

## РЕОЛОГИЯ

УДК 541.64:532.55:539.3

© 1992 г. В. Ф. Шумский, И. П. Гетманчук, И. Л. Парсамян,  
Ю. С. Липатов, В. Г. Куличихин

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОПОЛИЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Исследованы реологические и физико-механические свойства ЖК-сополиэфира на основе ПЭТФ и  $\alpha$ -гидроксибензойной кислоты, содержащей аэросил и тальк. Особенности реологического поведения ЖК-сополиэфира обусловливаются структурными изменениями расплавов. Негомогенному состоянию материала в области 240–260° соответствуют высокое значение энергии активации течения, высокое значение вязкости, слабая ее зависимость от концентрации дисперсных наполнителей и незначительное влияние скорости сдвига на характер такой зависимости. Вязкопластическое поведение (наличие предела текучести) сополиэфира при этих условиях усиливается наличием в расплаве структурной сетки, узлами которой являются локальные кристаллиты. Низкие значения вязкости, энергии активации течения, сильная зависимость вязкости сополиэфира от содержания активных мелкодисперсных наполнителей выше 260° соответствуют нематическому ЖК-состоянию. Показана применимость метода концентрационно-частотного приведения для исследованных систем во всем концентрационно-частотном диапазоне. Высказано предположение об увеличении ориентации ЖК-сополиэфира в присутствии малых количеств наполнителя при капиллярном течении, что приводит к снижению вязкости системы и к увеличению модуля упругости композиции.

Особенности физических свойств ЖК-полимеров – резкое изменение структуры и свойств в результате релаксационных и фазовых переходов [1, 2] – широко используют в настоящее время при создании нового поколения упрочненных конструкционных пластиков. Использование добавок ЖК-полимеров к термопластам (как правило, такие смеси несовместимы) приводит к необычным структурно-реологическим последствиям. Например, в работах [3–5] было показано, что вязкость такой композиции практически равна вязкости ЖК-компоненты, что свидетельствовало не только о специфическом волокнообразовании дисперсной фазы, но и о выходе ее в поверхностные слои потока. Последнее обуславливает не только снижение вязкости смеси, но и повышенные физико-механические характеристики экструдатов. Материалы типа изотропная полимерная матрица – полимерные ЖК-фибрillы (самоармированные молекулярные композиты) предлагают [2] рассматривать как компози-

ционные материалы с присущими им механизмами усиления физико-механических свойств.

Один из первых известных ЖК-полимеров — сополиэфир ПЭТФ и *n*-гидроксибензойной кислоты (ПЭТФ-ГБК) — являлся объектом исследований и был тщательно охарактеризован с точки зрения структурных и реологических свойств в работах [6–9]. О модифицирующем влиянии добавок ЖК-полимеров на термопласти говорилось выше. В то же время вопросы модификации самих ЖК-полимеров, например наполнителями различной природы и дисперсности, в литературе не рассматривали. На основании имеющихся обобщений модификации реологических, структурных и физико-механических характеристик термопластов и эластомеров [10–12] можно полагать, что добавка наполнителей в ЖК-матрицу позволит не только изменить (улучшить) ее свойства, но и удешевить ЖК-полимер.

Ранее были исследованы [3] реологические и физико-механические свойства наполненного сажей ПМ-100 (ТУ) термотронного ЖК-полимера ПЭТФ — ГБК (соотношение 30 : 70). В настоящей работе представлены результаты исследования реологических свойств в режиме стационарного течения и гармонических колебаний и физико-механических характеристик ПЭТФ — ГБК (соотношение 40 : 60,  $\eta_{ud}=0,8$ ) с наполнителями различной дисперсности и природы поверхности.

В качестве активного структурообразующего наполнителя выбрали аэросил с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>/г и плотностью 2,6 г/см<sup>3</sup> (обозначается А<sub>300</sub>). Содержание А<sub>300</sub> в смеси составляло 1, 2, 5 и 10 мас.%. Неактивным наполнителем был тальк (Т) (гидратированный силикат магния 3MgO·4SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) марки А (ТУ 21-25-217-78) с плотностью 2,75 г/см<sup>3</sup>. Тальк просеивали на сите с квадратными ячейками (сторона квадрата 90 мкм). Частицы талька представляют собой чешуйчатые пластины гексагональной формы с высоким характеристическим отношением длины наибольшей стороны к толщине. Удельную поверхность талька 2–10 м<sup>2</sup>/г определяли расчетным методом по площади эквивалентных сфер [10]. Содержание талька в смеси составляло 2, 4, 10, 20 и 40%. Аэросил и тальк перед смешением высушивали соответственно при высокой температуре в муфельной печи и при 120° в вакуумном шкафу в течение 7 ч. Методика смешения наполнителей с полиэфиром дана в работе [13]. Для реологических измерений из исходного ПЭТФ-ГБК и его смесей с А<sub>300</sub> и Т прессовали диски диаметром 32 и толщиной 0,7 мм и цилиндры диаметром 9,4 и высотой 15 мм при 190°. Для физико-механических измерений использовали экструдаты диаметром ~1 мм, полученные на грузовом капиллярном вискозиметре МВ-2. Полученные таким образом образцы перед измерениями предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 120° в течение 10 ч.

Реологические измерения при установленном режиме течения проводили на реометре ПИРСП-03 [14] с рабочим узлом конус — плоскость и капиллярном вискозиметре МВ-2 [15]. На ПИРСП-03 при гармонических колебаниях с малой амплитудой деформации (~1%) измеряли зависимости модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  от круговой частоты  $\omega$ . Физико-механические измерения осуществляли на разрывной машине «Инстрон-1122» при комнатной температуре и скорости растяжения 10 мм/мин.

На рис. 1 представлены кривые течения ПЭТФ : ГБК=40 : 60 и его смесей с А<sub>300</sub> при 240 и 280°. Такие же кривые получены и при 260°. Характер кривых течения при 260 и 280° аналогичен. Кривые течения, как и в случае ранее исследованной системы ПЭТФ — ГБК (30 : 70) — ТУ [13], имеют следующие особенности.

1. Существование при 240° предела текучести как у исходного сополиэфира, так и у его смесей с А<sub>300</sub>, только в случае ПЭТФ : ГБК=40 : 60 он менее выражен и, кроме того, последний имеет более высокую вязкость по сравнению с ПЭТФ : ГБК=30 : 70 ( $\eta_{ud}=0,59$ ) при сопоставимых  $\dot{\gamma}=\text{const}$ . Существование предела текучести в ЖК-полимере обычно связывают [2, гл. 9; 16] с доменным механизмом течения и наличием в неориентированном ЖК-препарate сетки дисклинаций — линий разрыва оптической однородности среды, разделяющих ориентированные различным

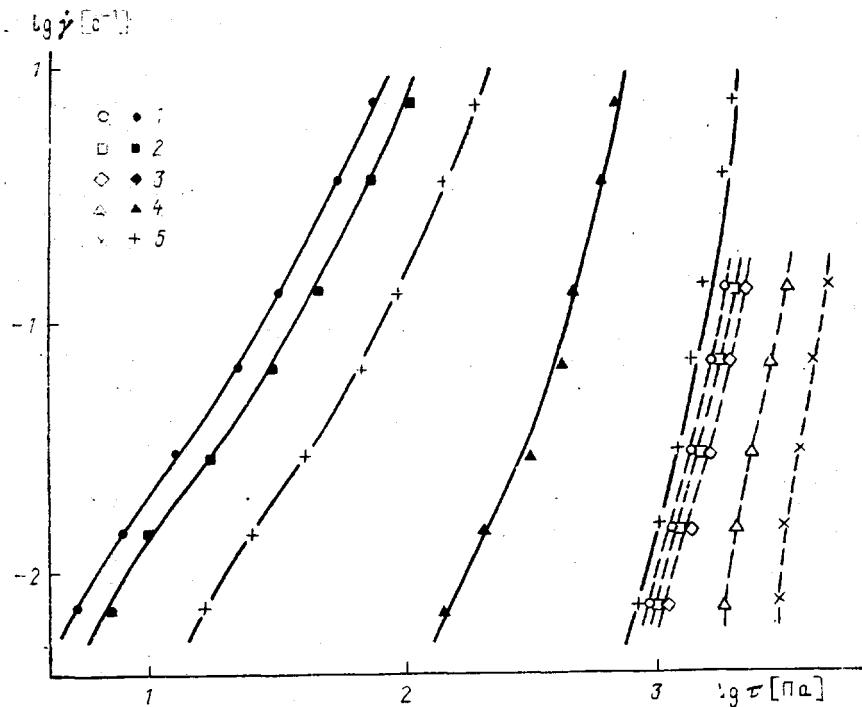


Рис. 1. Кривые течения сополиэфира ПЭТФ : ГБК = 40 : 60 и его смесей с аэросилом при 240° (штриховые линии) и 280° (сплошные). Содержание аэросила в смеси 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4) и 10% (5)

образом участки ЖК. О другой возможной причине вязкопластического поведения именно сополиэфира ПЭТФ – ГБК будет сказано ниже.

2. Зависимости  $\lg \dot{\gamma}$  ( $\lg \tau$ ) при 240° для смесей, содержащих до 10%  $A_{300}$ , изменяются практически симметрично по отношению к такой же зависимости для исходного ПЭТФ – ГБК. Это, по-видимому, свидетельствует о преобладающем влиянии структуры ЖК-среды, а незначительное повышение вязкости исследованного сополиэфира, слабо зависящее от изменения скорости сдвига, связано с чисто гидродинамическими причинами повышения диссипативной энергии в присутствии агрегатов из частиц  $A_{300}$ .

3. При 260 и 280° тенденция к достижению предела текучести наблюдается при концентрациях аэросила  $c \geq 5\%$ . При этом кривые течения ПЭТФ – ГБК и его наполненных смесей непараллельны, т. е. концентрационная зависимость вязкости композиции определяется выбранной скоростью сдвига (она более слабая при больших  $\dot{\gamma}$ ). Это указывает на изменение структурного состояния композиции при переходе от 240° к 260° и на преобладающее влияние на реологические характеристики структурной сетки наполнителя и ее разрушение при увеличении интенсивности деформирования.

Поведение ПЭТФ – ГБК при течении может быть связано с его структурным состоянием в расплаве. Для данного полимера характерно наличие блочных последовательностей. Это обстоятельство вызывает существование, как минимум, двух релаксационных переходов в области 70–190°, плавление основной части кристаллитов при 200–220° и плавление кристаллитов, обогащенных ГБК-блоками при 260° [3, 7–9]. Последнее было подтверждено с помощью измерений рентгеновской дифракции [6]: было сообщено, что слабые, но отчетливые кристаллические рентгенов-

ские рефлексы видны в волокнах, полученных при  $230^\circ$ , и отсутствовали для волокон, полученных при температуре экструзии  $280^\circ$ .

Таким образом, можно полагать, что, хотя исследованный нами ПЭТФ – ГБК размягчается выше  $190^\circ$ , в нем содержатся кристаллиты, обусловленные ГБК-последовательностями, которые плавятся при  $T > 260^\circ$ . Следовательно, сополиэфир при промежуточных температурах ( $190–260^\circ$ ) между двумя переходами является гетерогенным или двухфазным по структуре. При достаточно высокой температуре ( $>260^\circ$ ) в расплаве ПЭТФ – ГБК образуется нематическая ЖК-структура [6–9].

На основании изложенного, возвращаясь к экспериментальным данным (рис. 1), полагаем, что особенности реологического поведения ПЭТФ – ГБК обусловливаются структурными изменениями расплавов. Негомогенному состоянию материала в области  $240–260^\circ$  соответствует высокое значение энергии активации вязкого течения [13], высокое значение вязкости и слабая ее зависимость от концентрации дисперсных наполнителей и незначительное влияние скорости сдвига на характер такой зависимости. Вязкопластическое поведение сополиэфира при этих условиях усиливается наличием в расплаве структурной сетки, узлами которой являются локальные кристаллиты. Низкие значения вязкости, энергии активации течения, сильная зависимость вязкости сополиэфира от содержания активных наполнителей (сажа [13], аэросил) выше  $260^\circ$  соответствуют нематическому ЖК-состоянию.

Рассмотрим теперь данные, полученные в режиме гармонических колебаний при малой амплитуде деформации. На рис. 2 представлены зависимости модулей упругости и потерь от частоты для смесей ПЭТФ – ГБК с тальком при температурах  $240$  и  $260^\circ$ . Такие же данные получены и при  $280^\circ$ . Отметим, что зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ , полученные при указанных температурах для композиций ПЭТФ – ГБК –  $A_{300}$ , принципиально ничем не отличаются от данных для системы ПЭТФ – ГБК – Т и поэтому здесь не приводятся.

Из рис. 2 видно, что и для динамических характеристик существуют две температурные области  $<260$  и  $>260^\circ$  с различным реологическим поведением. При  $240^\circ$  модули и динамическая вязкость ( $\eta' = G''/\omega$ ) слабо зависят от концентрации выбранных наполнителей, при этом во всей области частоты и концентрации модули упругости превышают значения модулей потерь. Наклон логарифмической зависимости модуля упругости от частоты в области низких частот для исходного сополиэфира равен 0,4, однако он уменьшается с увеличением концентрации  $A_{300}$  и Т.

Можно предположить, что исходный сополиэфир и наполненные композиции на его основе находятся при  $240^\circ$  в области некоего релаксационного плато, хотя его природа может отличаться от природы плато высокоэластичности для изотропных гибкоцепных полимеров. В области  $260–280^\circ$  имеет место более сильная зависимость динамических характеристик от частоты и концентрации наполнителя, при этом разница между упругим модулем и модулем потерь уменьшается и при низких частотах  $G''$  превышает модуль упругости  $G'$ . В соответствии с работой [17] это может свидетельствовать об изменении степени анизотропии среды в смысле как вязкости, так и временем релаксации.

В области низких частот при более высоких температурах для исследованных систем показатели степени в степенных зависимостях  $G' \sim \omega^\alpha$  и  $G'' \sim \omega^\beta$  ниже, чем для традиционных полимеров. Так, для композиции ПЭТФ – ГБК + 10% Т при  $260^\circ$   $\alpha=0,86$ , а  $\beta=0,45$ . Эти значения существенно отличаются от теоретических для изотропных полимеров ( $\alpha=2$  и  $\beta=1$  [12]), но близки к теоретическим предсказаниям величины  $\alpha$  для анизотропных систем, для которых  $\alpha=\beta=1$  [18].

Была предпринята попытка представления данных по частотной за-

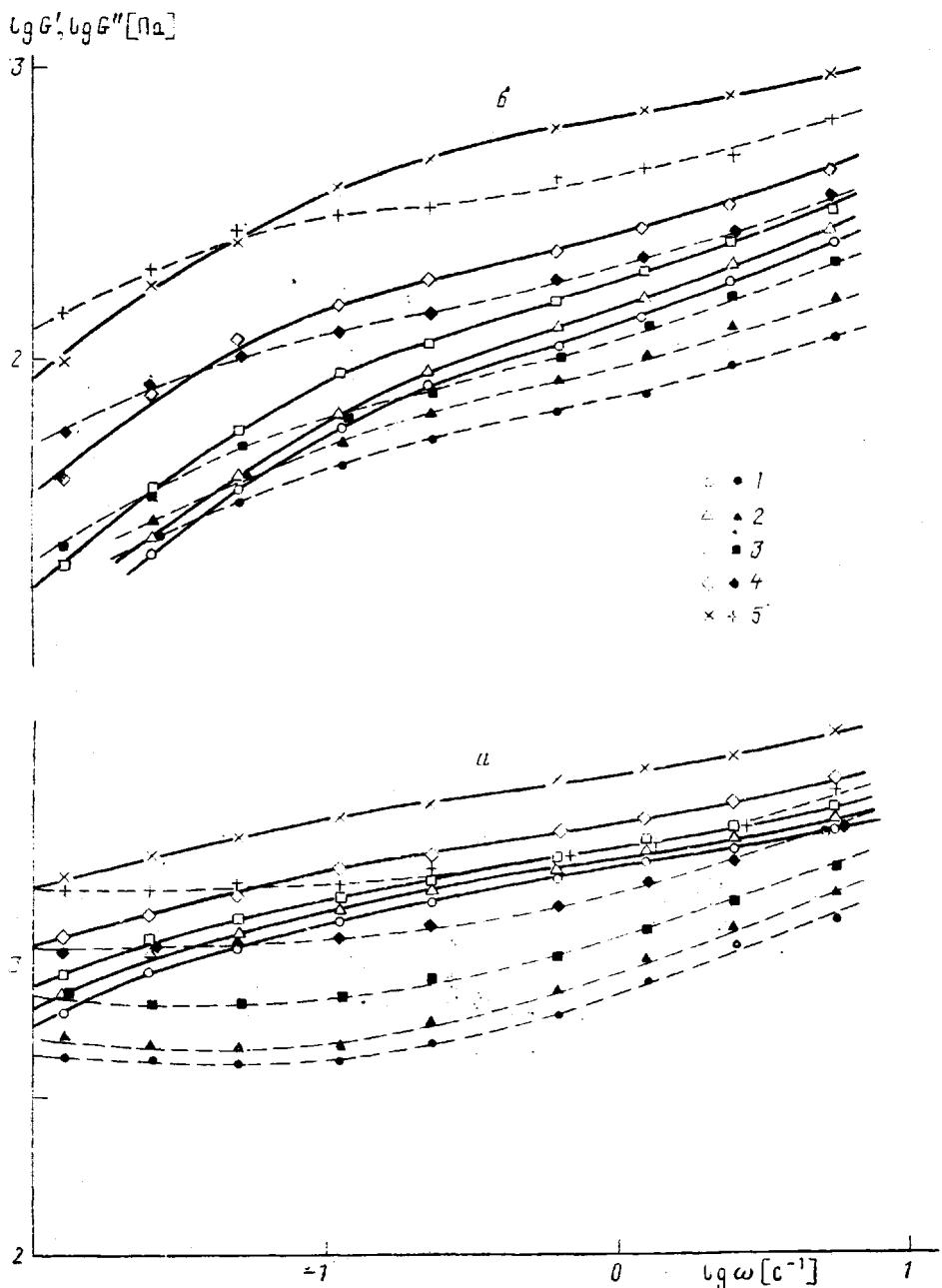


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости  $G'$  (сплошные линии) и потерь  $G''$  (штриховые) ПЭТФ-ГБК и его смесей с тальком при 240 (а) и 260° (б). Содержание талька в смеси 0 (1), 2 (2), 4 (3), 10 (4) и 20% (5).

вистомости динамических характеристик в обобщенных координатах по методу температурно-частотного приведения Вильямса — Ландела — Ферри. Было показано, что приведение справедливо для исследованных смесей только в области 260—280°. Приведение во всей исследованной температурной области не осуществляется вследствие того, что ПЭТФ — ГБК и наполненные смеси на его основе в области температур ниже и выше

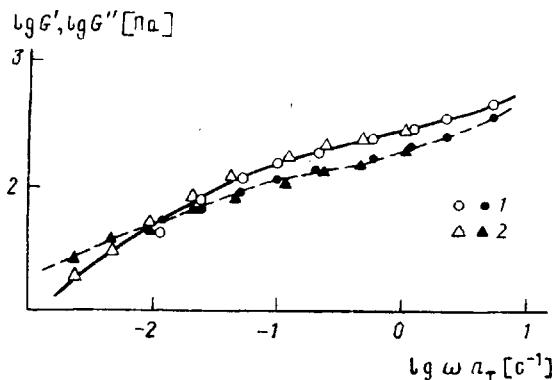


Рис. 3. Зависимости  $G'$  и  $G''$  от приведенной частоты  $\omega_{at}$  для композиции ПЭТФ-ГБК+10% Т. Температура приведения 260°,  $\lg a_T = -0,7$ .  $T=260$  (1) и 280° (2)

260° находятся в разных физических состояниях. Пример температурно-частотного приведения показан на рис. 3 для смеси ПЭТФ – ГБК+10% Т.

Ранее в работе [19] для наполненных полимеров была установлена концентрационно-временная (частотная) аналогия их механического поведения. Это следовало из возможности построения обобщенной кривой зависимости упругого модуля сдвига от частоты и концентрации наполнителя при использовании фактора сдвига, представляющего собой отношение времен релаксации при разных содержаниях наполнителя. Мы применили такой же подход для концентрационно-частотного приведения частотной зависимости упругого модуля при различных содержаниях наполнителя и температурах 240, 260 и 280°. Относящиеся сюда результаты представлены на рис. 4. Отдельно на этом рисунке показаны концентрационные зависимости концентрационного фактора приведения  $a_c$ , в качестве которого принимали отношение частот  $\omega_0$  и  $\omega_c$  для соответственно исходного и наполненного сополиэфира, взятые при  $G'=\text{const}$  (при 240°  $\omega_0=-0,64$ ,  $\lg G'=3,2$ ; при 260°  $\omega_0=-0,64$ ,  $\lg G'=1,9$ ; при 280°  $\omega_0=-0,2$ ,  $\lg G'=1,64$ ). Как видно, метод концентрационно-частотного приведения для исследованных систем хорошо выполняется при 240° во всем концентрационно-частотном диапазоне, т. е. имеет место единая концентрационно-частотная характеристика упругого модуля при использовании в качестве наполнителей активного мелкодисперсного аэросила и неактивного грубодисперсного талька. Важно отметить, что выполнение концентрационно-частотной аналогии вязкоупругого поведения для наполненных ЖК-полимеров позволяет не только исследовать влияние наполнителя на ЖК-матрицу, но и существенно расширить частотный диапазон прогнозирования вязкоупругих свойств таких композиционных материалов.

В то же время при 260 и 280° использованный метод приведения выполняется хуже при логарифме приведенной частоты  $>0,1$  и высоких концентрациях наполнителей.

При пуазейлевском течении, реализуемом на капиллярном вискозиметре МВ-2, было обнаружено снижение вязкости расплава ПЭТФ – ГБК при введении в него небольших количеств аэросила или талька. Относящиеся сюда данные для 240° представлены на рис. 5. На этом рисунке  $\lg \eta = \lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ , где  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига на стенке капилляра (без учета поправки Рабиновича). Подобные эффекты в наполненных полимерах описывались в литературе [20–22] и объяснялись образованием разрыхленного граничного слоя полимера вблизи поверхности дисперсного

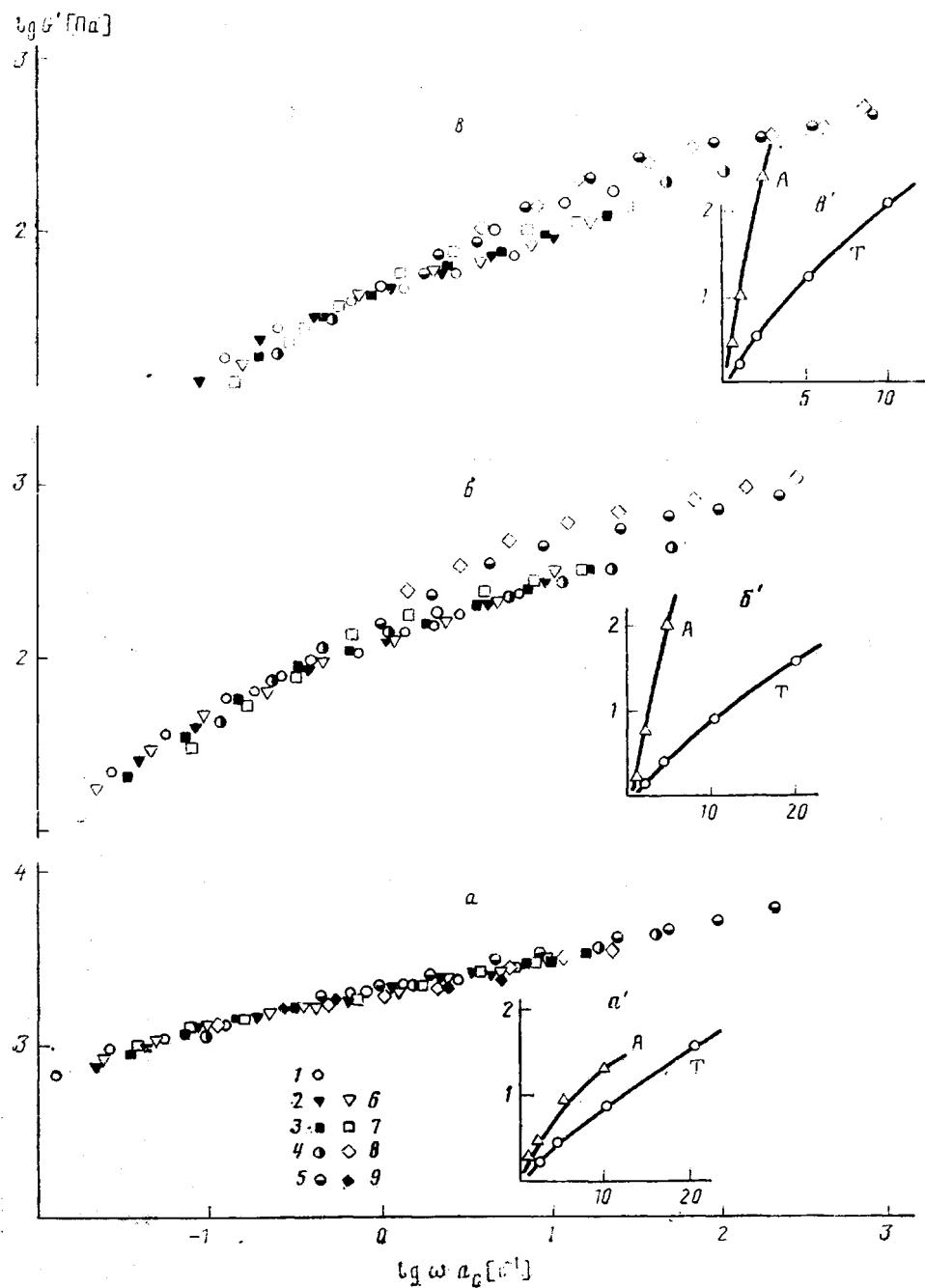


Рис. 4. Обобщенная концентрационно-частотная характеристика модуля упругости для смеси ПЭТФ-ГБК с тальком (1-5) и аэросилом (6-9) при 240 (а), 260 (б) и 280° (с). Содержание талька в смеси 0 (1), 2 (2, 6), 4 (3, 7), 10 (4, 8) и 20% (5, 9); содержание аэросила 1 (2, 6), 2 (3, 7), 5 (4, 8) и 10% (5, 9). а'-с' – зависимости  $\lg a_c - c$  ( $a_c$  – концентрационный фактор приведения)

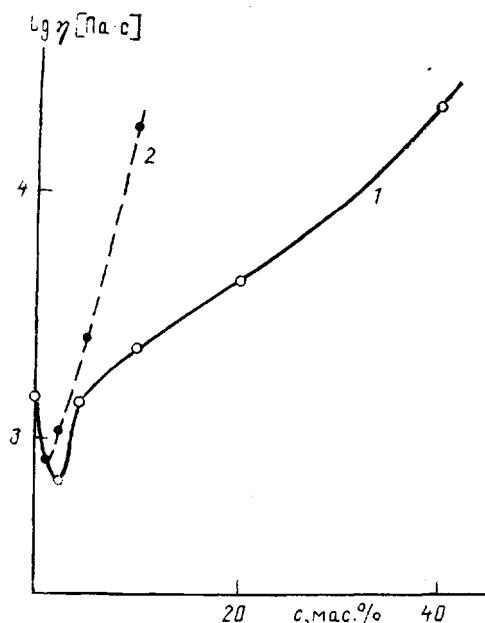


Рис. 5. Концентрационная зависимость вязкости композиций ПЭТФ-ГБК – тальк (1) и ПЭТФ-ГБК – аэросил (2) при  $\lg \tau = 3,87$  Па; 240°

наполнителя и появлением в системе в связи с этим избыточного свободного объема [20, 21], а также в случае полимеров, сохраняющих в расплавленном состоянии глобуллярную (доменную) структуру (например, ПВХ), вероятностью распределения небольших количеств дисперсного наполнителя в междоменных областях и разрыва части связей между доменами [22]. В нашем случае не исключена возможность снижения вязкости в результате облегчения ориентационных эффектов в ЖК-полимерах при наличии небольших количеств наполнителей вследствие повышенной ориентации ЖК-фазы при взаимном перемещении частиц наполнителя и растяжении поверхностных слоев. Этот эффект проявляется только в условиях капиллярного течения при наличии участка сходящегося течения, в котором возможна деформация растяжения. Для выяснения точного механизма рассмотренного эффекта необходимо проведение дополнительных исследований. Аналогичные данные получены в [23].

Вероятное увеличение ориентации ЖК-сополиэфира в присутствии малых количеств наполнителя при капиллярном течении приводит к улучшению некоторых физико-механических характеристик экструдатов. На рис. 6 представлены зависимости предела прочности  $\sigma$ , разрывного удлинения  $\epsilon$  и модуля упругости  $E$  экструдатов смесей ПЭТФ – ГБК – А<sub>300</sub> и ПЭТФ – ГБК – Т, полученных при 240°, от концентрации наполнителя. Величины  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и  $E$  пронормированы по прочности  $\sigma_0$ , удлинению  $\epsilon_0$  и  $E_0$  ненаполненного ПЭТФ – ГБК. Прочность сополиэфира при введении в него до 1% А<sub>300</sub> и до 4% Т практически не меняется, при дальнейшем увеличении содержания наполнителя она монотонно убывает. Последнее характерно и для наполненных дисперсным наполнителем изотропных кристаллизующихся термопластов [24]. Что касается разрывной деформации, то полученные данные свидетельствуют о том, что она остается постоянной для композиций с содержанием талька до 10% и значительно уменьшается в случае небольшого содержания аэросила в смеси. Такая деформация для композиций с более высоким содержанием наполнителей снижается.

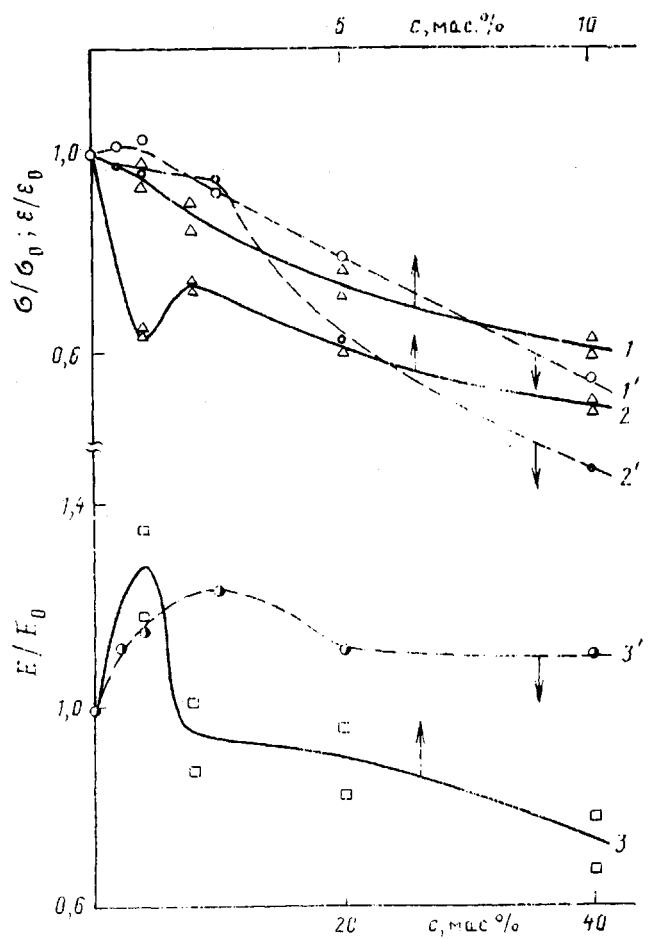


Рис. 6. Концентрационная зависимость физико-механических характеристик для сополиэфира ПЭТГ-ГБК, наполненного аэросилом (сплошные линии) и тальком (штриховые): 1, 1' –  $\sigma/\sigma_0$ ; 2, 2' –  $\varepsilon/\varepsilon_0$ ; 3, 3' –  $E/E_0$

Особый интерес представляет концентрационная зависимость модуля упругости. В области малых содержаний аэросила, там, где происходит еще незначительное изменение прочности и наблюдается снижение вязкости композиции, модуль наполненной смеси возрастает, претерпевая с составом экстремальное изменение. То же имеет место и для смеси сополиэфир – тальк, однако максимум модуля упругости смещается в сторону большей концентрации наполнителя по сравнению с концентрацией для минимума вязкости. Аналогичное концентрационное изменение модуля наблюдали ранее и для смеси сополиэфира с сажей [13]. Важно отметить, что концентрационное положение максимума модуля упругости наполненного ЖК-полимера определяется в первую очередь удельной поверхностью (дисперсностью) частиц наполнителя; оно смещается в область больших концентраций при уменьшении удельной поверхности.

Полученные данные позволяют сделать некоторые общие заключения о влиянии наполнителей на свойства ЖК-полимеров. Хотя изменения их свойств могут быть описаны с точки зрения общепринятых представлений [10–12] особенности изменения реологических и механических характеристик наполненных ЖК-полимеров в широком диапазоне температур можно объяснить немонотонными изменениями структуры и степени

упорядоченности с температурой самих ЖК-полимеров. Можно полагать, что при изменении температуры наполнитель влияет на процессы структурной перестройки ЖК-матрицы, ответственные за вязкоупругие свойства. Очевидно, именно эти эффекты, а не собственное структурообразование частиц наполнителя в полимерной матрице определяют реологические и механические свойства наполненных ЖК-полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. 240 с.
2. Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. Гл. 9, 10. С. 331.
3. Blizzard K. G., Baird D. G. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.
4. Weiss R. A., Huh W., Nicolais L. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 684.
5. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
6. Wissbrun K. F. // Brit. Polymer J. 1980. V. 12. № 4. P. 163.
7. Jackson W. J., Kuhfuss H. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. N 8. P. 2043.
8. Sugigama H., Lewis D. N., White J. L., Fellers J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 6. P. 2329.
9. Viney C., Windle A. H. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. № 9. P. 2661.
10. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 310 с.
11. Lipatov Yu. S. Physical Chemistry of Filled Polymers. L., 1979. 300 p.
12. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. Rheology of Polymers. M., 1980.
13. Шумский В. Ф., Древаль Б. Е., Гетманчук И. П., Парсамян И. Л., Липатов Ю. С., Куличихин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 739.
14. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
15. Конюх И. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А. // Пласт. массы. 1963. № 10. С. 45.
16. Куличихин В. Г., Билибин А. Ю., Антипов Е. М., Забугина М. П., Хохлов П. И., Плотникова Е. П., Скороходов С. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
17. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. // Proc. 3rd Europ. Rheology Conf. Edinburgh, 1990. P. 492.
18. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.
19. Lipatov Yu. S., Babich V. F., Rosovizky V. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1974. V. 18. № 5. P. 1213.
20. Прокопенко В. В., Петкевич О. К., Малинский Ю. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 2. С. 389.
21. Прокопенко В. В., Тигова О. К., Фесик Н. С., Малинский Ю. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 95.
22. Гузеев В. В., Рафиков М. Н., Малинский Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 804.
23. Nuel L., Denn M. M. // Rheol. Acta. 1991. V. 30. № 1. P. 65.
24. Древаль Б. Е., Цидвинцева М. Н., Кербер М. Л., Борисенкова Е. К., Кечекьян А. С., Красникова Н. П. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 505.

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

Поступила в редакцию  
17.04.91

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР, Киев

V. F. Shumskii, I. P. Getmanchuk, I. L. Parsamyan,  
Yu. S. Lipatov, V. G. Kulichikhin

RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES  
OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTER  
IN THE PRESENCE OF FILLERS  
OF VARIOUS NATURE

S u m m a r y

Rheological and physico-mechanical properties of LC copolyester on the base of PETP and *p*-hydroxybenzoic acid containing aerosil and talc have been studied. Features of the rheological behavior of LC copolyester are related with structural changes of melts. Nonhomogeneous state of the material in the 240–260° range is characterized by the high value of the flow activation energy, by the high value of viscosity, its weak dependence on the concentration of disperse fillers and the nonessential effect of the shear rate on the character of this dependence. Viscoplastic behavior (existence of the yield stress) of copolyester in these conditions is reinforced by the presence in the melt of the structural network with local crystallites in the lattice sites. The low values of viscosity, flow activation energy, the strong dependence of viscosity on the content of active small-disperse fillers above 260° correspond to the nematic LC state. The applicability of the concentration-frequency reduction method for systems under study is shown for all the concentration-frequency range. An increase of the orientation of LC copolyester in the presence of small amounts of a filler in the course of capillary flow is assumed resulting in decrease of viscosity of the system and increase of the modulus of elasticity of the composition.