и расчетных данных по величинам модуля потерь  $E''$  для крайних областей карты изолиний. Из рис. 5 видно, что для области стеклования ПЭФ ни чисто параллельная, ни чисто последовательная модели не дают хорошего совпадения с экспериментальными данным. Если же учесть зависимость  $A_1(\phi)$ , которая дает возможность описать концентрационные зависимости модуля, то совпадение расчетных и экспериментальных данных улучшается (рис. 5, в и г). Это главным образом относится к локализации максимума потерь. То же происходит и для области стеклования ПСФ (рис. 6). Только учет зависимости  $A_2(\phi)$  позволяет получить два максимума потерь: при 100 и 85–90% ПСФ, что отвечает наблюдаемому в реальном эксперименте. Однако в обоих случаях не удалось показать расчетным способом изменения  $T_c$  каждого компонента при введении в него второго полимера. Но это и естественно, ибо модель работает только для механической смеси полимеров без учета специфики межфазных взаимодействий и образования переходных слоев особой структуры. Остановимся на этом вопросе подробнее.

По мере добавления ПСФ в матрице ПЭФ сначала наблюдается рост  $T_c$  (до содержания ПСФ  $\sim 24\%$ ), а затем постепенное снижение (рис. 5). Напомним, что удельная поверхность дисперсной фазы изменяется примерно таким же образом. Это позволяет предположить, что изменение  $T_c$  ПЭФ связано с наличием межфазного взаимодействия компонентов,

максимального в области максимальной степени дисперсности системы. Взаимодействие макромолекул ПЭФ с более жесткими в данном случае фазовыми образованиями ПСФ приводит к ограничению их подвижности и в пределе — к повышению его жесткости.

В то же время малые добавки (3–10%) ПЭФ резко снижают температуру стеклования ПСФ (рис. 6, г). Масштаб эффекта достигает 6°. При этом сохраняется и максимум потерь для 100% ПСФ. По-видимому, наряду с развитой морфологией системы в этой области составов, обсужденной выше, следует допустить и пластификационный эффект, оказываемый ПЭФ на ПСФ. Возможно, речь идет о разрыхленном приповерхностном слое ПСФ вокруг волокон ПЭФ, в котором весьма вероятна диффузия макромолекул ПЭФ в матрицу ПСФ. Для того чтобы понять, вследствие чего происходит такая диффузия, целесообразно рассмотреть возможные пути регулирования межфазного взаимодействия. К ним относятся реализация принципа «подобное к подобному»; введение в состав полярных групп, которые могут работать по механизму электростатического взаимодействия, включая и образование электронных донорно-акцепторных комплексов; введение третьего компонента, играющего роль регулятора взаимодействия между компонентами; образование водородных связей между компонентами смеси; химическое взаимодействие на межфазной границе в результате, например, реакции переэтерификации.

Анализируя химический состав изученных компонентов, можно видеть, что общим мотивом строения является наличие фенильных групп. Поэтому можно ожидать выполнения в данном случае первого из перечисленных принципов — стремления «подобного к подобному». По-видимому, именно этот процесс является определяющим, хотя не исключена возможность и образования слабых Н-связей между метильными группами ПСФ и кислородами карбонильных групп ПЭФ. В пользу последнего свидетельствует повышение температур  $\gamma$ -переходов обоих компонентов в присутствии друг друга. Снижение локальной подвижности молекулярных фрагментов в условиях образования Н-связей весьма вероятно.

Таким образом, несмотря на формальную возможность описания систем ПСФ — ПЭФ как механических смесей, наблюдаемые отклонения расчетных и экспериментальных данных в части изменения температур релаксационных переходов каждого из компонентов под влиянием соседа указывают на наличие межфазного взаимодействия.

Авторы выражают благодарность О. Н. Тетериной за помощь в проведении экспериментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kiss G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 6. P. 410.
2. Harada T. // Пурасуттикусу эззи. Japan. 1989. № 3. P. 174.
3. Kulichikhin V. G., Vasil'eva O. V., Litvinov I. A., Antipov E. M., Parsamjan I. L., Plate N. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1991. V. 43.
4. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
5. Ходырев Б. С., Семаков А. В., Труфакин В. А., Тетерина О. Н. // М. 1985. 134 с.—Деп. в ВИНИЦ, № 0250033728.
6. Dickie R. A. // Polymer Blends/Ed. by Paul D. R., Newman S. N. Y., 1978. P. 353.
7. Takayanagi M., Uemura S., Minami S. // J. Polymer Sci. C. 1964. V. 5. № 1. P. 113.

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

Поступила в редакцию  
23.03.90

Кировский государственный  
педагогический институт

**A. V. Semakov, G. Ya. Kantor, O. V. Vasil'eva, I. I. Dobrosol,  
B. S. Khodyrev, V. G. Kulichikhin**

**VISCOELASTICITY AND EFFECTS OF INTERPHASE  
INTERACTION IN BLENDS OF USUAL AND LIQUID  
CRYSTALLINE THERMOPLASTS**

**S u m m a r y**

Viscoelastic characteristics of blends of polysulfone on the basis of diphenylopropane and dichlorodiphenylsulfone with LC polyester on the basis of dioxydiphenyl, tere- and isophthalic acids have been determined by the dynamic mechanical method in the shear regime of deformation in all the range of compositions at  $-150\text{--}+200^\circ$ . Computer treatment of experimental results permits to present them as three-dimensional modulus – temperature – composition diagrams or two-dimensional maps of modulus isolines. Such approach results in discovering of weak changes in the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -relaxational transitions positions of one of the polymer under the action of the second one. The splitting of  $T_g$  of polysulfone as a result of different relaxational mobility of its macromolecules near the interphase and apart it is of special interest. The analysis of experimental data using the Tsya-Halpin model permits to conclude the enhanced interaction of the blend components in the interphase.