

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. В. Г. Куличихин, Н. А. Платэ

СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Обзор

Появление ЖК-термопластов, образующих высокопрочные и высоко-модульные волокна в результате ориентирования в текучем состоянии, создает новые возможности развития смесевого направления в физико-химии и технологии полимеров. Добавление термотронных ЖК полимеров в обычные термопласти существенно облегчает переработку последних и модифицирует физико-механические характеристики за счет образования ЖК-фибрилл в изотропной матрице. В обзоре рассмотрены научные основы создания смесевых композитов на основе ЖК-полимеров и проанализированы их структура, термодинамика, реология и физико-механика. Показана практическая перспективность использования ЖК-термопластов в смесевых изделиях.

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение и практическое использование ЖК-состояния в растворах жесткоцепных полимеров позволило совершить резкий скачок в повышении физико-механических характеристик одномерных и двумерных материалов. Однако только волокна и пленки, без затруднений получаемые из лиотронных ЖК-систем, не покрывают всех потребностей техники в высокопрочных материалах. Создание объемных изделий требует применения полимерных расплавов, а не растворов, ибо в последнем случае практически невозможно полностью удалить растворитель из толщи материала.

Для формулирования исходных посылок к разработке ЖК-термопластов необходимо вспомнить основную причину, приводящую к реализации ЖК-состояния в полимерах. Это высокая жесткость макромолекул, которая требует конструирования совершенно определенных молекулярных структур. Начало такому конструированию было положено созданием ароматических полиамидов *пара*-структур, например поли-*n*-бензамида и поли-*n*-фенилентерефталамида, с длиной сегмента Кона, превышающей 300–400 Å. Высокая молекулярная (скелетная) жесткость способствует резкому повышению температур плавления этих полимеров, но одновременно приводит к образованию ЖК-фазы в растворах при достаточно низких концентрациях (5–10 вес. %).

Но говоря о молекулярной жесткости, мы затрагиваем только одну из причин высоких температур перехода в текучее состояние, зачастую превышающих температуры интенсивного термического разложения. Другой причиной является плотная сетка межмолекулярных контактов, в данном случае водородных связей. Понятно, что суперпозиция сетки Н-связей и высокой степени кристалличности жестких макромолекул делает совершенно невозможной переработку ароматических полиамидов через расплавы.

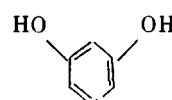
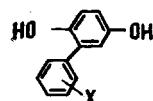
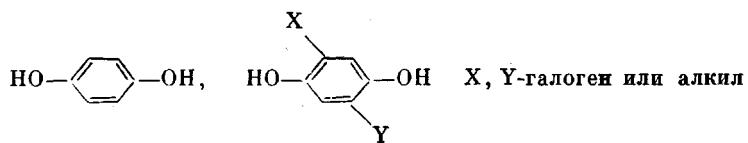
Таким образом, для получения ЖК-термопластов необходимо сохранить высокую молекулярную жесткость, по возможности избавиться от сильных межмолекулярных связей и нарушить регулярность строения макромолекул. Следуя этим принципам, были синтезированы полимеры, способные плавиться или размягчаться при температурах до 400–450°:

ароматические полиэфиры и сополиэфиры, полиэфириимида, полифениленсульфиды, полиэфирсульфоны, полиэфирэфиркетоны и т. д. [1]. В зависимости от жесткости макромолекул эти полимеры могут образовывать либо ЖК, либо изотропные расплавы. Для ароматических сополиэфиров сегмент Кона достаточно высок (по лит. данным [2] 380 Å), поэтому для них ЖК-состояние скорее правило, чем исключение, и именно об этом классе полимеров для нового поколения конструкционных и композиционных материалов и будет идти речь в данном обзоре.

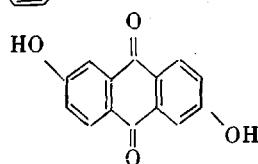
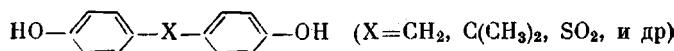
Напомним те свойства полимерных материалов, которые дают им право быть использованными в качестве конструкционных. Обычно речь идет о высоких показателях прочности и модуля в разных видах нагружения, о хороших усталостных свойствах, высокой ударной вязкости, высокой хемо-, радио-, и атмосферостойкости, низком коэффициенте термического расширения (КТР), высокой теплостойкости и термостойкости, хорошей перерабатываемости в изделия сложного профиля и т. д. Среди перечисленных выше аморфных и кристаллических полимеров существуют рекордсмены в некоторых свойствах, однако только ЖК-полимеры обладают практически полным набором уникальных характеристик [3].

Ниже представлены типичные мономеры из ряда ароматических диолов, дикислот и оксикислот, используемые для получения ЖК-полиэфиров [4].

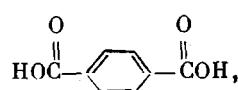
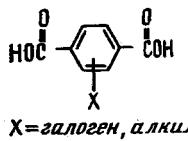
Ароматические диолы



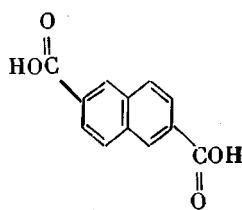
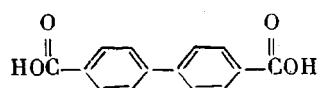
X = H, галоген, алкил

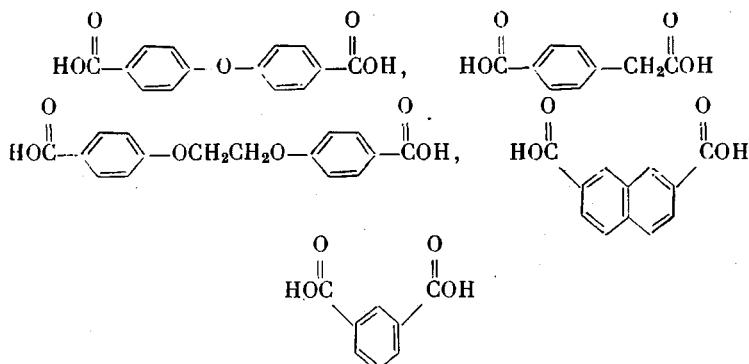


Ароматические дикислоты

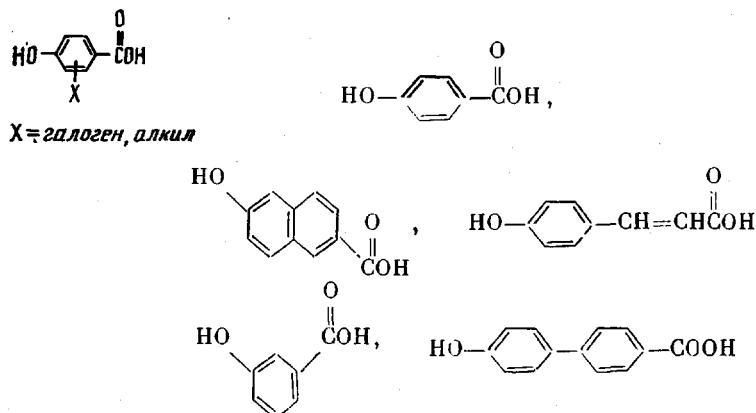


X = галоген, алкил





Ароматические оксикислоты



По состоянию на начало 80-х гг. этот набор мономеров покрывал потребности синтетиков в мезогенных группах для создания жестких макромолекулярных конструкций. Дальнейшее развитие лишь детализировало отдельные фрагменты сомономеров, практически не затрагивая принципы их выбора [5–7].

История ЖК-полиэфиров начинается с сополимера *n*-оксибензойной кислоты (ОБК) с терефталевой кислотой (ТФК) и 4,4'-диоксидифенилом (ДОДФ) (по данным Экономи [8] этот состав — предвестник Ксидара появился в 1972–73 гг.) и сополимера ОБК с ПЭТФ [9]. Затем произошел форменный «химический» бум в этой области, приведший к получению ЖК-полиэфиров, имеющих перспективы промышленного получения и использования.

Начиная с 1984–85 гг., в различных изданиях запестрели многочисленные информационно-рекламные статьи с броскими заголовками: «Перспективы большого рынка для ЖК-полимеров» [10], «Жидкие кристаллы идут в Европу» [11], «ЖК-полимеры: «горячие» новости в пластиках» [12], «ЖК-составление полимеров: новое состояние материи» [13] и т. п., в которых описываются конкретные рецептуры термотропных ЖК-полиэфиров, получивших торговые марки. Это прежде всего Ксидар [12, 14], выпускаемый фирмой Дартко (в рамках «Amoco Performance Products») на основе ОБК, ТФК и ДОДФ в количестве ~9000 т в год; Вектра (фирма «Hoechst Celanese») на основе ОБК и 2,6-оксинафтойной кислоты (ОНК) с объемом производства ~2000 т в год; Гранлар (фирма «Granmont») на основе стирилгидрохинона, фенилгидрохинона и ТФК (опытно-промышленное производство); X7G (фирма «Tennessee Eastman Kodak») на основе ОБК и ПЭТФ (промышленное производство). Кроме того, опытно-промышленные партии ЖК-полиэфиров выпускают фирмы JCJ Americas («Виктрекс»), BASF («Ультракс»), Du Pont (HX), Bayer и другие [15]. Стоимость ЖК-полиэфиров за последние пять лет заметно снизилась, и 1 кг некоторых видов Ксидара

сейчас стоит от 17,5 до 22,5 долларов, и в перспективе возможно снижение цены до 12,5 долларов.

Не обсуждая сейчас подробно свойства материалов из ЖК-полимеров, тем не менее укажем, что по механическим свойствам волокон они не уступают поли-*n*-фенилентерефталамиду (Кевлару). Более интересны и важны свойства литьевых пластин и брусков из ЖК-полиэфиров, поскольку из арамидов такие изделия получить практически невозможно. Вообще следует иметь в виду, что в рамках композиционных материалов ЖК-термопласти могут выступать как в роли армирующих волокон, так и в роли связующих, и одновременно в роли того и другого. В случае самоармированных пластиков (имеется в виду молекулярное ориентационное армирование, а в пределе – фибрillизация) их свойства сильно зависят от достигнутой ориентации.

Из ЖК-полимеров невозможно получить полностью разориентированный образец, поскольку при его формировании обязательно имеет место деформирование, вызывающее ориентацию лабильной ЖК-структуры. Даже при инжекционном формовании, когда расплав впрыскивается в форму через узкий литник, имеет место сложная реологическая ситуация. Наряду с расходящимся потоком, разориентирующим систему, возникают сходящиеся течения, ориентирующие ее. По этой причине морфология полученных пластин исключительно сложна и будет специально обсуждена в соответствующем разделе. Прочность пластин в направлении формования достигает 230 МПа [16], что существенно выше, чем для соответствующих изделий из гибкоцепных полимеров. Коэффициент термического расширения в этом направлении незначительно превышает 10^{-5} град $^{-1}$. Изменением условий формования можно получить и ортотропно (двоосно) ориентированную пластину с близкими термодеформационными характеристиками в направлениях вдоль и поперек основного потока [17].

Области применения термотропных ЖК-полимеров (по данным работы [18]): народное хозяйство 81% (в том числе тяжелая промышленность 8%), электроника 5%, телекоммуникации 5%, транспортные средства 4%, авиаация и космическая техника 3%, другие (включая оборону) 2%. Ожидаемый прирост производства ЖК-полимеров 20% в год, что более чем в 2 раза превышает темпы роста выпускаемых объемов обычных полимеров. Это объясняется высоким спросом, т. е. благоприятной рыночной конъюнктурой.

Несомненный научный и практический интерес представляет проблема модификации свойств обычных термоластов путем добавления к ним ЖК-полимеров. Общеизвестно, что большинство конструкционных полимерных материалов являются смесями и сплавами полимеров. Хотя в ряде случаев из гибкоцепных термопластов и удается «выжать» уникальные механические свойства (кстати, для полиолефинов опять-таки через мезофазное состояние [19, 20]) и получить продукты со специальными свойствами [21], наиболее прогрессивным путем придания им новых характеристик, а значит применений, является смешение с другими полимерами. Если в качестве второго компонента выступает ЖК-полимер, обладающий способностью легко ориентироваться при деформационных воздействиях, возникает возможность получения в процессе переработки молекулярных композитов или композитов *in situ*. Таким системам будет посвящена основная часть обзора.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ СМЕШЕНИЯ

До сих пор не существует научно обоснованных принципов подбора полимеров для смесевых композиций и кроме общих рассуждений о направленности суммарного эффекта при сочетании «мягкой» матрицы с «жесткой» дисперсной фазой, о правиле аддитивности, которое редко соблюдается, и о необходимости регулирования межфазного взаимодействия для достижения требуемых свойств готового продукта [22, 23], мы не имеем разработанных путей и правил смешения.

Чрезвычайно важным в постановочном плане является сам способ получения изделий из смесей полимеров, в особенности, если компоненты частично или полностью несовместимы. При экструзии наличие зон сходящего течения вызывает своеобразное армирование материала за счет вытягивания капель дисперсной фазы в анизодиаметричные (в пределе нитевидные) образования [24]. В то же время инжекционное формование, если и приводит к формированию нитей одного полимера в матрице другого, то их ориентация не во всех точках совпадает с направлением основного потока. Наконец, прессование или штамповка вообще могут не вызывать эффекта армирования.

Логично предположить, что в последнем случае свойства смесей будут изменяться практически аддитивно. В случае же литья под давлением и особенно экструзии образование нерегулярных или регулярных пучков волокон одного полимера в матрице другого может вызвать дополнительное изменение свойств по сравнению с аддитивной схемой.

Первостепенным в подборе компонентов смеси является реализация определенного уровня межфазного взаимодействия. Прежде всего это достигается конкретным химическим строением макромолекул обоих полимеров. Как общее правило, те и другие макромолекулы должны содержать родственные функциональные группы или даже их простирающие фрагменты. Наиболее распространенными группами в молекулах ароматических полизифиров являются фенильные и сложноэфирные. Поэтому желательно, чтобы соответствующие группы были и у второго компонента, как это имеет место, например, для ПС [25] или полисульфона на основе дифенилолпропана и дихлордифенилсульфона [26]. Вторым компонентом могут быть также ПК [27, 28], ПЭТФ [29, 30] или полибутилентерефталат [31, 32]. Исходя из принципа стремления «подобного к подобному», для этих полизифиров наиболее подходил бы в качестве компонента ЖК-сополимер ПЭТФ с *n*-оксибензойной кислотой, содержащий и фенильные, и оксиэтиленовые фрагменты. Важно, чтобы распределение этих последовательностей было бы статистическим, в то время как для сополизифира марки X7G обычно отмечается композиционная неоднородность [33].

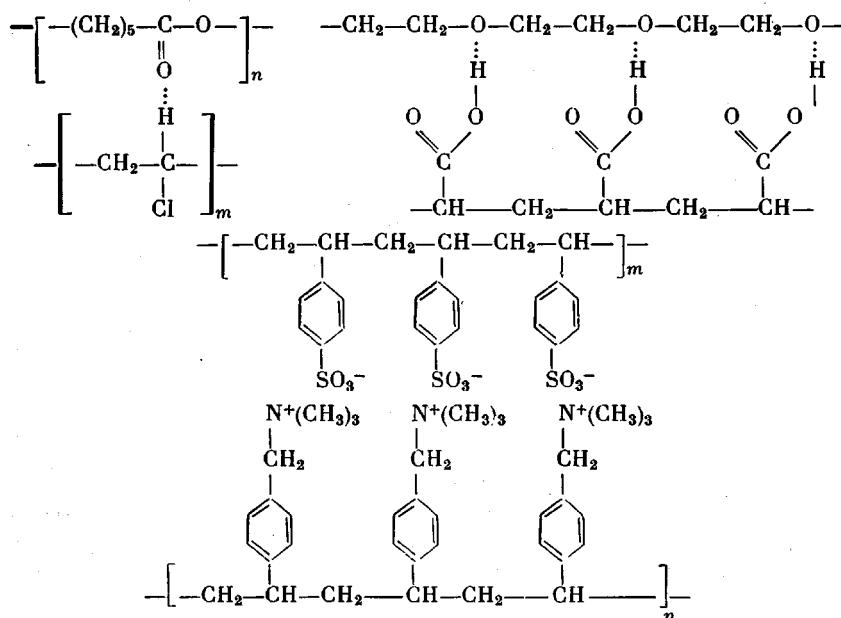
Для усиления полиолефинов наиболее перспективными сокомпонентами представляются алкиленароматические ЖК-полизифиры [31, 34], содержащие длинные метиленовые и оксиэтиленовые последовательности. Прекрасные результаты в плане модификации реологических свойств сверхвысокомолекулярных полиэтиленов показал поли-*bis*-трифтотэтоксифосфазен [35].

При подборе компонентов пар можно идти и другим путем, обеспечивая взаимодействие между разнородными группами, например электроно-донорными и электроноакцепторными, локализованными в макромолекулах разных сортов. Так, хлоргруппа в хлоргидрохиноне как компоненте ЖК-полизифира или в хлорсодержащем ЖК-полиарилате [36] может взаимодействовать с кислородом карбонильной группы сложноэфирной связи.

Особая роль придается образованию Н-связей как между молекулами ЖК-полимера, так и между разнородными молекулами. В какой-то мере это возврат к «полиамидной идеологии», но в термопластичном варианте. Присутствие регулируемого числа межмолекулярных Н-связей при прочих равных условиях способствует повышению начального модуля полимера. Поэтому перспективными представляются работы по синтезу ЖК-полизифирамидов [37]. С этих позиций становится понятной попытка использовать в качестве второго компонента алифатические полиамиды, тем более что существующие данные свидетельствуют о повышенном уровне межмолекулярного взаимодействия в таких системах [38] и о влиянии ЖК-компонента на кристаллизацию поликапроамида [39].

Некоторые варианты межмолекулярных взаимодействий для смесевых

композиций (по работе [40]) показаны ниже.



Интересным вариантом совмещения с полиолефинами или фторопластами, имеющими спиральные молекулярные конформации, было бы использование хиральных ЖК-полиэфиров на основе, например, 3,4'-диоксибензофенона или (в акриленароматическом варианте) содержащих остатки 3-метиладипиновой или камфорной кислот [41, 42]. Кроме надежды на определенную степень стерического сродства, в данном случае не исключена возможность улучшения трансверсальных свойств волокон, стержней, пластин и пленок вследствие образования и фиксации в твердом состоянии холестерических структур с соответствующим законом изменения молекулярной ориентации.

Кроме межмолекулярных сил, в твердом состоянии значительное влияние на межфазное взаимодействие могут оказать макроскопические силы типа сил трения, которые проявляются при деформировании композита, хотя возникают в результате механического межфазного контакта при охлаждении расплава. При благоприятном соотношении коэффициентов термического сжатия прочность такого контакта может быть значительной (матрица «обжимает» армирующие волокна второй фазы). При неблагоприятных термодеформационных характеристиках возможно расслаивание композиционного материала по поверхности раздела компонентов.

Выше указывалось, что ЖК-полимеры обладают низким коэффициентом термического расширения. Высокая стабильность геометрических размеров объясняется тем обстоятельством, что жесткие макромолекулы в нематических доменах находятся в термодинамически равновесном состоянии [43] (с этих позиций более выгодным было бы замораживание ЖК-фазы при охлаждении, нежели процесс кристаллизации). Добавление сополиэфира X7G к таким термоластам, как поликарбонат на основе бисфенола А, и ПС [43], или Вектры А950 к ПА-6, ПА-12 и ПЭВП [44] вызывает снижение усадки при условии проведения испытаний при температурах ниже точки стеклования ЖК-полимера. Это естественно, поскольку при охлаждении из расплава армирующие волокна ЖК-полимера усаживаются в меньшей степени, чем окружающая матрица, что приводит к снижению суммарной степени усадки и напряженному состоянию поверхности слоя матрицы за счет обжима.

Немаловажную роль при подборе компонентов пар играет близость или небольшое различие температур плавления или размягчения во избежание деструкции одного из полимеров. Кроме того, важно соблюсти определенное соотношение вязкостей компонентов в расплаве, так как

оно определяет эффективность волокнообразования армирующего компонента при течении и средний диаметр образующихся волокон [45].

Специальное внимание с позиций регулирования межмолекулярного взаимодействия следует уделить процессу переэтерификации, который может проходить при переработке как в одном сополиэфире, так и в смесях полиэфиров или сополиэфиров. Изучение переэтерификации на смеси дейтерированного и обычного ПЭТФ методом малоуглового рассеяния нейтронов показало [46], что уже в процессе прессования пленки при $250\text{--}280^\circ$ образуется блок-сополимер, содержащий блоки дейтерированного и недейтерированного ПЭТФ.

В работе [47] аномальное реологическое поведение Вектры, особенно при длительном пребывании расплава в вискозиметре, также объясняют появлением блочных структур в результате реакции трансэтерификации. Эта же реакция в случае смесей способствует лучшей совместимости компонентов [29] (Х7Г с поликарбонатом или ПЭТФ) и приводит к потере мезоморфизма за счет разбавления жестких молекулярных фрагментов более гибкими. Уже при 30%-ном остаточном содержании ОБК сополимер теряет способность к образованию ЖК-фазы.

Процесс межцепного обмена является катализитическим и подчиняется уравнению Аррениуса. Образование блок-сополимеров и их улучшенная совместимость зарегистрированы калориметрическим методом на системе полибутилентерефталат — жидкокристаллический поли(бифенил-4,4'-илен-себацинат) [32]. Этот процесс достаточно перспективен для дозированного изменения взаимодействия на межфазной границе.

ТЕРМОДИНАМИКА ЖК-ТЕРМОПЛАСТОВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Термодинамика ЖК-полимеров подробно изложена в обзорах [16, 48], поэтому здесь остановимся только на трех следующих проблемах.

1. Снижение температуры плавления таких полимеров путем направленного химического конструирования макромолекул.

2. Эволюции фазовых состояний термотропных полиэфиров по температурной шкале.

3. Совместимости компонентов в композициях.

Проблема снижения температуры плавления $T_{\text{пл}}$ ЖК-полимеров с сохранением широкого интервала мезофазы возникает тогда, когда от готового продукта не требуется высоких тепло- и термостойкости. В принципе, возможен и во многих случаях используется путь повышения $T_{\text{пл}}$ ЖК-материала как следствие дополиконденсации и совершенствования структуры в результате длительного отжига. Однако прирост $T_{\text{пл}}$ при этом обычно не превышает $10\text{--}20^\circ$ по сравнению с $T_{\text{пл}}$ полимера в процессе переработки. Поэтому, если необходим продукт с уникальными термическими свойствами, то следует смириться с тем, что исходный полимер потребует для переработки температур, превышающих 400° .

Рекордсменом в этом плане по сравнению с другими термопластами является Ксидар, термограмма и дериватограмма (Δm — потеря в весе, %) которого приведены на рис. 1 [14]. Как видно, $T_{\text{пл}}$ Ксида SRT-300 составляет 421° , что приводит к температурам переработки $440\text{--}450^\circ$. Термостабильность этого полимера удивительна: потери в весе в динамическом режиме начинаются при 560° в воздухе и 567° в атмосфере азота.

Макромолекулы Ксида состоят из полностью ароматических *пара*-замещенных сомономеров. Для ансамбля таких звеньев очень низка энтропия перехода, что даже при умеренных величинах энталпии предопределяет высокие температуры плавления в соответствии с известным соотношением $T_{\text{пл}}=\Delta H/\Delta S$. Для снижения ΔH в цепь необходимо ввести дефекты или химические нерегулярности строения и снизить внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия. Для повышения ΔS необходимо повысить гибкость цепи, вернее ее изменение при переходе из твердой (кристаллической) в ЖК-фазу [16]. Отсюда и следуют те пути снижения $T_{\text{пл}}$, которые применяются на практике.

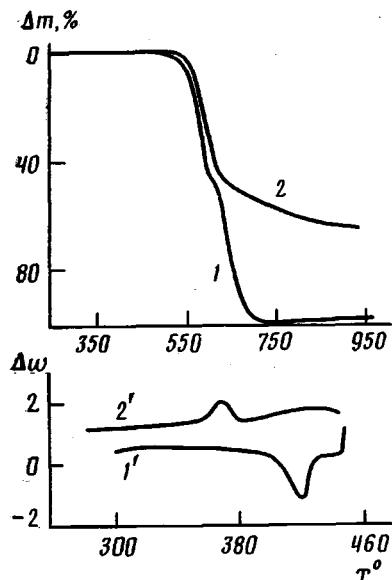


Рис. 1. Дериватограммы в воздухе (1) и в азоте (2) и ДСК-кривые при нагревании (1') и охлаждении (2') для Ксидара [14]

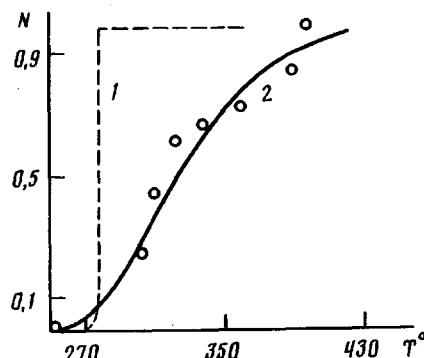
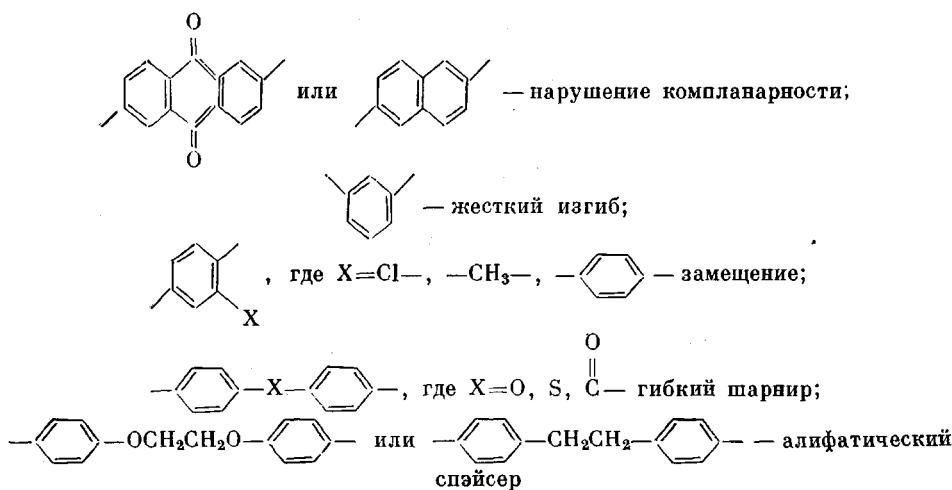


Рис. 2. Накопление изотропной фазы N в химически упорядоченном (1) и разупорядоченном (2) ЖК-полимерах [52]

Во-первых, это природа мезогенных групп. Увеличение числа фенильных звеньев в мезогенном фрагменте в условиях *пара*-замещения увеличивает $T_{\text{пл}}$ [49]. Нарушение линейности цепи при использовании, например, 2,6-замещенных нафталинов способствует снижению $T_{\text{пл}}$ по сравнению с *пара*-замещенными фенильными группами ($T_{\text{пл}}$ Вектры составляет 230°). То же достигается при введении в цепь *мета*-замещенных фенильных фрагментов или 2,7-замещенных нафталинов. Боковые заместители, среди которых часто используются на практике Cl-, алкильные и фенильные группы в гидрохинонах или ароматических дикислотах также снижают $T_{\text{пл}}$ за счет стерических эффектов.

Во-вторых, регулирование $T_{\text{пл}}$ и температурного интервала сохранения ЖК-фазы можно обеспечить определенным соотношением мезогенных и немезогенных фрагментов в цепи [50]. В качестве немезогенного фрагмента могут выступать либо шарнирные группы ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$), либо достаточно длинные алифатические или оксиалифатические последовательности. Сополимер X7G имеет $T_{\text{пл}} \sim 200^{\circ}$. Различные подходы, используемые при молекулярном конструировании ЖК-полиэфиров с варьируемыми $T_{\text{пл}}$, приведены ниже.



В-третьих, изменение температур переходов и их протяженности зависит от композиционной однородности сополимеров. В термогибридных ЖК-сополиэфирах композиционная неоднородность отражает полидисперсность по длинам цепей и неравномерность химического состава. Двухфазная область, простирающаяся на $4-6^\circ$, наблюдалась в сополимере фенилгидрохинона с изо- и терефталевыми кислотами, гомополимере 3,4'-диоксибензофенонтерефталата и сополимере ТФК с 3,4'-диоксибензофеноном и резорцином [51]. Подробнее эта ситуация рассмотрена в работе [52] на примере двух модельных ЖК-полимеров упорядоченного и изомерно разупорядоченного. Для химически разупорядоченного полимера первая капля изотропной фазы появляется при 250° , а полное исчезновение анизотропной фазы происходит при $390-400^\circ$ (рис. 2). В то же время для упорядоченного полимера полный переход в изотропное состояние происходит при $\sim 270^\circ$. Введение понятия полигибкости (распределения персистентных длин), порождаемой ММР или разнозвездностью, и модельные расчеты температур перехода ЖК – изотропная фаза для 10 000 гипотетических вариантов позволили получить кривые накопления изотропной фазы, качественно сходные с кривой на рис. 2.

Кстати, двухфазность (сохранение кристаллической фазы) может наблюдаться и при температурах, несколько превышающих $T_{\text{пл}}$, например, вследствие композиционной неоднородности или рекристаллизации несовершенных кристаллитов в более совершенные [51, 53, 54].

Последняя причина зачастую маскировала выявление более глубоких взаимоотношений структуры и свойств. Так, повышение вязкости во времени (рис. 3) в определенной области температур (ниже T^*) и ее неизменность при высоких температурах (выше T^*) первоначально объяснялось плавлением несовершенных кристаллитов, сопровождаемым появлением текучести, и, практически одновременно, повышением межмолекулярного взаимодействия и образованием новых упорядоченных структур с $T_{\text{пл}} \sim T^*$ [55]. Аналогичные результаты были получены динамическим механическим методом и для сополимера ПЭТФ – ОБК [56]. В этом случае предварительный прогрев расплавов на $20-30^\circ$ выше температуры формования приводит к увеличению модуля волокон вследствие плавления полиоксибензоатных последовательностей. В зависимости от кратности вытяжки получены экстремальные кривые для модуля, порожденные способностью полиоксибензоата к рекристаллизации в сильных элонгационных полях.

Однако существует и другая точка зрения на природу структурно-реологической нестабильности. На рис. 3 приведены абрисы рентгенограмм экструдатов, полученных при низких и высоких температурах для сополиэфира фенилгидрохинона, ТФК и ОБК [55]. Из этих рентгенограмм очевидна разница в молекулярных ориентациях образцов и большая предпочтительность формования изделий из высокотемпературной области. Но внимательное рассмотрение рентгенограмм, полученных при низких температурах, кроме всего прочего, позволяет усомниться в истинно кристаллической природе получаемых продуктов (напомним, что в данном случае речь идет о закаленной структуре, отражающей состояние полностью ароматического сополиэфира при температуре реологического эксперимента). В то же время эта структура очень схожа со структурой кондис-кристаллов, наблюдавшихся для ряда гибкоцепных полимеров [20, 57]. Об этом свидетельствуют как рентгенографические, так и термодинамические данные [58]. Такой подход позволяет связать в единое целое всю цепь мезофазных переходов, которые могут наблюдаться в полимерах.

По мере повышения температуры структура кристаллических полимеров трансформируется по-разному. В случае одновременной потери трансляционного, ориентационного и конформационного порядков кристалл превращается в изотропную жидкость. Если же тепловое движение вызывает ступенчатое изменение уровней упорядочений, то реализуются, либо кондис-состояние (при потере конформационного и, частично, позиционного порядка), либо ЖК-состояние (при потере трехмерного транс-

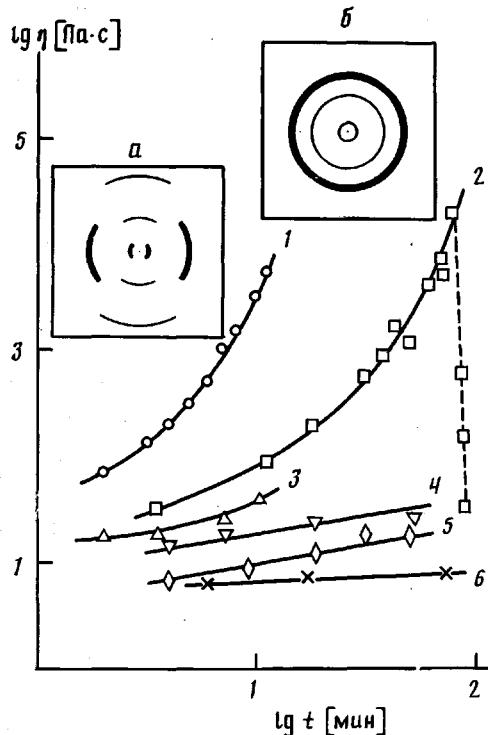


Рис. 3

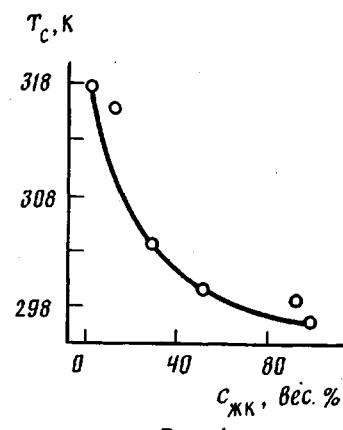


Рис. 4

Рис. 3. Эволюция вязкости ЖК-полиэфира во времени при различных температурах и абрисы рентгенограмм экструдатов, полученных при 320° (а) и 290° (б). $T=270$ (1), 290 (2), 300 (3), 310 (4), 320 (5) и 330° (6)

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования смеси полибутилентерефталата и ПЭФ-10 от содержания ПЭФ [31]

ляционного порядка). Таким образом, между кристаллическим и изотропным состояниями возможно существование серии мезофазных структур, расположенных по шкале температур по мере ухудшения упорядоченности. Другими словами, кристалл переходит в кондис-кристалл, далее в жидкий кристалл и наконец в изотропный расплав. Но такой ряд переходов может быть завуалирован отсутствием фазовой однородности исходных полимеров.

Дело в том, что после охлаждения из ЖК-состояния твердый полимер состоит из кристаллической и замороженной ЖК-фаз. При температуре плавления несовершенной кристаллической фазы она должна была бы перейти в кондис-кристалл. Но поскольку в системе присутствует уже расстеклованная ЖК-фаза, рост кондис-фазы начинается из нематика. По-видимому, в этих условиях кинетически легче образоваться ЖК-фазе, хотя термодинамически обусловлено существование кондис-фазы. Поэтому процессы перехода в текучее состояние и структурообразования практически совпадают, что и порождает резкий рост вязкости в данных условиях.

Существенное внимание в настоящее время уделяется формированию волокон из переохлажденных состояний. Предполагается, что наличие неравновесной кристаллической фазы или ее зародышей может изменять ориентационные характеристики готовых материалов. Кинетика изменения вязкости анизотропных растворов жесткоцепных полiamидов ниже линии ликвидуса была исследована в работе [59]. Оказалось, что растворы могут сохранять текучесть в течение времени, достаточного для формирования, которое обратно пропорционально глубине переохлаждения. Влияние скорости сдвигового деформирования на интенсивность кристаллизации жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров различно: в пер-

вом случае деформирование замедляет кристаллизацию, во втором – ускоряет.

Исследование такого же рода на сополиэфирах ПЭТФ – ОБК и Вектра [60] свидетельствует о возможности их переохлаждения на $\sim 50^\circ$ ниже равновесной $T_{\text{пл}}$, причем индукционный период кристаллизации достигает 4–6 мин. Ленты, сформованные из переохлажденных ЖК-расплавов, обладают более высокой ориентацией, чем из высокотемпературных однофазных расплавов. Авторы объясняют эффект армирующим влиянием совокупностей ОБК-блоков, однако это отнюдь не универсальный вывод. В зависимости от конкретной системы и условий переохлаждение может оказывать как усиливающий [61], так и ослабляющий эффект [56], поэтому наличие или отсутствие двухфазности необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных по физико-химическим или технологическим свойствам полимеров.

Термодинамические характеристики смесей полимеров, содержащих ЖК-компонент, целесообразно рассматривать и с точки зрения совместимости компонентов, и с точки зрения их взаимного влияния на температуры переходов. Как правило, компоненты в полимерных смесях несовместимы вообще и тем более в случае жесткоцепного и гибкоцепного полимеров. Термин «композиционный материал» относится обычно к гетерогенной, многофазной системе. Тем не менее по изменению местоположения фазовых и релаксационных переходов можно говорить об уровне взаимодействия компонентов на межфазной границе.

Так, несмотря на то, что для смеси полибутилентерефталата с поли(декаметилен-4,4'-терефталоилдиоксибензоатом) [31] в широком интервале составов присутствуют раздельные кристаллические фазы, температура прояснения образца возрастает с повышением содержания ЖК-полимера. Это, как и наличие одной температуры стеклования аморфной фазы (рис. 4), указывает на существенное взаимодействие между компонентами и совместимость в аморфной фазе.

Совместимость полимеров, содержащих сложноэфирные группы, увеличивается по мере прохождения реакции переэтерификации [32]. При этом теряется мезоморфизм. Если полимеры (или их растворы в общем растворителе) несовместимы в изотропной фазе, то они, как правило, не могут образовывать и единую анизотропную фазу [62].

Важно, что один из компонентов может влиять на кристаллизуемость второго. Так, присутствие ЖК-полимера вызывает повышение степени кристалличности гибкоцепного компонента смеси [32, 39]. По-видимому, ЖК-компонент ускоряет образование зародышей кристаллизации гибкоцепного полимера.

Обычно ЖК-полимер в смесях используется как дисперсная фаза, оказывая усиливающий эффект на композицию в целом. Однако существует и другой вариант, когда гибкоцепной полимер вводится в ЖК-матрицу. Такой случай описан в работе [63] на примере смеси полифениленсульфида с ЖК-полиэфиром, содержащим оксибензоатные, пимелоатные и диоксидифенильные единицы. При ориентации ЖК-полимера в магнитном поле ЯМР-спектрометра цепи полифениленсульфида также ориентируются в направлении директора. Кроме того, присутствие гибкоцепного «гостя» облегчает ориентацию «ЖК-хозяина», о чем свидетельствует повышение параметра порядка и ускорение процесса ориентации. Такой своеобразный синергизм может быть понят на основе наведенной квазижидкокристалличности вследствие частичной совместимости компонентов.

РЕОЛОГИЯ И МОРФОЛОГИЯ ЖК-ТЕРМОПЛАСТОВ

Прежде чем приступить непосредственно к обсуждению реологических свойств смесей и морфологии потоков, а следовательно и готовых композиционных материалов, имеет смысл сказать несколько слов о соответствующих свойствах собственно ЖК-термопластов.

Реологические свойства являются важными как с точки зрения обнаружения структурно-морфологических изменений при деформировании, так и с позиций выбора температурных, кинематических и динамических

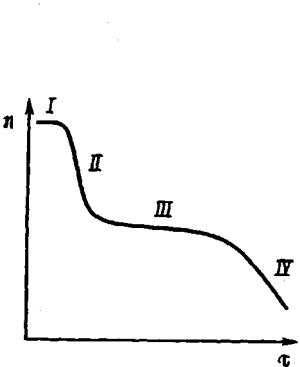


Рис. 5. Схематическая кривая течения ЖК-полимера.
Пояснения в тексте

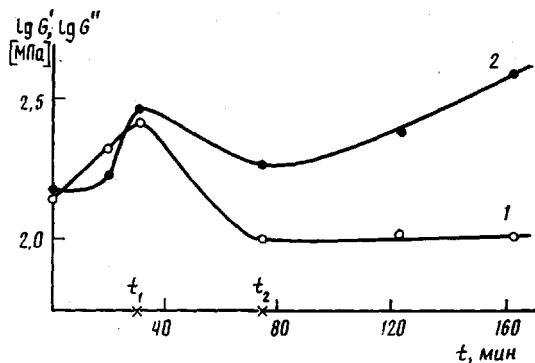


Рис. 6. Кинетика изменения модулей упругости (1) и потерь (2) в процессе переэтерифициации ПЭТФ [55]

параметров формования полимерных материалов. ЖК-полимеры в этих отношениях являются благодатными объектами исследования, поскольку их анизотропная структура чрезвычайно лабильна и чувствительна к деформационным воздействиям в жидком состоянии и легко фиксируется при отверждении.

Совсем недавно [64, 65] нами были проанализированы реологические свойства лиотропных и термотропных ЖК-систем. Поэтому в данном обзоре из всего многообразия реологических характеристик будут обсуждены лишь те, которые непосредственно связаны с термодинамикой и морфологией и полезны для последующего перехода к реологии смесей полимеров.

Термотропные ЖК-полимеры отличаются резкой аномалией вязкости во всем интервале скоростей деформации [34]. Это связано с ориентационными явлениями (анизотропия вязкости и временем релаксации [92]) и структурной и фазовой неоднородностью, в частности с наличием упомянутой выше двухфазной области (изотропная фаза в ЖК-матрице) [66]. Для ЖК-расплавов композиционно однородных полимеров, по-видимому, также можно наблюдать (рис. 5) четыре участка кривой течения по мере повышения напряжения сдвига τ [64, 65]: течение неразрушенной структуры (ползучесть), резкое снижение вязкости η в результате ориентационных процессов (аналогия с пределом текучести), квазиньютоновская ветвь (практически монодоменное течение) и аномальновязкое течение (сочетание вязкоупругих эффектов и нестабильного течения).

Три участка (кроме первого) наблюдались даже на наиболее композиционно неоднородных полиэфирах на основе ПЭТФ и *n*-ОБК [67]. Более того, в этой работе была сделана попытка сопоставления вязкостных свойств лиотропных и термотропных ЖК-полимеров с доказательством аналогии в их поведении в нелинейной области вязкоупругости. Другая аналогия прослежена относительно формы зависимостей вязкости от концентрации для лиотропных систем и от содержания мезогенного фрагмента в цепи для термотропных полимеров. И в этом, и в другом случае появление нематической фазы вызывает резкое снижение вязкости, что рождает существование характерного максимума в области перехода.

В работах [53, 68] были выполнены своеобразные реокинетические измерения эволюции вязкоупругих свойств по мере прохождения реакции сополиконденсации ОБК с ПЭТФ. На зависимостях компонент динамического модуля от времени (рис. 6) также появляется специфический максимум при t_1 (в этой точке содержание *n*-ОБК в сополимере превышает 30 мол. %), за которым следует минимум в случае минимой (вязкой) компоненты G'' и практически постоянство модуля в случае упругой компоненты G' (при t_2). Такое различие в поведении G' и G'' может иметь причиной различный вклад в вязкую и упругую составляющие комплексного модуля упругости двух процессов: завершения формирования ЖК-структуры и продолжения увеличения длины цепи сополиэфира.

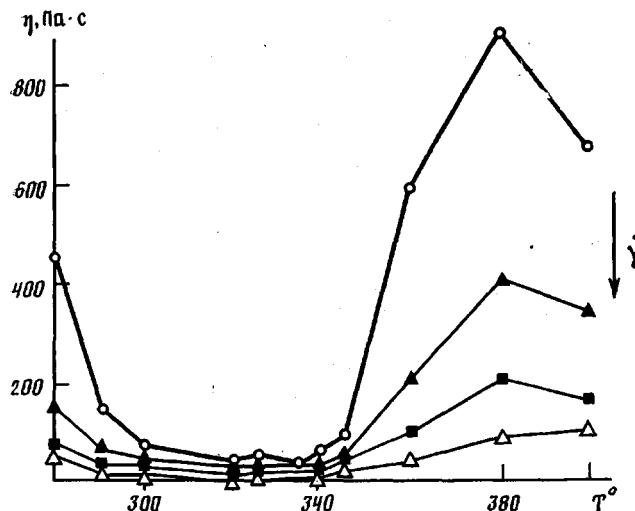


Рис. 7. Температурная зависимость вязкости термотронного сополиэфира [51]

К сожалению, на термотронных полимерах не всегда удавалось регистрировать подъем вязкости по мере повышения температуры при появлении изотропной фазы. Это объяснялось наличием элементов слоевых смектоподобных структур, особенно характерных для алкиленароматических полимеров [34], течение которых связано с более высокими диссипативными потерями, чем течение изотропной фазы. Другой причиной отсутствия максимумов на температурной зависимости вязкости может быть слишком высокая температура перехода, когда в величине вязкости отражаются эффекты изменения фазового состава, кинетической подвижности цепи и термодеструкции. Тем не менее в работе [51] для сополиэфиров на основе фенилгидрохинона и 3,4'-диоксибензофенона, характеризующихся наличием двухфазной области, удалось получить не только ветвь подъема вязкости по мере накопления изотропной фазы, но и ветвь ее снижения в области 100%-ного изотропного расплава (рис. 7). Максимум в области перехода снижается с повышением скорости сдвига.

Что же касается другой области температур вблизи перехода кристалл — жидккий кристалл, то очень часто именно присутствием кристаллических (или кондис-) образований, равномерно распределенных в объеме ЖК-матрицы и играющих роль узлов сетки, объясняют вязкопластическое поведение ЖК-полиэфиров [47], наличие отрицательных нормальных напряжений [69] и очень высокие значения теплот активации течения (до 1000 кДж/моль [34, 53]). Гипотеза об определяющем вкладе кристаллической фазы в сам факт существования предела текучести продолжает развиваться. Так, наступление нестабильного течения при малых скоростях и отсутствии разбухания экструдата в этих условиях для Вектры связывают с фазово-временной предысторией, отводя большую роль вкладу процесса переэтерификации, который способствует образованию блочных последовательностей ОБК и ОНК, что в свою очередь приводит к появлению кристаллической фазы в жидкокристаллической [47].

Представление о гетерогенной структуре ЖК-систем часто используется для объяснения переходных процессов [70–72] и ориентационных явлений [73, 74]. В последнем случае пытаются применить элементы расчетного аппарата, разработанного для суспензий коротких волокон в термопластичной матрице [75]. Текущее значение угла разориентации частиц P_x связано с кратностью вытяжки S соотношением [73]

$$\operatorname{tg} P_x = C_1(S)^{-\lambda},$$

где C_1 — константа, отражающая начальные условия; λ — параметр, определяющий темп ориентируемости системы. Близкий по смыслу подход продемонстрирован при анализе ориентационных явлений в ЖК-системе

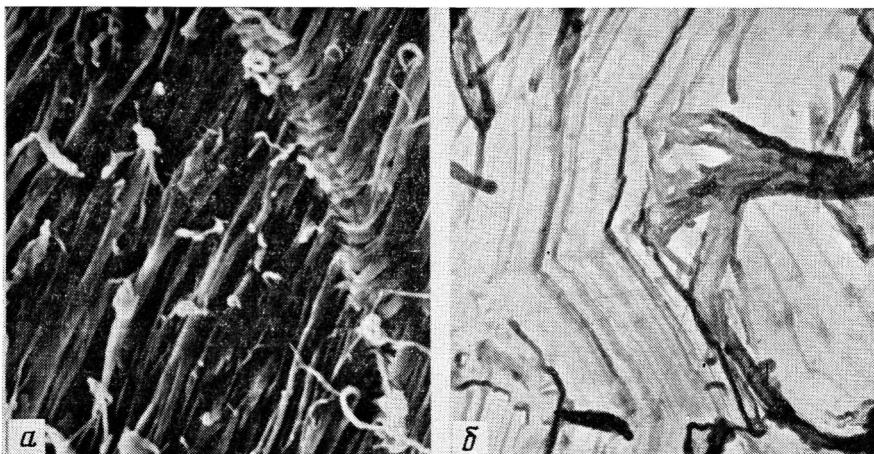


Рис. 8. Морфология оболочки (а) и ядра (б) стержня из мезофазного термопласта

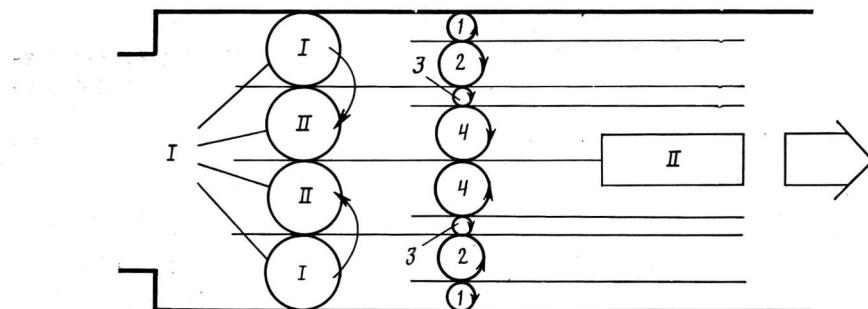


Рис. 9. Схема потоков при заполнении формы ЖК-термопластом [78]. Зоны: I – сдвига, II – пробочного течения; слои: 1, 3 – растяжения, 2, 4 – сдвига

при вытяжке с позиций модели нематической фазы как системы доменов высокоориентированного материала в матрице изотропного или менее ориентированного материала [74]. При этом параметры порядка двух фаз существенно различны. По мере повышения деформации растяжения происходит вытягивание доменов по закону

$$1/d_x = (1/d_0)(S)^{3n/2},$$

где d_x и d_0 – текущий и начальный диаметры; n – аналогичный λ параметр ориентируемости, но не системы в целом, а домена. Этот процесс сопровождается ориентацией матрицы и в конце концов формируется однофазный, идеально ориентированный объем с одним параметром порядка. Переход к модулям осуществляется только исходя из достигнутой ориентации доменов без учета межмолекулярного взаимодействия. В ряде случаев такой подход дает удовлетворительное совпадение с экспериментом.

Прекрасная ориентируемость ЖК-систем и доменный характер течения приводят к необычным морфологическим картинам таких материалов. Очень ярко специфическая морфология высокоориентированных ЖК-систем проявляется в явлении фибрillизации экструдатов. Типичная электронно-микроскопическая картина продольного скола экструдата, полученная с помощью растрового микроскопа, дана на рис. 8. Очевидна полифибрillярная структура, хотя термин «фибрillярная», может быть и не совсем точен, ибо на микрофотографии отчетливо видны и плоские анизометрические элементы, которые в свою очередь могут состоять из фибрill диаметром 500 нм и микрофибрill диаметром 5–50 нм [76]. В этом случае имеет место мощный эффект оболочки – ядро, фибрillизуемость оболочки существенно выше, чем ядра (рис. 8, б). Вы-

сказывается мнение, что предел прочности волокон при растяжении коррелирует с фибрillизуемостью поверхности разрыва и длиной фибрill.

Ориентация макромолекул при течении, приводящая в пределе к «самоармированию» охлажденных экструдатов, закладывается в основном в условиях сходящегося течения на входе в канал, где превалирует деформация растяжения [57]. В отличие от экструдатов и волокон, при получении которых существенный вклад в кинематику процесса вносит продольный профиль скорости, для изделий, формуемых методом литья под давлением, реологическая ситуация гораздо более сложная. Для характеристики молекулярной ориентации в инжекционно сформованных пластинах рассмотрели [77] два типа течения: расходящееся и сходящееся (в плоском варианте). В изделиях, полученных на расходящихся каналах, обнаружили девять различным образом ориентированных слоев: тонкая оболочка, подоболочка, сдвиговый слой (в них превалирует молекулярная ориентация вдоль потока), два переходных слоя, симметричных в поперечном сечении образца, и ядро, в котором молекулярная ориентация перпендикулярна направлению формования. В сходящихся каналах реализуется подобная слоевая морфология с тем исключением, что переходные слои исчезают, а макромолекулы в ядре ориентированы вдоль потока. Учитывая приведенные в соответствующем разделе данные, можно говорить о чрезвычайно сложной морфологии пластин вызванной сложными режимами течения.

Реологическую ситуацию в полости иллюстрирует рис. 9 [78]. Более низкая температура стенок формы вызывает торможение приповерхностных слоев и их распад на сдвиговые и продольные моды, приводящие к разной морфологии. При этом в центре формы реализуется пробочное течение. Механические свойства изделий главным образом определяются продольным течением в приповерхностных слоях.

Существование в пластинах различным образом ориентированных слоев подтверждается рентгеновским сканированием образца по толщине (рис. 10). Из рисунка отчетливо видны хорошо ориентированные приственные и промежуточные слои, при формировании которых превалирует одноосное растяжение. В то же время центральный слой, в котором вероятно пробочное течение, оказывается наименее ориентированным [79].

Детальный анализ морфологии пластин показывает [76, 80, 81], что в направлении, перпендикулярном большим граням формы, различают три макрослоя: две оболочки и одно ядро. В свою очередь оболочка состоит из высокоориентированного фибрillизованного внешнего слоя и менее ориентированных субслоев. Схема описываемой иерархической модели с указанием размеров слоев приведена на рис. 11. Сердцевина также имеет отчетливо различимую морфологию, но без выраженного направления ориентации. Все плоские образования фибрillизованы; минимальные размеры фибрill соответствуют толщине слоя (~5 нм).

Интересные наблюдения морфологии поверхности разрыва пластин из жидкокристаллического поли(хлор-1,4-фенилен-транс-1,4-циклогександи-карбоксилата) выполнены в работе [82]. В плохо ориентированных образцах обнаружили волнистую поверхность разрыва, отражающую соответствующее изменение молекулярной ориентации. В данном случае были обнаружены микрофибрillы толщиной <0,1 мкм.

Говоря о поверхности разрушения, следует отметить и еще одну деталь, характерную для систем, имеющих морфологию оболочки – ядро. Во-первых, разрушение таких стержней происходит по конусу, во-вторых, на поверхности конуса могут формироваться поперечные полосы [83]. В случае, если оболочка изделий ориентирована лучше, чем ядро, возникает радиальное распределение модуля упругости и коэффициента липпейского термического расширения. При охлаждении такой системы в ядре генерируются продольные напряжения, которые могут выявиться в виде микротрещин, расположенных вдоль поперечных полос. Таким образом, неравновесно ориентированная упорядоченная система имеет сложные морфологические проявления. После отжига полосатая текстура

I , отн. ед.

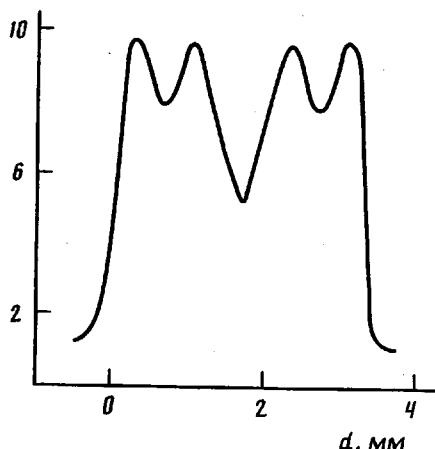


Рис. 10

Рис. 10. Дисперсия молекулярной ориентации по толщине отлитой из ЖК-термопласта лопатки [79]

Рис. 11. Морфологическая иерархия в пластине из ЖК-термо пластов (по работе [76]): I – оболочка, II – ядро, III – субслои, IV – менее ориентированные слои; 1 – верхний слой, 2 – граничный слой, 3 – структура субслоя, 4 – микрослой, 5 – связующие фибрillы, 6 – направление заполнения формы

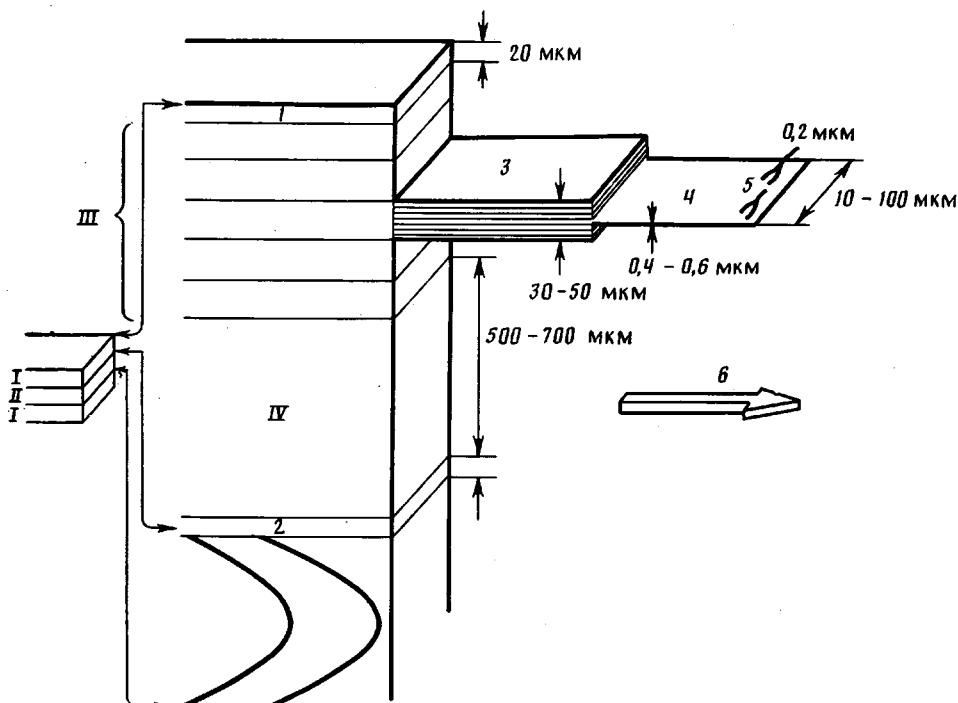


Рис. 11

исчезает, что может быть обусловлено рассасыванием локальных напряжений и большему «согласованию» оболочки и ядра [76].

Причины фибрillизации оболочки и ядра до сих пор досконально не выяснены. Исходя из общих соображений, можно говорить о нарушении монолитности системы при достижении определенного уровня молекулярной ориентации. Одна из точек зрения исходит из сохранения в ориентированном состоянии доменов вытянутой формы, предшественники которых существовали в расплаве. Однако в этом случае возникает вопрос о причинах существования поверхности раздела в одинаково ориентированных областях. Возможно, это происходит в результате медленной релаксации ориентации, когда поверхности раздела не успевают исчезнуть в расплаве и сохраняются в твердом состоянии. Другая точка зрения основывается на нестабильности идеально ориентированной структуры в процессе кристаллизации. Имеется в виду необходимость образования в данной ситуации поверхностей броса напряжений, что и приводит к потере материалом монолитности.

РЕОЛОГИЯ И МОРФОЛОГИЯ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

Дискретность структуры, предполагаемая в цитируемых выше работах для ЖК-полимеров, становится очевидной внутренней характеристикой смесей несовместимых полимеров. Начнем обсуждение реологических проблем таких систем с анализа поведения изолированной капли одного полимера в матрице другого. Рассмотрим постановку задачи о реологическом поведении анизотропной вязкоупругой капли в изотропной вязкоупругой матрице. При отсутствии капли распределения поля напряжений $\sigma(x, t)$ и поля скоростей $v(x, t)$ должны определяться из решения уравнений движения среды с заданными внешними граничными условиями. При внесении в текущую вязкоупругую среду вязкоупругой анизотропной капли со своими внутренними реологическими свойствами она будет приводить к возмущению поля напряжений $\delta\sigma$ и поля скоростей δv среды, в результате чего генерируются силы, действующие со стороны на каплю. Часть этих сил пойдет на деформацию капли, причем в силу неоднородного распределения внешних сил по поверхности капли изменение площади поверхности будет неоднородным.

Если время релаксации θ выше обратной величины скорости деформации поверхности, то поверхностное натяжение P возрастает, что приводит к разрушению капли и появлению у «осколков» дополнительных импульсов за счет запасенной упругой энергии. Если же поверхность релаксирует довольно быстро, то вытянутая капля должна сохранять целостность, хотя не исключено возникновение сложных форм ее движения, связанных с внутренними степенями свободы. При течении среды силы, действующие на каплю, могут изменяться вследствие изменения геометрии системы, в которой происходит течение, что также способствует появлению релаксационных процессов и, в частности, распаду капли [84].

Рассмотренные выше соображения носят качественный характер. Для полного решения задачи необходимо сформулировать уравнения движения вязкоупругой капли с анизотропными вязкостью и временами релаксации с учетом поверхностных эффектов и решать их совместно с реологическими уравнениями движения вязкоупругой среды.

В настоящее время точные решения поведения дисперсной системы получены только для случая двух несмешивающихся ньютоновских жидкостей [85]. Согласно этой теории, деформация капли определяется двумя параметрами: отношением вязкостей дисперсной фазы и дисперсионной среды $\xi = \eta_1/\eta_2$ и числом Вебера $We = \dot{\gamma}R\eta_2/P$, где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, R – начальный радиус капли, P – межфазное натяжение. Деформация капли в однородном сдвиговом поле описывается соотношением [86]

$$D = F_0 We = \frac{16\xi + 16}{19\xi + 19} We, \text{ а условия разрушения растянутой капли – неравенством } We \geq F_0.$$

Попытка перехода к вязкоупругой капле в вязкоупругой матрице [87] состоит в эмпирическом усложнении правой части неравенства

$$We \geq F(\xi) / \sin 2\Phi,$$

где Φ – угол между длинной осью образующегося эллипсоида и направлением градиента скорости (в равновесных условиях однородного сдвига для ньютоновской жидкости $\Phi = \pi/4$). Надежда на то, что упругие параметры среды будут учтены при такой записи критерия стабильности капли, основывается как на положительных, так и отрицательных отклонениях от $\Phi = \pi/4$ в зависимости от вязкоупругих свойств системы (хотя точной связи между Φ и вязкоупругостью среды не имеется) и изменением характера удлинения капли – с одного или с обоих концов [88].

Все, о чем говорилось выше, относится к однородному сдвигу, более или менее выполняющемуся в куттловском типе течения. Но нас в основном интересует суперпозиция неоднородного сдвига и растяжения, имею-

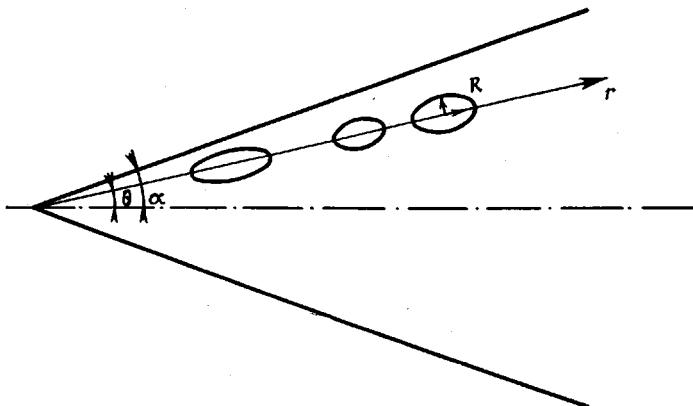


Рис. 12. Деформация капли при сходящемся течении (по работе [89]).
Пояснения в тексте

щая место в зоне входа в канал при капиллярном течении. Схематически деформация капли в такой геометрии показана на рис. 12. В условиях превалирования деформации растяжения на входе скорость продольной деформации для ньютоновской жидкости определяется соотношением [89]

$$\frac{dl}{dt} = \dot{\gamma} l$$

(l – полная длина капли), а продольная скорость капель, удаленных на разное расстояние от стенок входного конуса, выражением

$$u_z = \frac{3q}{4dr} \left[1 - \left(\frac{\theta}{d} \right)^2 \right],$$

где q – объемный расход на единицу ширины канала, r – положение центра тяжести капли в момент времени t .

Таким образом, существующее в сходящемся течении поле скоростей вызывает деформацию капли. На входе в конус капля становится слабо эллипсоидальной с длинной осью симметрии, совпадающей с направлением линии тока. По мере приближения к кромкам канала капля деформируется во всех трех направлениях, что приводит к вытягиванию эллипсоида. Стабильность анизотропной вязкоупругой нити существенно выше, чем ньютоновской, поэтому в этом случае можно ожидать образования ультратонких нитей практически непрерывной длины, не разрушающихся при изменении поля скоростей на входе в цилиндрический канал и собственно в канале. Не исключено, что «подпитка» материала дисперсной фазы для образования нитей бесконечной длины также происходит в зоне выхода при достижении растягиваемой каплей критически малых размеров за счет коалесценции нескольких капель.

Экспериментальные наблюдения процесса специфического волокнообразования уже на реальных системах ЖК – дисперсная фаза – изотропная термопластическая матрица в целом подтверждают высказанные выше соображения. Так, в работе [90] подчеркнуто, что формирование ЖК-фибрилл происходит только в зоне продольного течения на входе в канал, причем в коротких цилиндрических каналах они сохраняются, а в длинных могут разрушаться. Авторами цитируемой работы обнаружен также эффект миграции низковязкого ЖК-компонента на поверхность экструдата, но без его детального осмысления.

Вопрос о латеральном перемещении ЖК-капель поднимался и в работах [25, 38]. Было высказано предположение, что направление миграции зависит от реологических свойств матрицы. Так, в вязкоупругой среде предпочтительна миграция к центру канала, в то время как в псевдопластичной ситуация обратная. В ряде случаев имеют место оба процесса, что приводит к равновесному концентрированию волокон

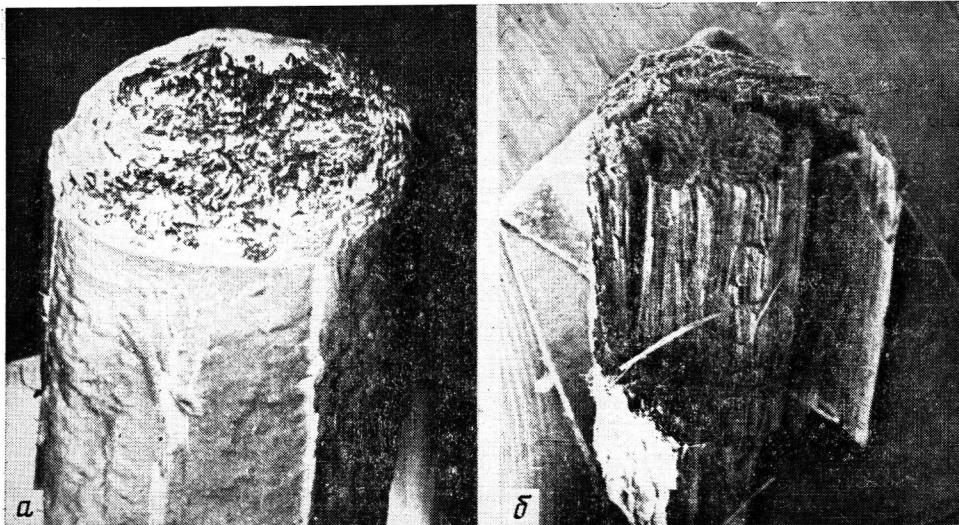


Рис. 13. Смесевой экструдат после удаления ПСФ селективным растворителем до (а) и после удаления части оболочки (б)

дисперсной фазы на некотором расстоянии от оси канала. Аналогичный эффект с образованием сетки ЖК-фибрилл вблизи поверхности экструдата, полученного при высоких скоростях сдвига, зарегистрирован для смеси поликарбоната с Вектрой в работе [91].

Предельный случай миграции ЖК-капель с образованием сплошной оболочки на композиционном экструдате был описан в работах [26, 35, 57, 93] для двух различных по природе смесей: ПЭВП – поли-бис-трифторэтоксифосфазен (ПФ) и полисульфон (ПСФ) на основе дифенилпропана и дихлордифенилсульфона – ЖК-полиэфир Ультракс KR-4002 (ПЭФ). Первичным указанием на образование анизотропного поверхностного слоя при капиллярном течении композиций было равенство вязкости смеси вязкости ЖК-компоненты, достигаемое обычно при содержании мезофазного полимера ~20–30 вес. %.

Внешний вид такой оболочки хорошо виден из электронно-микроскопического снимка так называемого морфологического остова ПЭФ, полученного после удаления матричного ПСФ селективным растворителем (рис. 13). В исходной смеси содержание ПЭФ составляло 30 вес. %. Из снимка отчетливо видна фибриллярно-слоевая морфология ПЭФ в сердцевине экструдата и тонкая ПЭФ-оболочка. Как выяснилось, оболочка образуется в зоне входа в канал, причем, как правило, при угле входа 180°. Известно, что в данном случае, кроме первичного сходящегося потока, в углах резервуара существуют зоны вторичных течений или застойные зоны, в которых происходит движение микрообъемов материала по замкнутым траекториям. По-видимому, существует реальная поверхность, разграничитывающая указанные зоны, на которой резко изменяются поля скоростей и напряжений.

Поведение растягиваемой вблизи поверхности капли будет отличаться от поведения капель в центральной части потока. Отличие состоит в тормозящем действии поверхности, более низкой кинетической энергии, а следовательно и в существовании тенденции к растеканию и слиянию соседних капель с образованием сплошной конической ЖК-оболочки, трансформирующейся в оболочку цилиндрической формы в капилляре (рис. 14, а). Эту гипотезу подтверждают морфологические данные, касающиеся смесевого экструдата в зоне входа в канал, полученные с помощью разборного капилляра. После демонтажа капилляра и удаления ПСФ селективным растворением, оказывается, что ориентация и свойства ПЭФ в зонах первичного и вторичного течений существенно различны. В сходящемся потоке формируется ориентированный и достаточно

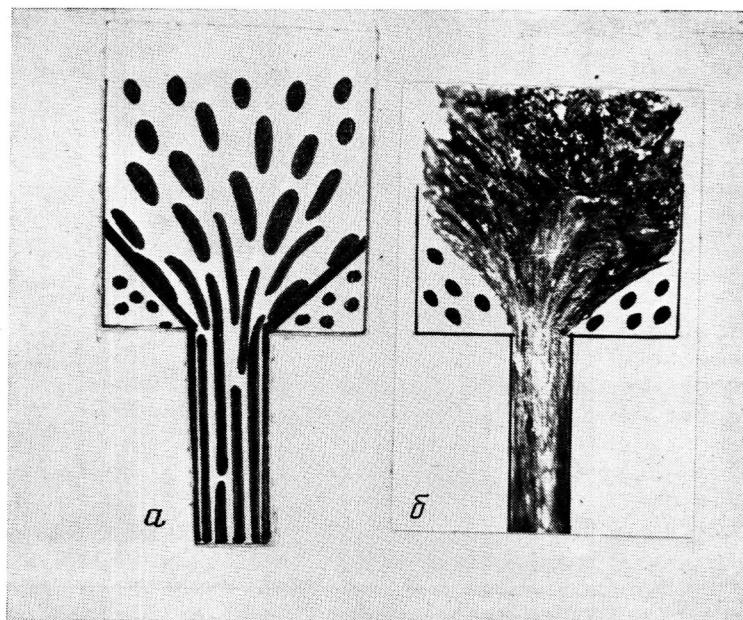


Рис. 14. Схема течения во входовой зоне (а) и морфологический остаток ЖК-ПЭФ из смеси на этом участке (б)

прочный материал, тогда как в углах образца он неориентирован, хрупок и легко убирается механически, обнажая сплошную коническую поверхность (рис. 14, б). При угле заходного конуса капилляра меньше естественного угла сходимости системы, сплошной оболочки, как правило, уже не образуется.

Столь сложная морфология потока приводит к необычным реологическим свойствам смесей, содержащих ЖК-полимеры. К настоящему времени появились уже десятки экспериментальных исследований вязкостных свойств расплавов таких смесей, и чтобы не утонуть в обилии деталей, проявляющихся для каждой конкретной пары, постараемся остановиться только на общих моментах реологии таких систем. На рис. 15 приведены кривые течения для уже упоминавшейся пары ПСФ – ПЭФ, полученные на капиллярном вискозиметре при температуре 240°. Некоторые моменты этих зависимостей представляются типичными для такого рода смесей.

1. Кривая течения ЖК – ПЭФ всегда идет круче, чем соответствующая зависимость для обычного термопласта.

2. При малых содержаниях ЖК-компонента ПСФ-матрица продолжает существенно влиять на течение смеси, особенно при небольших скоростях сдвига (как правило, до 10%-ной концентрации ЖК-полимера не образуется длинных волокон дисперсной фазы).

3. При высоких содержаниях ПЭФ течение, особенно в области больших скоростей деформации, определяется уже ПЭФ (участки кривых течения сходятся), в то время как при малых скоростях вязкость смеси существенно ниже, чем вязкость ПЭФ.

4. В области инверсии фаз (состав 50 : 50) наблюдается особое положение кривой течения, обусловленное переходом от одного механизма течения к другому.

Зависимости вязкости от содержания ЖК-полимера определяются выбранным для сравнения интервалом скорости деформации или напряжения сдвига, типом течения (куэттовское или пуазейлевское), соотношением вязкости исходных компонентов и их вязкоупругими свойствами. Поэтому столь широк спектр таких зависимостей. Система ПСФ – ПЭФ интересна в этом отношении еще и тем, что энергии активации течения компонентов существенно различны (для ПЭФ выше, чем для ПСФ),

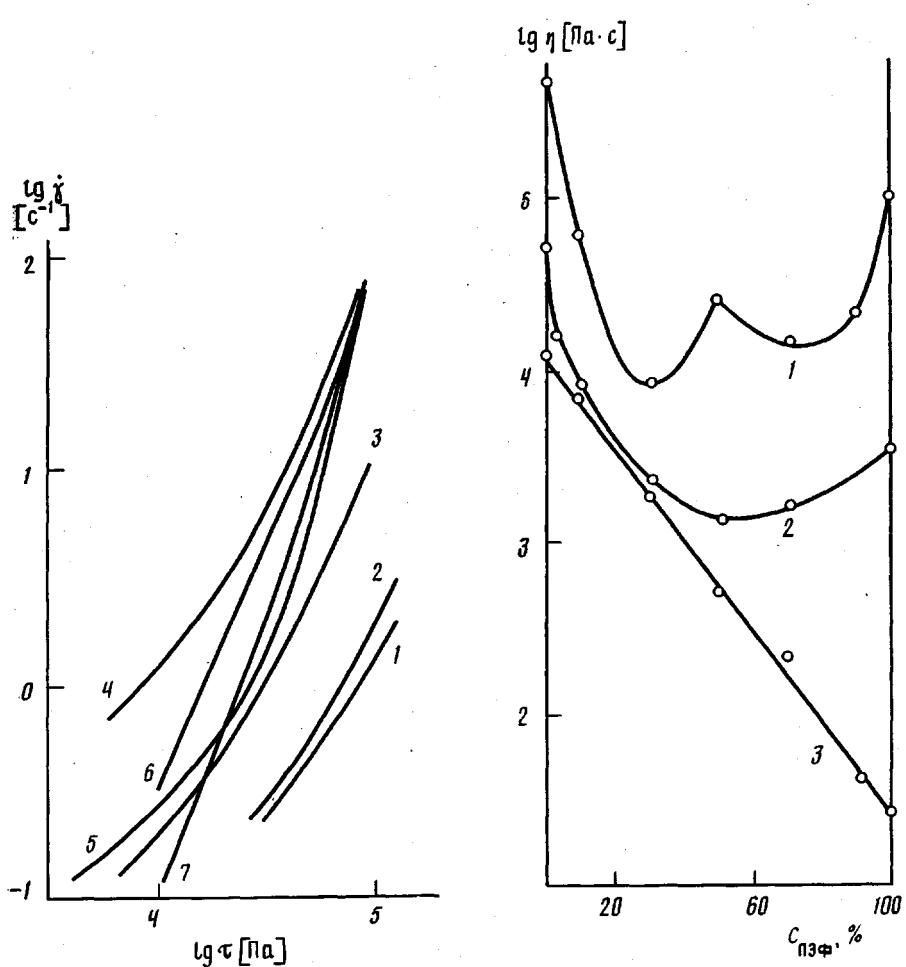


Рис. 15. Кривые течения смесей ПСФ–ПЭФ при 240° . Содержание ПЭФ: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6) и 100 вес.% (7)

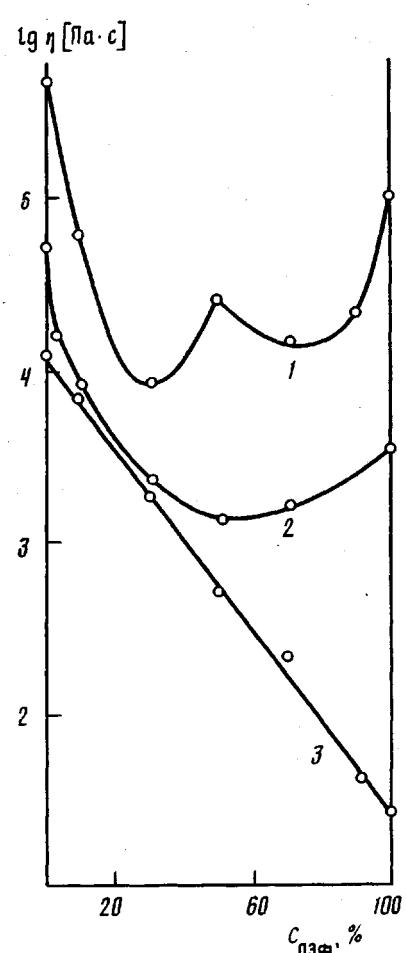


Рис. 16. Концентрационные зависимости вязкости смесей ПСФ–ПЭФ при 240 (1), 260 (2) и 280° (3)

поэтому в температурном интервале 240 – 280° отношение вязостей компонентов изменяется, в результате чего проявляются различные формы концентрационных зависимостей вязкости (рис. 16). При 240° это две дуги, пересекающиеся в области инверсии фаз, при 260° – плавная кривая с минимумом в указанной области, при 280° – практические аддитивная зависимость. Анализ морфологии потока свидетельствует о том, что наиболее однородны исходные эмульсии при 240 и 260° , тогда как при 280° капли дисперсной фазы коалесцируют с образованием крупных доменов различных фаз, поэтому вязкость смесей в таком случае определяется только долей того или иного компонента в поперечном сечении потока.

Соотношение вязостей исходных полимеров, т. е. величину ξ можно регулировать не только температурой, но и молекулярной массой исходных полимеров, как это сделано в работе [35] на примере смесей ПЭВП – поли-бис-трифторметоксифосфазен. Относящиеся к данному случаю результаты представлены на рис. 17.

Рисунки 16 и 17 практически перекрывают все случаи концентрационных зависимостей вязкостей смесей, содержащих ЖК-полимеры, поэтому нет смысла приводить еще первичные данные (желающие могут найти их в работах [28, 38, 92, 94–97]). Целесообразнее остановиться здесь на предложенном в работе [98] обобщении вязкостных свойств расплавов смесей полимеров. Несмотря на то, что экструзия смесей является сложным многофакторным процессом, оказалось возможным использовать

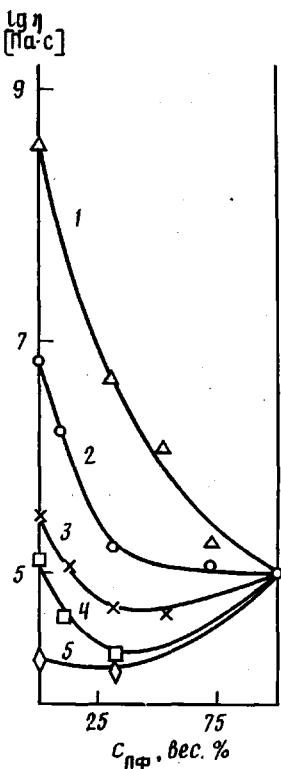


Рис. 17

Рис. 17. Концентрационные зависимости вязкости смесей ПЭ различной ММ с ПФ при 250°. Молекулярная масса ПЭ составляет 10^7 (1); $1.4 \cdot 10^6$ (2); $6 \cdot 10^5$ (3); $4 \cdot 10^5$ (4); $3 \cdot 10^5$ (5).

Рис. 18. Зависимость вязкости смеси, нормированной по вязкости матрицы (a) и дисперсной фазы (б), от отношения вязкостей исходных компонентов. Вверху схематически показана морфология потока. Пояснения в тексте

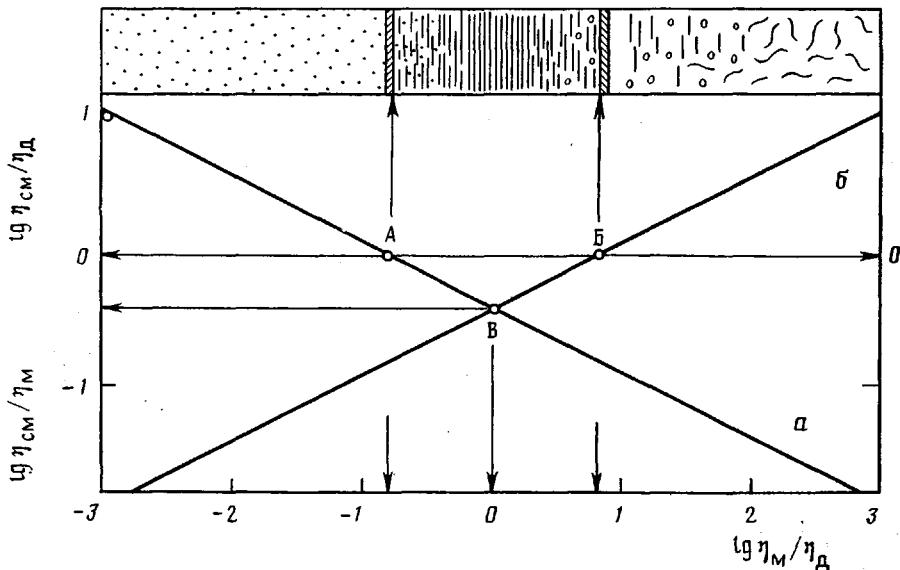


Рис. 18

в качестве критерия их вязкостных свойств отношение вязкостей исходных компонентов. Зависимости $\eta_{\text{см}}/\eta_d$ и $\eta_{\text{см}}/\eta_m$ от $\xi = \eta_m/\eta_d$, где η_d — вязкость дисперсной фазы, η_m — вязкость матрицы, $\eta_{\text{см}}$ — вязкость смеси, для тринадцати различных пар, включая мезофазные полимеры, приведены на рис. 18. С увеличением отношения η_m/η_d линейно снижается вязкость смеси, нормированная по вязкости матрицы, и возрастает вязкость смеси, нормированная по вязкости дисперсной фазы. Особый интерес представляет местоположение треугольника АБВ. Точки А и Б образуются при пересечении зависимостей с «изовязкой» линией $\eta_{\text{см}} = \eta_d = \eta_m$, а точка В отвечает условию равенства $\eta_d = \eta_m$. Характерные точки разделяют раз-

личные морфологические картины потока, схематически показанные на этом же рисунке.

Проанализируем изменение морфологии по мере роста ξ . При очень низких ξ частицы дисперсной фазы практически не деформируются в потоке и такая система ведет себя как наполненная. В точке А $\eta_{\text{см}} = \eta_m$, т. е. наличие дисперсной фазы практически не нарушает течения матрицы. Здесь же начинается формирование асимметричных капель, превращающихся при переходе от А к В в непрерывные нити. Дальнейшее увеличение ξ способствует снижению $\eta_{\text{см}}$ не только в результате наличия жидких нитей дисперсной фазы, но и вследствие образования оболочки дисперсной фазы на периферии потока. Формирование такой оболочки завершается при $\eta_m/\eta_d \approx 8-10$, и это отвечает условию $\eta_{\text{см}} = \eta_d$ (образование оболочки особенно эффективно протекает для мезофазной дисперсной фазы). При $\eta_m/\eta_d > 10$ волокна трансформируются в слои и вязкость смеси продолжает снижаться за счет своеобразной макроструктурной классификации системы.

Универсальность излагаемого подхода свидетельствует об определяющем влиянии вязкостных свойств (эластические характеристики не учитываются) на морфологию потока по сравнению, например, с поверхностными эффектами. Взаимодействие компонентов и, в частности, поверхностные явления, играют важную роль в окрестностях гипотетического треугольника АВВ, где разброс данных наибольший.

Что касается межфазного взаимодействия в смесях, содержащих ЖК-полимер, то до сих пор кроме указаний на хорошую адгезию (в случае смесей аморфного полиамида с Вектрой [38]) или плохую адгезию (для смесей полиэфиримида с той же Вектрой [95]) данные в литературе практически отсутствуют. В основном для суждения о наличии такого взаимодействия используются термодинамические методы, в частности метод ДСК, и об этом уже говорилось в соответствующем разделе.

Как общее правило, наличие специфического взаимодействия приводит к сдвигу температур релаксационных и фазовых переходов одного компонента под влиянием второго. Для фазовых переходов метод ДСК практически вне конкуренции. Но для регистрации небольших изменений температур стеклования и тем более вторичных релаксационных переходов более чувствительным представляется метод механической спектрометрии. Сказанное проиллюстрируем некоторыми данными для той же смеси ПСФ – ПЭФ [99]. На рис. 19 представлена диаграмма изолиний модуля потерь (минная часть комплексного модуля упругости) для различных температур и составов смеси. Отчетливо видно раздельное стеклование компонентов смеси: при 122° – ПЭФ и при 183° – ПСФ. Различаются и температуры β - и γ -процессов в ПСФ и ПЭФ: -87 и -35° соответственно. Все это указывает на термодинамическую макронесовместимость системы. Однако, если внимательно рассмотреть карту изолиний, то окажется, что T_c ПСФ снижается при малых добавках ПЭФ (при этом сохраняется и исходная температура стеклования ПСФ), а T_c ПЭФ – несколько возрастает при введении ПСФ. В то же время точки γ -процессов обоих полимеров повышаются при введении вторых компонентов.

Отмеченные особенности уже свидетельствуют о том, что эти полимеры не совсем равнодушны друг к другу. Более того, в системе появляются две специи ПСФ с разными T_c . По-видимому, вблизи поверхности частиц дисперсной фазы ПЭФ образуется более разрыхленный слой ПСФ с $T_c \sim 177^\circ$, тогда как в удалении от этой поверхности T_c ПСФ на 6° выше. Обратная ситуация складывается вблизи фазовой границы, разделяющей частицы ПСФ и матричный ПЭФ. Здесь наблюдается своеобразное увеличение жесткости ЖК-компоненты в присутствии более гибкого ПСФ и повышение вследствие этого T_c ПЭФ. При этом сегментальная и локальная подвижности могут изменяться по-разному, как это видно из направления эффектов для α - и γ -переходов в области с преимущественным содержанием ПСФ.

Таким образом, в системе ПСФ – ПЭФ существует специфическое взаимодействие на межфазной границе. Наиболее вероятной причиной

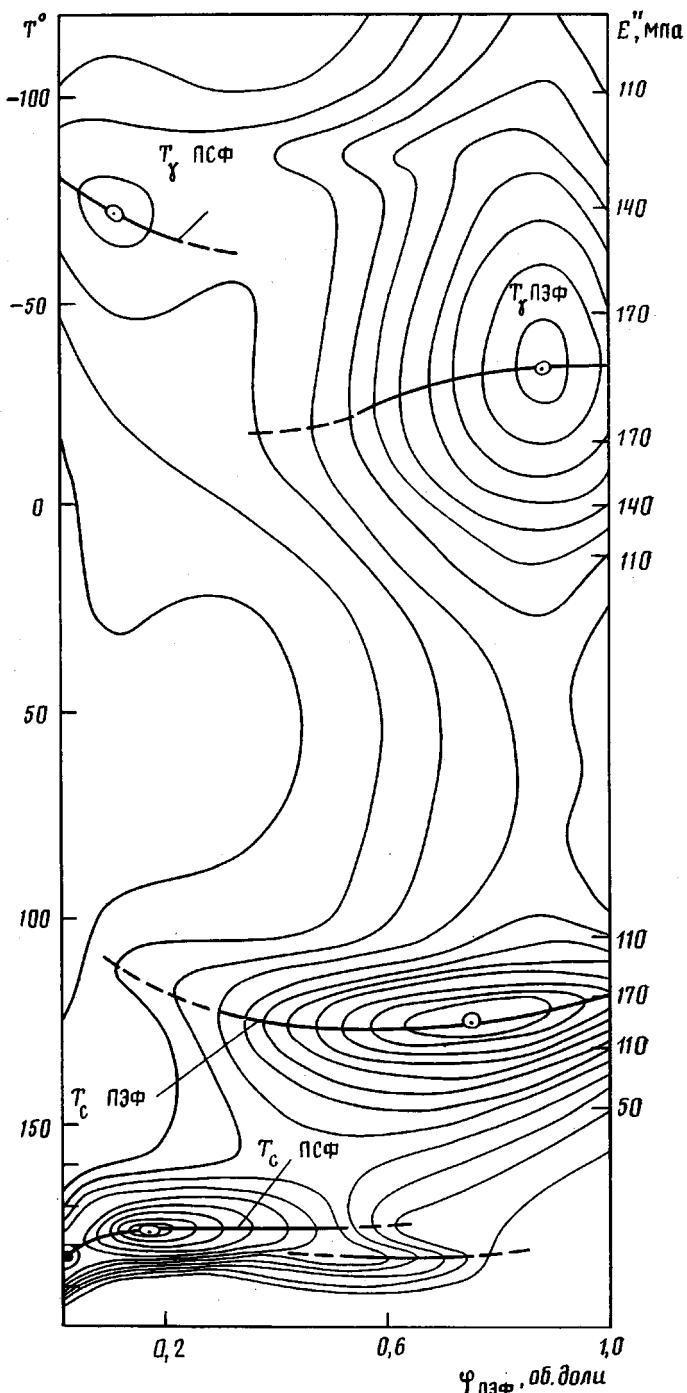


Рис. 19. Карта изолиний модуля потерь смеси ПСФ–ПЭФ различного состава при разных температурах. T_c и T_g – точки α - и γ -переходов

такого поведения является взаимодействие фенильных групп обоих полимеров. Более определенно о природе взаимодействий сказать невозможно, поскольку существующие в этой области попытки с привлечением традиционного метода капли [100], практически не дают никакой информации о взаимодействии компонентов. Тем не менее указанное направление необходимо активно развивать.

Относительно высокоэластических свойств расплавов смесей полимеров, содержащих ЖК-компонент, и их технологичности данных в литерату-

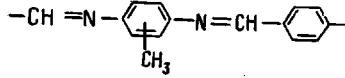
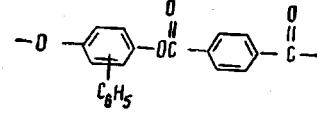
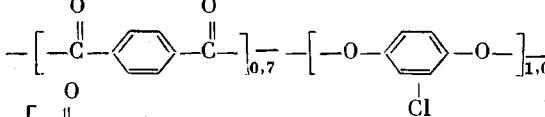
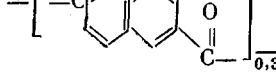
туре чрезвычайно мало. Можно отметить патенты Когсвелла [101] на эту тему, содержание которых, однако, сводится к снижению вязкости композиций. Интересные данные приводятся в работе [94] по заполнению спиральной формы расплавами смесей на основе ЖК-полимеров. Этот процесс можно рассматривать как моделирование инжекционного формования. С добавлением к хлорированному ПВХ ЖК-полиэфира X7G заполнение существенно улучшается, что является предпосылкой к получению из таких систем сложных профильных изделий.

Для ЖК-полимеров благодаря отрицательной первой разности нормальных напряжений практически не имеет место разбухание экструдатов, а в некоторых случаях зарегистрирована даже их контракция [102]. При введении до 20% ЖК-полимеров в обычные термопласты разбухание смесевых экструдатов снижается в области низких скоростей деформации, как это было обнаружено для системы Сl-ПВХ – X7G [94]. По-видимому, этот эффект зависит от содержания ЖК-компонента и природы конкретной системы. Так, для смеси ПСФ – ПЭФ зависимость диаметра отверженного экструдата от содержания ПЭФ имеет сложную форму, снижаясь до $c_{\text{ПЭФ}} \sim 10\%$ и возрастая с проходом через максимум при 50% ПЭФ. Не исключено, что при малых содержаниях ПЭФ с регулярно расположеннымми фибрillами в матрице ПСФ они играют роль жесткого наполнителя, подавляющего высокоеластичность ПСФ. Однако в условиях формирования слоевой морфологии, особенно в области инверсии фаз, макроэластичность системы может возрастать. Подавление высокоеластичности матрицы способствует расширению области стабильного формования смесей с небольшим содержанием ЖК-компонента [93]. Это обстоятельство еще более повышает технологическую значимость использования смесей обычных термопластов с ЖК-полимерами.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН И ПЛАСТИКОВ ИЗ ЖК-ТЕРМОПЛАСТОВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Недавно появился обзор (103), посвященный получению высокопрочных, высокомодульных волокон из лиотропных и термотропных ЖК-полимерных систем. В нем систематизированы данные в основном по химическим структурам различных полимеров, дающих суперволокна. Позаимствуем одну таблицу из этого обзора, свидетельствующую об уровне свойств, достигаемом в волокнах из термотропных ЖК-полимеров,

Термотропные волокнообразующие полимеры и свойства волокон на их основе [103]

Строение элементарного звена	Прочность, сН/текс	Модуль упругости, ГПа	Удлинение, %
	340	136	4,4
	290	115	4,3
	314	70	4,7
			

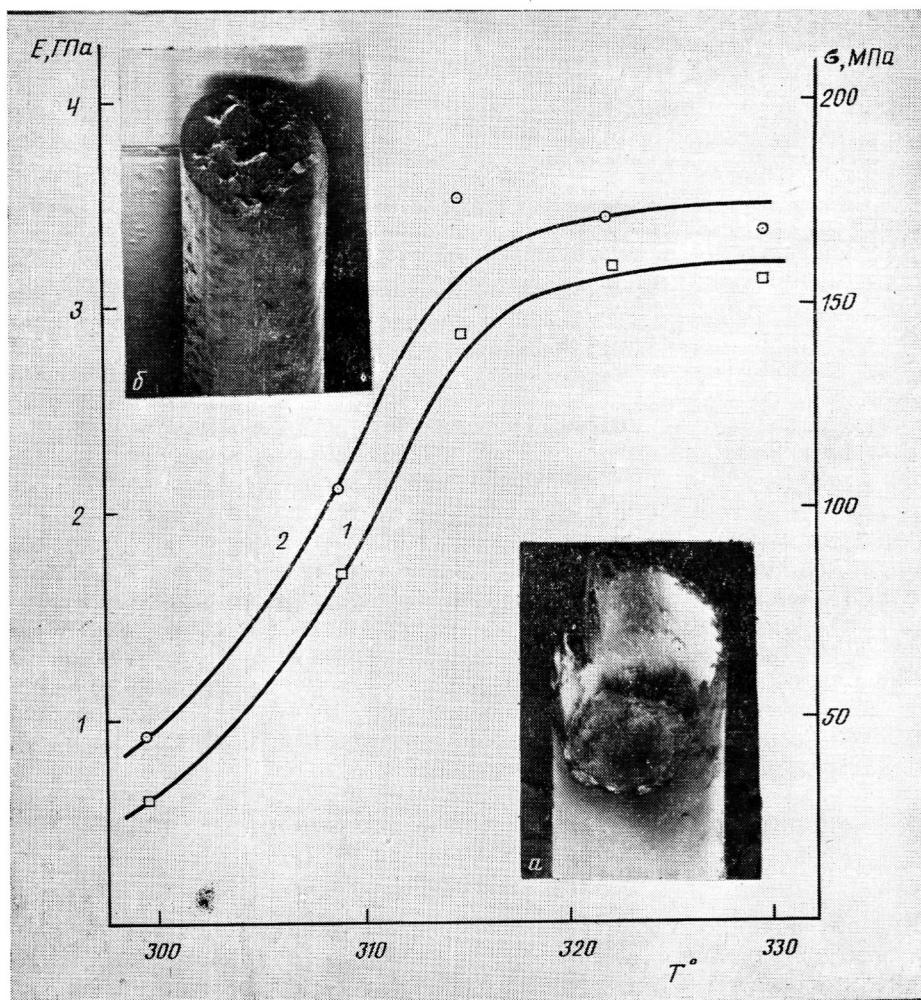


Рис. 20. Зависимость прочности (1) и модуля упругости (2) экструдатов от температуры формования. Показана морфология поверхности разрыва «высокотемпературного» (а) и «низкотемпературного» образцов (б)

после их многостадийной термообработки (свежесформованные волокна, обычно, имеют прочность, не превышающую 60–70 сН/текс и относительное удлинение при разрыве 1–2%). В результате термообработки повышается степень кристалличности, улучшается боковой порядок в микрофибриллах, увеличивается температура плавления и возрастает молекулярная масса полимера как следствие процесса дополиконденсации в твердой фазе [104].

Из приведенных в таблице данных видно, что кроме ЖК-полиэфиров высокопрочные волокна дают и ЖК-полиазометины, однако трудности с синтезом, а также нестабильность свойств, не позволяют пока рассматривать их в качестве перспективных волокнообразующих полимеров. В дальнейшем мы кратко рассмотрим физическую сущность процессов, протекающих при получении высокопрочных волокон и пластиков из термоторпных полимеров, отсылая интересующихся технологическими приемами упрочнения к цитированному выше обзору.

Одним из важнейших вопросов при формировании ЖК-термопластов является правильный выбор температуры переработки. Исходя из обнаруженного ряда переходов из кристаллического состояния в кондис- и далее в ЖК и изотропное, с существованием двухфазных областей вследствие композиционной неоднородности, этот вопрос приобретает фундаменталь-

ный характер. Он широко дискутировался в литературе на примере наиболее неоднородного ЖК-сополиэфира X7G.

Обнаруженное в работе [61] повышение модуля волокон с уменьшением температуры формования было опровергнуто в последующих исследованиях [55, 56, 105]. Сейчас общеприято, что для достижения высокой физикомеханики волокон из этого полимера необходимо формовать его при высоких температурах, где полностью исчезают остатки кристаллической (или кондис-кристаллической) фазы.

Характерно, что повышение механических характеристик с ростом температуры переработки наблюдалось не только для практически одномерных тонких волокон, но и для фактически объемных изделий, каковыми являются экструдаты с диаметром 1–3 мм [55]. Прочность и модуль экструдатов ЖК-полиэфира, состоящего из звеньев фенилгидрохинона, ТФК и ОБК возрастают с повышением температуры экструзии, достигая предельных значений, начиная с температур, соответствующих критической T^* . При этом изменяется и характер разрушения экструдатов от хрупкого при низких температурах до фибриллярного с выраженным эффектом оболочки – ядро при высоких (рис. 20). Эти данные свидетельствуют о преимуществах формования из ЖК-состояния по сравнению с кондис-мезофазным.

Как правило, рекордные величины прочности и модуля получены для полностью ароматических полимеров, тогда как алкиленароматические полиэфиры, образуя ЖК-расплавы, не дают высоких механических характеристик [79]. По-видимому, для таких полимеров нужны особые условия формования, отличающиеся от традиционных. Однако именно на них был подтвержден эффект сохранения ориентации в волокнах, нагретых до температур выше $T_{\text{пл}}$ [106]. Несмотря на плавление, высокий уровень ориентации присутствовал в системе длительное время. Это открывает широкие перспективы в использовании таких волокон для получения композиционных материалов по «волоконной» технологии. Речь идет о формировании изделий из смеси плавкого и неплавкого волокон с последующим плавлением плавкого и превращением его в связующее. Наличие ориентационного порядка в проплавленных ЖК-полиэфирах позволяет надеяться на существенное повышение свойств матрицы.

При получении пластиков методами экструзии и литья использование стандартных аппаратов приводит к традиционной ориентационной ситуации и морфологии оболочки – ядро, причем механические свойства пластин и стержней коррелируют с толщиной более ориентированной оболочки [107]. Подобная зависимость прочности от доли поверхностного слоя обнаружена и для композита на основе ЖК-сополиэфира (2,6-ОНК, ТФК, ацетоксианилин), наполненного 30% коротких углеродных волокон [108]. Присутствие анизодиаметричного наполнителя снижает механические свойства пластин в продольном направлении и увеличивает в поперечном [109]. Вероятно, это связано с перпендикулярной направлению заполнения формы ориентацией жестких частиц волокнистого наполнителя в сердцевине образца. Вообще проблема наполненных ЖК-термопластов пока только затронута в ряде работ (например, работа [110]), хотя именно введение усиливающих наполнителей, кстати, одновременно и удешевляющих композицию, считается перспективным путем развития данного класса композитов.

Выше речь шла о стандартном способе литья под давлением. Но в ЖК-термопластах, в принципе, возможна реализация любых заданных ориентаций, однако для этого необходимо специальное оборудование. Очень интересное сообщение о попытке создать двусовную ориентацию в пластинах появилось в работе [17]. Для трех новых, но не расшифрованных авторами ЖК-полимеров, удалось значительно снизить КТР в поперечном направлении без потери этого показателя в продольном при практической кулевой усадке формы в обоих направлениях и повысить модуль на изгиб в трансверсальном направлении до 9 ГПа (в продольном направлении модуль равен 14–21 ГПа). Детали этого способа не приводятся.

В работе [111] также были предприняты попытки модификации спо-

соба литья под давлением с наложением радиального потока или растяжения на выходе из формы. Образцы с радиальной и двусосной ориентацией имеют близкие механические характеристики во взаимоперпендикулярных направлениях с сохранением морфологической неоднородности в сердцевине. Сайнекция смеси X7G с 50% наполненного ПЭТФ приводит к получению пластин с модулем изгиба, эквивалентным изделиям из 100% X7G.

Для экструзии ЖК-термопластов предложена [112] новая конструкция формующей головки, позволяющей минимизировать проявление морфологии оболочки – ядро и существенно повысить механические характеристики стержней. Речь идет об охлаждении внутренней части предварительной зоны потоком воздуха, что меняет профиль напряжения в кольцевом зазоре и способствует более интенсивной ориентации внутренних слоев. При этом начальный модуль стержней возрастал в 1,5 раза по сравнению с обычной схемой экструзии.

Одной из важнейших характеристик материалов из ЖК-полимеров является линейный КТР. В работе [113] показали, что начальный модуль стержней из сополиэфира X7G практически линейно возрастает с увеличением продольной деформации расплава от 3,3 до 35 ГПа, в то время как КТР линейно убывает от $2,2 \cdot 10^{-5}$ до $-6 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Таким образом, между модулем и КТР существует линейная обратная связь. Расчет продольных и поперечных КТР по доменной модели дает величины $-1,0 \cdot 10^{-5}$ и $7,7 \cdot 10^{-5}$ соответственно, что хорошо согласуется с экспериментом.

Высокоориентированные домены в ЖК-термопласте могут рассматриваться как усиливающие волокна в композиционных материалах. Поэтому существуют попытки предсказания механических свойств экструдатов из ЖК-полимеров с использованием существующих теорий для композитов. Так, в работе [114] была предложена следующая формула для оценки прочности анизотропных псевдокомпозиционных материалов:

$$\frac{1}{\sigma^2(\Phi)} = \frac{\cos^4 \Phi}{X^2} + \frac{\sin^4 \Phi}{Y^2} + \left(\frac{1}{S^2} - \frac{1}{X^2} \right) \sin^2 \Phi \cos^2 \Phi,$$

где σ – прочность при угле Φ относительно направления течения, X – прочность при $\Phi=0$, Y – прочность при $\Phi=90^\circ$, S – сдвиговая прочность. Соответствующее выражение для модуля имеет вид

$$E(\Phi) = \frac{E_{||} E_{\perp}}{E_{||} - (E_{||} - E_{\perp}) \cos^4 \Phi}$$

($E_{||}$ и E_{\perp} – модули Юнга в направлении течения и перпендикулярно к нему соответственно).

Расчетная прочность ЖК-материалов оказывается ниже соответствующей характеристики эпоксидно-угольных композитов, но сопоставимой с эпоксидно-кевларными композитами. Напомним, что речь идет об изделиях из индивидуальных ЖК-полимеров, что же касается создания композитов *in situ*, то их возможная конкурентоспособность по сравнению с традиционными композиционными материалами определяется следующими факторами: достигаемой молекулярной ориентацией в волокнах дисперсной фазы, их размерами и равномерностью по размерам, а также уровнем взаимодействия на межфазной границе. К сожалению, пока не удалось получить сверхвысокоориентированные ЖК-фибриллы в смесевых композитах, сравнимых по величине ориентации с волокнами тех же полимеров, сформованных по традиционным схемам прядения [93]. Это можно понять, поскольку практически единственным участком, где проявляется деформация одноосного растяжения, в случае смесевых стержневых композитов является вход в цилиндрический канал. Продолжительность пребывания на этом участке расплава смеси кратковременна, поэтому здесь достигается анизотропия формы, но не всегда существенная анизотропия молекулярной ориентации. В случае ЖК-дисперсной фазы ситуация более благоприятна, ибо она легко ориентируется даже при

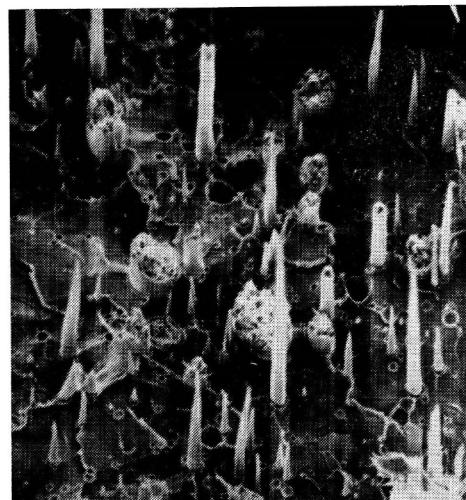


Рис. 21. Низкотемпературный скол смесевого экструдата ПСФ : ПЭФ = 70 : 30

сдвиговом течении, однако отсутствие чистого одноосного растяжения таких фибрill в изделиях, несомненно, ощущается. Есть надежда, что для смесевых волокон и нитей этот недостаток будет преодолен.

Таким образом, простым формованием жидкой гетерофазной системы удается получить композиционный материал, в котором армирующей частью являются жесткие и прочные волокна из ЖК-термопластов. По-перечный скол такого композита, полученного в лабораторных условиях из смеси ПСФ–ПЭФ, показан на рис. 21. Конечно, в данном случае не удалось реализовать высокую степень дисперсности и равномерность распределения ЖК-волокон по диаметрам (преимущественный разброс 1–10 мкм), однако легкость получения композиционного материала создает хорошие перспективы практических разработок в этой области. Оценки механических характеристик композитов *in situ* даже без участия ЖК-компонентов подтверждают эти перспективы [115].

Теперь о межфазном взаимодействии. В случае волокон из смесей поликарбоната с ЖК-полиэфиром X7G было показано [116], что часть полиэфира совмещается с поликарбонатом, благодаря чему между компонентами реализуется хорошая адгезия. Одновременно ПК влияет на кристаллизацию X7G, снижая температуру кристаллизации. Повышение кратности вытяжки существенно улучшает механические свойства композиционных волокон (по-видимому, недостаток, связанный с невысокой ориентацией в смесях, частично преодолевается), однако достигнуть сравнительных с традиционными композитами прочностных характеристик при этом не удается.

Для той же системы введение 10% ЖК-компонента приводит к повышению модуля почти в 2 раза, но только в условиях экструзии при 220°, в то время как при 270° эффект не столь значителен [97]. При небольших содержаниях X7G не обнаружено улучшение стабильности формы вытянутых экструдатов. Полагают, что это обусловлено эффектом пластификации. Однако, если взять матрицы с более низкой температурой стеклования и оценивать усадку при температуре ниже второй T_c X7G (~170°), то эффект стабилизации формы смесевых волокон становится очевидным [43].

Характерно, что для такого неволокнообразующего полимера как ПС введением всего 1,5% вес алкиленароматического полиэфира с азометиновыми группами удалось в 1,5 раза повысить начальный модуль и прочность, но только при 225-кратной вытяжке [25].

Эффект усиления существенно зависит от концентрации ЖК-полимера в смеси, причем оптимальная концентрация определяется природой компонентов конкретных пар. Так, для смеси полиэфиримида Ультем 1000

с ЖК-полиэфиром фирмы «Байер» (ОБК, ТФК, изофтальевая кислота, гидрохинон и 4,4'-диоксидифенил) эта концентрация близка к 30% [117]. В данном случае модуль упругости увеличивается от 3 до 7 ГПа при кратности вытяжки ~50. Прочность при этом практически не возрастает, что связывают с плохой адгезией между компонентами.

Аналогичный вывод для смесей Ультем 1000 – Вектра А950 делают и авторы работы [95]. Однако, несмотря на плохую адгезию, снижение прочности наблюдается только до 10%-ной концентрации ЖК-полиэфира. При повышении содержания Вектры до 30% прочность существенно возрастает. Для данной системы замечено сильное влияние длины канала на достигаемые физико-механические характеристики, более сильное, чем для индивидуальных полимеров. С уменьшением L/D канала свойства улучшаются.

Механические характеристики сформованных литьем образцов смесей Вектры А950 с ПА-6, ПА-12 и ПЭВП исследованы в работе [44]. Для этих систем усадка заметно снижается с увеличением содержания ЖК-полимера, причем это особенно ярко выражено для смесей с ПЭВП. Прочность при растяжении композиции на основе ПЭВП повышается, начиная с содержания Вектры ~10%, тогда как для полиамидов повышение существенно для концентрации ЖК-полимера более 50%. Морфологические исследования показывают, что для ПЭВП волокнистая структура дисперсной ЖК-фазы образуется при содержании Вектры ~30%, а для полиамидов – начиная с 50%. Это подтверждает исходную посылку о роли фибриллизации в прочностных свойствах.

Реализация специфического межфазного взаимодействия снижает концентрацию ЖК-компонента, необходимую для резкого увеличения механических характеристик. Так, образование Н-связей на межфазной поверхности может иметь место в случае смесей традиционной Вектры с аморфным ПА-6 [38]. По-видимому, именно по этой причине максимальное повышение модуля и прочности отлитых из смесей брусков (в ~2 раза) достигается всего при 15% Вектры. Однако на детали межфазного взаимодействия в указанной работе не обращалось внимания.

Интересным представляется варьирование состава Вектры с введением в него *n*-аминофенола, вероятно, с целью реализации определенного количества Н-связей в системе. Смешение этой марки сополиэфира (Вектры В950) с ПА-6 (20 : 80) позволило увеличить модуль экструдированной ленты вдвое [96]. Добавление небольшого количества мелконарезанных стеклянных волокон повышает данную характеристику.

При использовании в качестве матричного полимера различных полиарилатов, а в качестве полимера дисперсной фазы ЖК-полиэфиров возможно протекание реакции трансэтерификации. Если она нерегулируема, то в результате может быть потеряна анизотропия, хотя и за счет приобретения совместимости. В случае направленного регулирования процесса было бы полезно создавать переходный слой между фазами с частичной совместимостью компонентов. По-видимому, именно об этом идет речь в работе [118], в которой по характеру разрушения экструдатов ПЭТФ–Х7Г судили о совместимости компонентов. Для 10 и 30%-ных добавок Х7Г получали однородную поверхность разрушения, тогда как для 50% Х7Г – гетерогенную. Отсюда следовал вывод о весьма вероятной совместимости компонентов при малых содержаниях ЖК-полимера (температурная предыстория практически не учитывалась). Между тем механические свойства растянутых экструдатов продолжали увеличиваться практически линейно, «не чувствуя» изменения морфологии системы. Правда, эффект усиления был небольшой и не превышал 40%.

Ряд перспективных инженерных пластиков, таких как полиэфирсульфон, полиэфирамид, полиэфирэфиркетон и некоторые полиарилаты были использованы в качестве матриц с ЖК-полиэфирами и полиэфирамидами Вектра в работе [119]. Впечатляет повышение модуля экструдатов полиэфирсульфона при введении в них 30% Вектры с амидными группами (в ~4,7 раза при абсолютной величине 11,8 ГПа). Видимо, в этом случае удается реализовать образование Н-связей, что при условии фибрилляр-

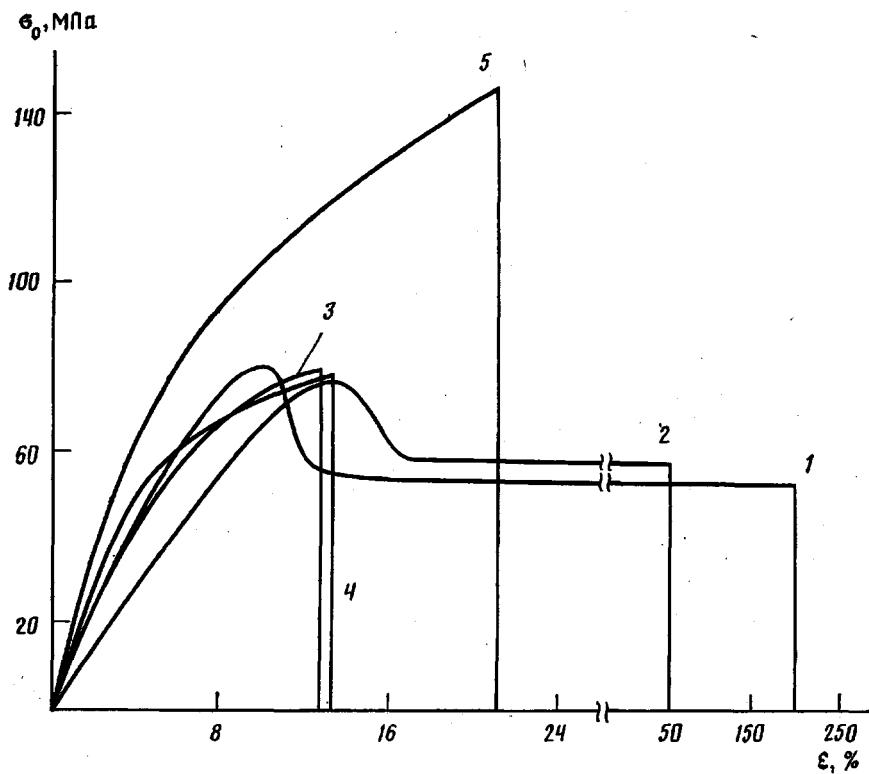


Рис. 22. Зависимость напряжение – деформация для смесей ПСФ–ПЭФ.
Содержание ПЭФ: 0 (1), 3 (2), 30 (3), 90 (4) и 100 вес.% (5)

ной морфологии экструдатов дает дополнительный усиливающий эффект. К сожалению, при этом существенно падает удлинение при разрыве (до ~2%).

Эволюция кривых напряжение – деформация по мере увеличения содержания ЖК-полиэфира Ультракс KR 4002 (ПЭФ) в смеси с ПСФ, которые, как уже говорилось, неравнодушны друг к другу, показана на рис. 22 (по работам [26, 93]). ПСФ ведет себя как обычный гибкоцепной термопласт, деформирующийся с пределом текучести и образованием шейки, с разрывным удлинением более 200%. ПЭФ является типичным жесткоцепным полимером с высоким значением начального модуля и разрывным удлинением не более 20%. Кривые $\sigma(\varepsilon)$ композиций располагаются между соответствующими кривыми исходных полимеров, но немонотонно с изменением состава. Это хорошо видно из сопоставления модуля, прочности и разрывного удлинения в зависимости от состава (рис. 23). Максимальное увеличение E и σ наблюдается для 3%-ных композиций, причем эффект достигает 40–50%. В области средних составов, где реализуется хаотичная морфология с наличием элементов инверсии фаз механические характеристики ниже. Дальнейшее резкое повышение E и σ имеет место только при $c_{\text{ПЭФ}} > 90\%$.

Для смесей Вектры с поликарбонатом также отмечают [122] снижение деформации полаучести вытянутых экструдатов и повышение релаксационного модуля при добавлении ЖК-компонентов. В области малых содержаний Вектры (до 10%) наблюдается аномально сильное повышение модуля упругости (от 1,7 до 4,2 ГПа), тогда как при $c_{\text{ЖК}} > 10\%$ выполняется обычное правило смешения.

Весьма вероятно, что для области малых концентраций ЖК-полимеров для таких случаев следует использовать трехфазную модель композита с наличием (кроме армирующих волокон и матрицы) еще и промежуточного слоя с повышенным взаимодействием компонентов. Проведенный оценочный расчет для системы ПСФ–ПЭФ подтверждает это положение.

Естественным развитием смесевого направления являются попытки

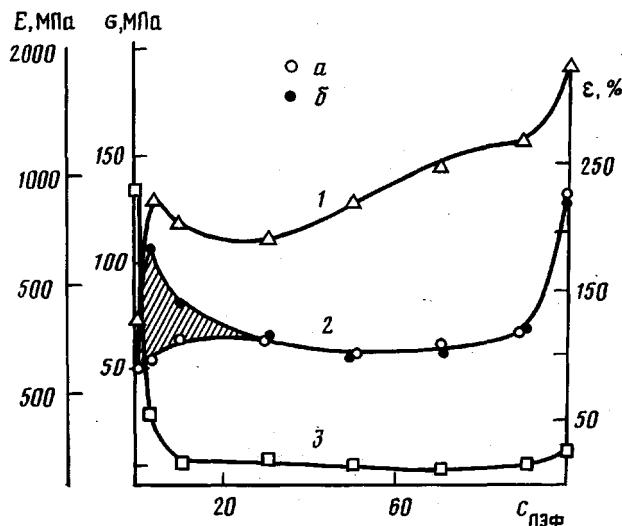


Рис. 23. Зависимости модуля (1), прочности (2) и разрывного удлинения экструдатов (3) от состава смеси ПСФ-ПЭФ.
б – прочность, рассчитанная на разрывное сечение; а – для начального сечения. Пояснения в тексте

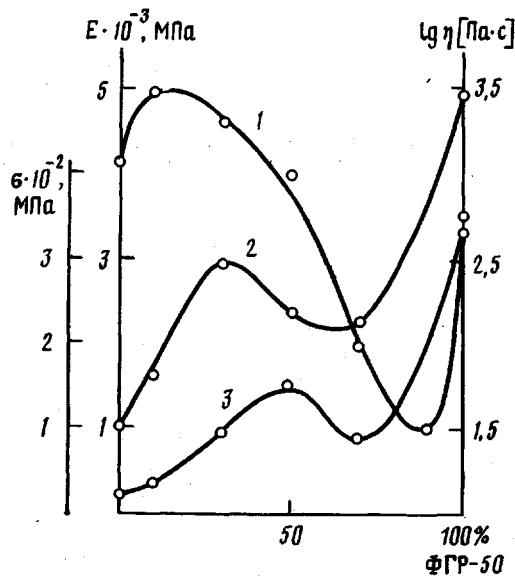


Рис. 24. Зависимости вязкости расплавов (1), модуля (2) и прочности (3) экструдатов для смеси двух ЖК-термопластов. Пояснения в тексте

использования в композициях двух ЖК-полимеров. Одной из первых попыток такого рода была смесь алкиленароматического и полностью ароматического ЖК-полиэфиров с надеждой на создание условий для полной ориентации полужесткоцепочного ЖК-компонентта [120]. Введение жесткого ФГР-50 (фенилгидрохинон – ТФК – реорционол) в полидекаметилен-терефталоил-бис-оксибензоат (ПЭФ-10) при малых содержаниях ФГР-50 приводит к повышению вязкости расплавов, модуля и прочности экструдатов (рис. 24). По-видимому, в этой области составов возможна совместимость компонентов с образованием однородной фибриллярной морфологии.

При больших содержаниях ФГР-50 наблюдается глубокий минимум вязкости и некоторое снижение механических характеристик экструдатов. Можно допустить образование фибриллярной морфологии ПЭФ-10 в матрице ФГР-50, снижающей вязкость, но одновременно ослабляющей

структуре в результате присутствия в поперечном сечении экструдата более слабого компонента. Таким образом, в смеси двух ЖК-полимеров еще недостаточно волокнообразования дисперсной фазы и реализации определенного межфазного взаимодействия. Важно, чтобы компонент дисперсной фазы был бы жестким и прочным.

Совместимость двух ЖК-полиэфиров – Вектры А900 и сополимера 2,6-оксиафтойной и терефталевой кислот с фенилгидрохиноном исследовалась в работе [121]. Было показано, что смеси, содержащие до 25% Вектры, оказываются совместимыми, о чем свидетельствовали единые α - и β -релаксационные процессы. При других соотношениях компоненты не совмещались. Авторы видят в этом резкое отличие в термодинамическом поведении смесей ЖК-полимеров от смесей низкомолекулярных жидкых кристаллов, которые, если уж совместимы, то во всей области составов. С нашей точки зрения, ограниченная совместимость полимерных систем является типичной для них и использование ЖК-компонента не изменяет трактовки общей картины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход от ароматических полиамидов к ароматическим полиэфирам позволил создать новый класс термотропных ЖК-полимеров, из которых через расплавы получаются и высокопрочные волокна, и самоармированные пластики, и уникальные композиционные материалы. Так, для полимерных композиционных материалов термотропные ЖК-полимеры с мезогенными группами в основной цепи служат источниками и армирующими волокнами, и высокопрочных связующих, и того и другого. В последнем случае достаточно разницы в температурах плавления $\sim 10^\circ$ (например, за счет термообработки волокон) для использования одного и того же полимера в качестве армирующего и матричного компонентов с уникальными межфазными характеристиками.

Самоармированные пластики – один из вариантов применения полностью ароматических ЖК-полимеров, характеризующихся высокими показателями модуля, прочности, тепло- и термостойкости и чрезвычайно низким коэффициентом линейного термического расширения. Высокая текучесть расплавов, стабильность геометрических размеров и малая усадка готовых продуктов позволяет получить из них защитные оболочки световодов, не отслаивающиеся и не разрушающиеся при резких колебаниях температуры, детали для электротехники и электроники сложного профиля, силовые конструкции в машиностроении, химическое оборудование и т. п.

В области смесей полимеров использование ЖК-дисперсной фазы позволяет по-новому решить две задачи. Во-первых, небольшие добавки ЖК-компонента приводят к резкому снижению вязкости и облегчению переработки высокомолекулярных высоковязких термопластов. Это является самостоятельной областью управления технологией переработки промышленных полимеров. Во-вторых, в условиях экструзии и литья под давлением частицы ЖК-дисперсной фазы вытягиваются в непрерывные нити и армируют изотропную матрицу. А поскольку ЖК-полимеры образуют высокопрочные нити, возможно одноактное получение нового класса композиционных материалов из расплавов полимерных смесей, т. е. из жидкого состояния. С позиций реологии, а следовательно и затрат мощности, износа оборудования, возможности использования различных методов переработки композиты *in situ* имеют неоспоримые преимущества перед традиционным способом получения композитов, например, экструзией стеклонаполненных термопластов.

В этой области пока нет научно обоснованных принципов подбора компонентов пар, поэтому результаты исследований различаются в деталях, оставаясь одинаковыми в основном: прочность и модуль обычных термопластов могут быть увеличены в несколько раз простой добавкой ЖК-полимера. Такая модификация может избавить от необходимости со-

здания новых видов изотропных термопластов с тем же уровнем механических свойств. Существует и обоснованная надежда приблизить свойства композитов *in situ* к свойствам классических композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baer E. // Scientific American. 1986. V. 259. № 10. P. 179.
2. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Бушик С. В., Беляева Е. В., Черкасов В. А., Машошин А. И., Билибин А. Ю., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 713.
3. Cox M. K. // Proc. of the 15th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. P. 244.
4. Jin J.-J., Antoun S., Ober C., Lenz R. W. // Brit. Polymer J. 1980. № 12. P. 132.
5. Jackson W. J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 23.
6. Economy J. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 1.
7. Скороходов С. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 161.
8. Economy J. // Japan-US Polymer Symp. 1985. 3AII9. P. 47.
9. Jackson W. J., Kunfuss H. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 11. P. 2043.
10. Zanetti R., Ushio S., McQueen S. // Chem. Engng. 1984. V. 91. № 15. P. 14.
11. Brit. Plast. and Rubber. 1985. № 7/8. P. 25.
12. Plast. World. 1984. № 12. P. 8.
13. Lenz R. W., Jin J. L. // Polymer. News. 1986. V. 11. № 7. P. 200.
14. Fein M. M. // Advances Technol. Mater. and Processes. 30th Nat. SAMPE Symp. USA. 1985. P. 556.
15. Wood A. S. // Modern Plastics. 1989. № 1. P. 88.
16. Wendorff J. H., Zimmerman H. J. // Angew. Makromolek. Chemie. 1986. B. 145/146. S. 231.
17. Fujiwara K., Suzuki S. // Proc. of the 5th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. P. 235.
18. Dole J. R. // Chemtech. 1987. V. 17. № 4. P. 242.
19. Ungar G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. P. 1317.
20. Антипов Е. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХХС АН СССР, 1990. 300 с.
21. Lemstra P. J., Kirschbaum R. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1372.
22. Кулезинев В. Н. Смеси полимеров: структура и свойства. М., 1980.
23. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984.
24. Цебренко М. В., Юдин А. В., Кучинка М. Ю., Виноградов Г. В., Зубович К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 4. С. 566.
25. Weiss R. A., Han Wanwoo, Nicolais L. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 684.
26. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
27. Nishimura T., Sakai H. // Kobunshi rombunsho. 1988. V. 45. № 5. P. 401.
28. Blizzard K. G., Baird D. G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.
29. Friedrich K., Hess M., Kosfeld R. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1988. V. 16. P. 251.
30. Misra A., Tendolkar A., Sharma S. K. // Abstrs Pap. 194th ACS Meet. New Orleans, 1987. P. 337.
31. Pracella M., Dainelli D., Galli G., Chiellini E. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 12. P. 2387.
32. Paci M., Barone C., Magagnini P.-L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 8. P. 1595.
33. Quach L., Volksen W., Herbold R., Economy J. // Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 1. P. 307.
34. 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. 77.
35. Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Литвинов И. А., Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. 1990. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1505.
36. Inone T., Tanaka T. // Proc. of the 5th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. P. 131.
37. Aharoni S. M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1941.
38. Siegmann A., Dagan A., Kenig S. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1325.
39. Paci M., Lupinacci D., Bresci B. // Thermochim. Acta. 1987. V. 122. № 1. P. 181.
40. Olabisi O., Robeson L. P., Shaw M. T. Polymer-Polymer Miscibility. N. Y., 1979.
41. Chiellini E., Galli G. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1985. V. 79. Paper 16.
42. Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1534.
43. Amendola E., Carfagna C., Nicodema L., Nobile M. R. // Proc. of the Europ. Symp. on Polymer Mater. Lyon, 1987. GPA09.
44. Harada T., Tomari K., Tonogai S., Nagai S., Yamaoka K. // Abstrs of the 5th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. P. 219.
45. Dreval V. E., Vinogradov G. V., Plotnikova E. P., Zabugina M. P., Krasnikova N. P., Kotova E. V., Peltzbauer Z. // Rheol. Acta. 1983. V. 22. № 1. P. 102.
46. Kugler J., Gilmer J. W., Wiswe D., Zachmann H.-G., Hahn K., Fisher E. W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1116.

47. Lang D., Kridbaum W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1989. V. 27. № 4. P. 819.
 48. Пашковский Е. Э. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 4. С. 844.
 49. Билибин А. Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 163.
 50. Lenz R. W. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1985. V. 79. P. 21.
 51. Wunder S. L., Ramachandran S., Gochanour C. R., Weinberg M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 6. P. 1696.
 52. Stupp S. I., Moore J. S., Martin P. G. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1228.
 53. Васильева О. В., Акутин Ю. И., Ходлов П. И., Забугина М. П., Стрелец Б. Х., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1461.
 54. Gochanour C. R., Weinberg M. // J. Rheol. 1986. V. 30. № 1. P. 101.
 55. Куличихин В. Г., Полушкин Е.Ю., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Ходлов П. И., Раскина А. Б., Волохина А. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
 56. Miramatsu H., Krigbaum W. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 4. P. 803.
 57. Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Антипов Е. М., Тур Д. Р., Виноградов С. В., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 27. № 7. С. 484.
 58. Cheng S. Z. D. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2475.
 59. Коган Е. Г., Волохина А. В., Платонов В. А., Куличихин В. Г., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 896.
 60. Done D., Baird D. G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 11. P. 816.
 61. Acierno D., La Mantia F. P., Polizotti G., Ciferri A., Valentini B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1455.
 62. Marsano E. // Polymer. 1986. V. 27. № 1. P. 118.
 63. Stupp S. I., Wu J. // Proc. ACS Div. Polymer Mater. Sci. and Engng. 1988. V. 58. P. 714.
 64. Kulichikhin V. G. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 51.
 65. Куличихин В. Г. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Н. А. Платэ. М., 1988. С. 331.
 66. Asada T. // Intern. Conf. «Liquid Crystalline Polymers». Bordeaux. 1987. Progr. and Abstrs. 1P6.
 67. Prasadrao M., Pearce M., Han C. D. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 9. P. 1343.
 68. Amundsen K. R., Kalika D. S., Shen M.-R., Yu X.-M., Denn M. M., Reimer J. A. // Intern. Conf. «Liquid Crystalline Polymers». Bordeaux. 1987. Progr. and Abstrs. 106.
 69. Gotsis A. D., Baird D. G. // J. Rheol. 1985. V. 29. № 5. P. 539.
 70. Ernst B., Navard P., Haudin J. M. // Intern. Conf. «Liquid Crystalline Polymers». Bordeaux. 1987. Progr. and Abstrs. 2P6.
 71. Moldenaers P., Mewis J. // J. Rheol. 1986. V. 30. № 3. P. 567.
 72. Marrucci G., Maffettone P. L. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 8.
 73. Kenig S. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 12. P. 887.
 74. Dibenedetto A. T., Nicolais L., Amendola E., Carfagna C., Nobile M. R. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 3. P. 153.
 75. Vaxman A., Narkis M., Siegmann A., Kenig S. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 6. P. 1897.
 76. Sawyer L. C., Jaffe M. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 6. P. 1897.
 77. Menges G., Schacht S., Ott St. // Progr. and Abstrs of the 3rd Ann. Meet. PPS. Stuttgart, 1987. P. 10/12.
 78. Suokas E., Törmälä P. // Progr. and Abstrs of the 3rd Intern. Conf. «New Polymer Materials». Cambridge, 1988. P. 125.
 79. Blundell D. J., Chivers R. A., Curson A. D., Love J. C., McDonalds W. A. / Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1459.
 80. Weng T., Hiltner A., Baer E. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 4. P. 744.
 81. Baer E., Hiltner A., Keith H. D. // Science. 1987. V. 235. № 2. P. 1015.
 82. Kyotani M., Kanetsuna H. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1987. V. 26. № 3. P. 325.
 83. Takeuchi Y., Shuto Y., Yamamoto F. // Polymer. 1988. V. 29. № 4. P. 605.
 84. Han C. D., Funatsu K. // J. Rheol. 1978. V. 22. № 2. P. 113.
 85. Taylor G. I. // Proc. Roy. Soc. A. 1934. V. 146. P. 501; 1954. V. 226. P. 34.
 86. Tsebrenko M. V., Danilova G. P., Malkin A. Ya. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1989. V. 31. № 1. P. 1.
 87. Wu S. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 335.
 88. Sakellarades S. L., McHugh A. J. // Rheol. Acta. 1987. V. 26. № 1. P. 64.
 89. Sakellarades S. L., McHugh A. J. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1662.
 90. Ramanathan R., Baird D. G. 3rd Ann. Meet. PPS. Stuttgart. 1987. Progr. and Abstrs. P. 916.
 91. Beery D., Siegmann A., Kenig S. // J. Mater. Sci. Letters. 1988. V. 7. P. 1071.
 92. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.
 93. 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.
 94. Lee B.-L. // Polymer Engng Sci. 1988. V. 28. № 17. P. 1107.
 95. Swamithan S., Isaev A. I. // Mater. Sci. Engng Proc. ACS Div. Polymer Mater. Sci. and Engng. 1987. V. 57. P. 330.
 96. La Mantia F. P., Valenza A., Paci M., Magagnini P. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 38. P. 583.
 97. Nobile M. R., Amendola E., Nicolais L., Acierno D., Carfagna C. // Polymer Engng Sci. 1989. V. 29. № 4. P. 244.

98. Борисенкова Е. К., Куличихин В. Г., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 7.
99. Семаков А. В., Кантор Г. Я., Васильева О. В., Добросол И. И., Ходырев Б. С., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С.
100. Uzman M., Kühnpast K., Springer J. J. // Makromolek. Chem. 1989. В. 190. С. 3185.
101. Cogswell F. N., Rose J. B. Pat 4386174 USA. 1983; Cogswell F. N., Griffin B. P., Rose J. B. Pat. 4433083 USA. 1984.
102. Muir M. C., Porter R. S. // Molec. Cryst. Liquid Crist. 1989. V. 169. Р. 83.
103. Волхина А. В., Кудрявцев Г. И. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 372.
104. Suoras E., Sarlin J., Tormala P. // Proc. of the Conf. «New Materials and their Application», Coventry, 1987.
105. Cuculo J. A., Chen G. Y. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 1. Р. 179.
106. Capasso R., Roviello A., Sirigu A., Iannelli P. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1987. V. 25. № 12. Р. 2431.
107. Geyselaers H., Kingma J. // Proc. of the 5th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. Р. 245.
108. Kenig S., Tratiner B., Anderman H. // Polymer Compos. 1988. V. 9. № 1. Р. 20.
109. Chivers R. A., Moore D. R. // Proc. of the 5th Ann. Meet. PPS. Japan, 1989. Р. 238.
110. Шумский В. Ф., Древаль В. Е., Гетманчук И. М., Парсамян И. Л., Липатов Ю. С., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 739.
111. Joseph E. G., Wilkes G. L., Baird D. G. // Polymer Engng Sci. 1985. V. 25. № 7. Р. 377.
112. Chung T.-S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. № 7. Р. 1549.
113. Takenchi Y., Yamamoto F., Shuto Y. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. Р. 2059.
114. Ide Y., Chung T. S. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1984-85. V. 23. № 4-6. Р. 497.
115. Носов М. И. // Хим. волокна. 1987. № 3. С. 12.
116. Jung S. H., Kim S. C. // Polymer J. 1988. V. 20. № 1. Р. 73.
117. Nobile M. R., Acierno D., Incarnato L., Amendola E., Nicolais L., Carfagna C. // J. Appl. Polymer Sci. 1990.
118. Amano M., Nakagawa K. // Polymer. 1987. V. 28. № 2. Р. 263.
119. Kiss G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 6. Р. 410.
120. Забуэна М. П., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Билибин А. Ю., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 765.
121. De Mense M. T., Jaffe M. // Polymers for Advanced Technologies. 1990. V. 1. № 1. Р. 81.
122. Carreau P. J., Malik T. M. // Proc. of the 5th Ann. Meet. PPS. Kyoto, 1989. Р. 237.

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

V. G. Kulichikhin, N. A. Platé

BLEND COMPOSITIONS ON THE BASE OF LIQUID CRYSTALLINE THERMOPLASTS

Summary

Appearance of LC thermoplasts forming the high-strong and high-modulus fibers as a result of orientation in the flow state provides the new possibilities of developments of the blend direction in physical chemistry and technology of polymers. Addition of thermotropic LC polymers to usual thermoplasts facilitates essentially their processing and modifies the physico-mechanical characteristics of compositions because of formation of LC fibrils in the isotropic matrix. The scientific foundations of creation of blend compositions on the base of LC polymers are discussed, the structure, thermodynamics, rheology and physico-mechanics of these compositions are analysed. The practical advantage of usage of LC thermoplasts in blend devices is shown.