

УДК 541.64:536.7:539.3

© 1992 г. В. Г. Куличихин, С. Ж. Габриелян,
Е. К. Борисенкова, М. Л. Кербер, Ф. Н. Хайретдинов,
И. Л. Парсамян, И. А. Литвинов

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ КОМПОНЕНТОВ
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ,
МОРФОЛОГИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТОВ**

Для смесей поли-4-метилпентена-1 и ЖК-полиэфира проанализировали влияние фазовых состояний компонентов на реологические свойства расплавов смесей, морфологию и механические свойства композиционных экструдатов. Наиболее интересным температурным интервалом формования, обеспечивающим равномерное распределение фибриллярной дисперской фазы в матрице, является интервал 270—276°, который отвечает переходной зоне из гетерофазного в гомогенное нематическое состояние для полиэфира и из кондис-кристаллического в изотропное состояние для поли-4-метилпентена-1. При этих температурах экструзии существенно улучшаются прочностные свойства экструдатов, несмотря на то что вязкость компонентов различается в ~ 5 раз. Максимум прочности при 90%-ном содержании полиэфира объясняется повышением молекулярной ориентации ЖК-фазы в присутствии небольших количеств «полиолефинового наполнителя».

Использование термотропных ЖК-полимеров для модификации свойств промышленных термопластов представляется перспективным путем их практического использования. До сих пор основное внимание при подборе компонентов пар обращали на два момента: соотношение их вязкостей и возможности реализации определенного уровня межфазного взаимодействия (адгезии). Между тем существует еще один важный фактор, а именно роль фазовых состояний компонентов в процессах смешения, деформирования капель дисперской фазы, течения и, наконец, в проявлении усиливающего эффекта в готовых изделиях. Как правило, модифицируемый термопласт в расплаве пребывает в изотропном состоянии, и в этом случае декларируемая выше проблема снимается. Однако если это полимер, способный сохранять упорядоченность определенного вида в текучем состоянии, то важно знать, как эта упорядоченность влияет (и влияет ли) на комплекс структурно-реологических свойств смесей.

По-видимому, первым примером исследований такого рода может служить работа [1], в которой изучена смесь двух ЖК-полимеров, содержащих идентичные мезогенные блоки — алкиленароматического, образующего в расплавах смектоподобные структуры, и полностью ароматического, для которого характерна нематическая структура. В области несовместимости компонентов (> 10% каждого из них) возможно взаимное влияние элементов течения различных полимеров, приводящее при 10%-ном содержании ал-

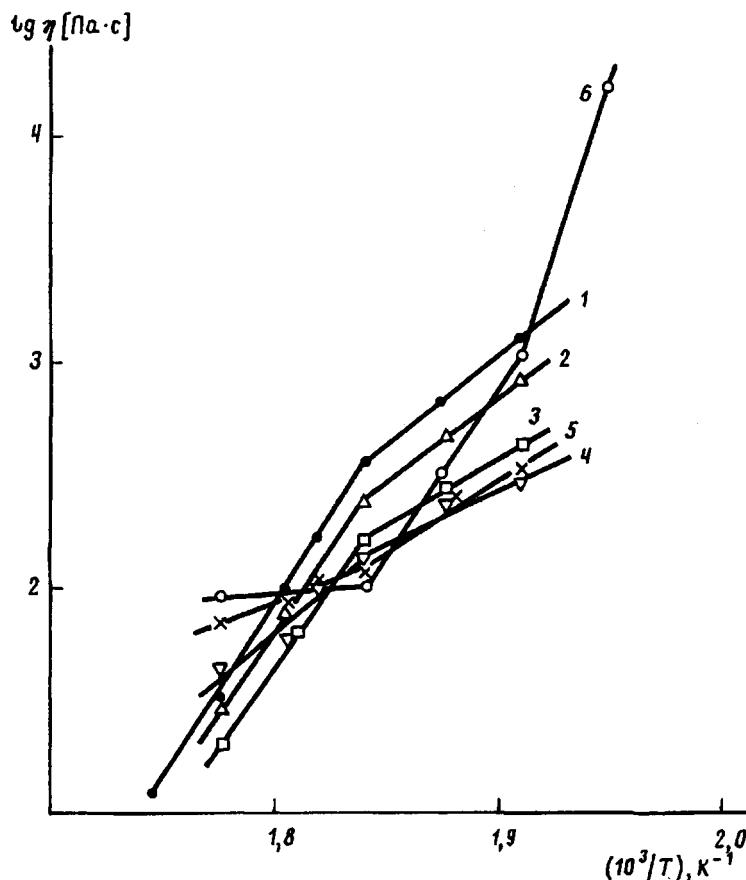


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости ПМП (1), ПЭФ (6) и смесей, содержащих 10 (2), 50 (3), 70 (4) и 90 мас.% ПЭФ (5)

киленароматического полимера к резкому падению вязкости смеси, а при 10%-ном содержании полностью ароматического — к ее некоторому повышению. Аналогичный характер изменения и физико-механических показателей твердых экструдатов позволил связать ориентационные процессы при течении с морфологией экструдатов и их деформационными характеристиками.

В настоящей работе исследована другая пара с иным принципом выбора компонентов. Один из полимеров представлял собой типичный полностью ароматический ЖК-термопласт «Ультракс КР-4002», состоящий из звеньев диоксидифенила, терефталевой и изофталевой кислот (1 : 0,5 : 0,5), второй — типичный полиолефин — поли-4-метилпентен-1 (ПМП), способный в определенном температурном интервале существовать в кондис-кристаллическом состоянии. Особенностью этого состояния является отсутствие дальнего позиционного порядка во всех трех измерениях при сохранении ориентации и определенной конформационной упорядоченности цепей [2]. Расплавам полностью ароматического полиэфира присущ только дальний ориентационный порядок.

Образец ЖК-полиэфира (ПЭФ) был представлен для исследований фирмой «BASF» (Германия). Он проявлял следующие температуры переходов: главный релаксационный — при 120°, фазовый — при 220°. Выше этой температуры полимер существует в ЖК-состоянии;

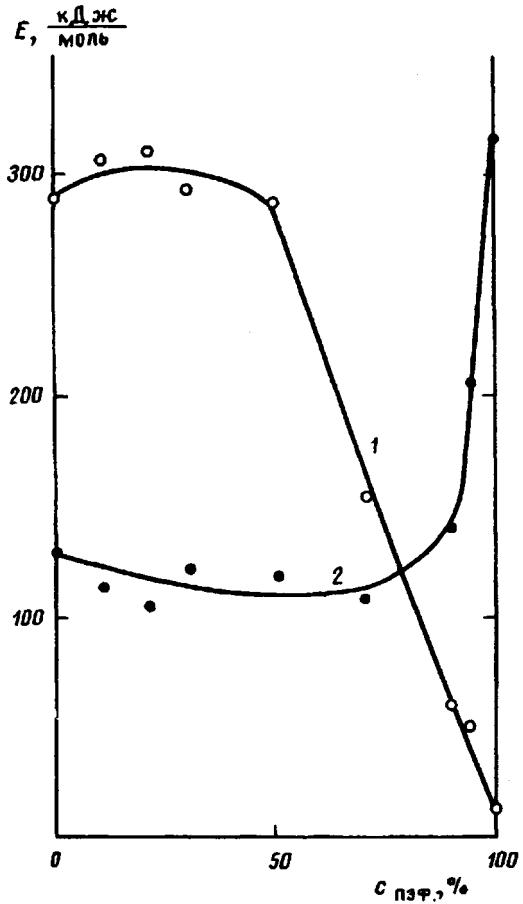


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии активации течения смесей для высокотемпературной (1) и низкотемпературной областей (2)

температура изогропизации превышает 400°. ПМП волоконной марки RT-18 (Япония) находится в мезофазном состоянии до температуры 270°.

Смешение компонентов проводили тремя различными способами: многократным (3—4 раза) продавливанием предварительно смешанной в порошках композиции через капилляр вискозиметра MB-2; то же с использованием оригинального роторно-плунжерного смесителя объемом 2—4 см³ и на смесителе Брабендерса до стабилизации показаний крутящего момента. Во всех случаях получали близкие значения вязкости смесей.

Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре MB-2 [3] при диаметре капилляра 1,16 мм, его длине 8,8 мм и температурах 240—300°. Угол входа в капилляр 180°. Диапазон реализуемых напряжений сдвига τ составлял 10³—10⁵ Па. Полученные композиционные экструдаты использовали для механических измерений (разрывная машина «Инстрон 1122», скорость движения подвижной траверсы 10 мм/мин).

Морфологию экструдатов исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп «Tesla BS-301» (ЧСФР)).

Реологические свойства. Кривые течения исходных полимеров существенно различаются по форме. Для расплавов ПМП при 240—250° характерно нарастание аномалии вязкости по мере повышения напряжения сдвига. При $T = 260$ —300° зависимости $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ типичны для расплавов термопластов с небольшим и постоянным в интервале напряжений сдвига $\lg \tau$

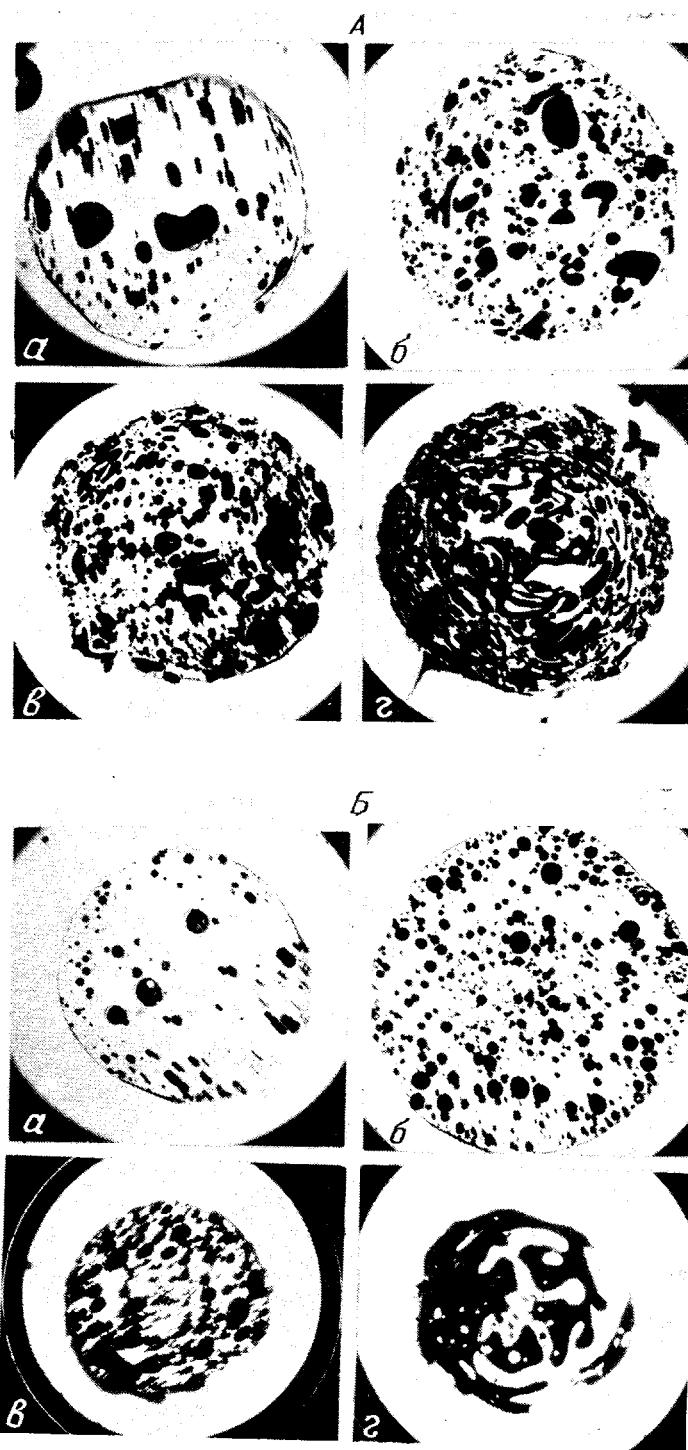


Рис. 3 А, Б

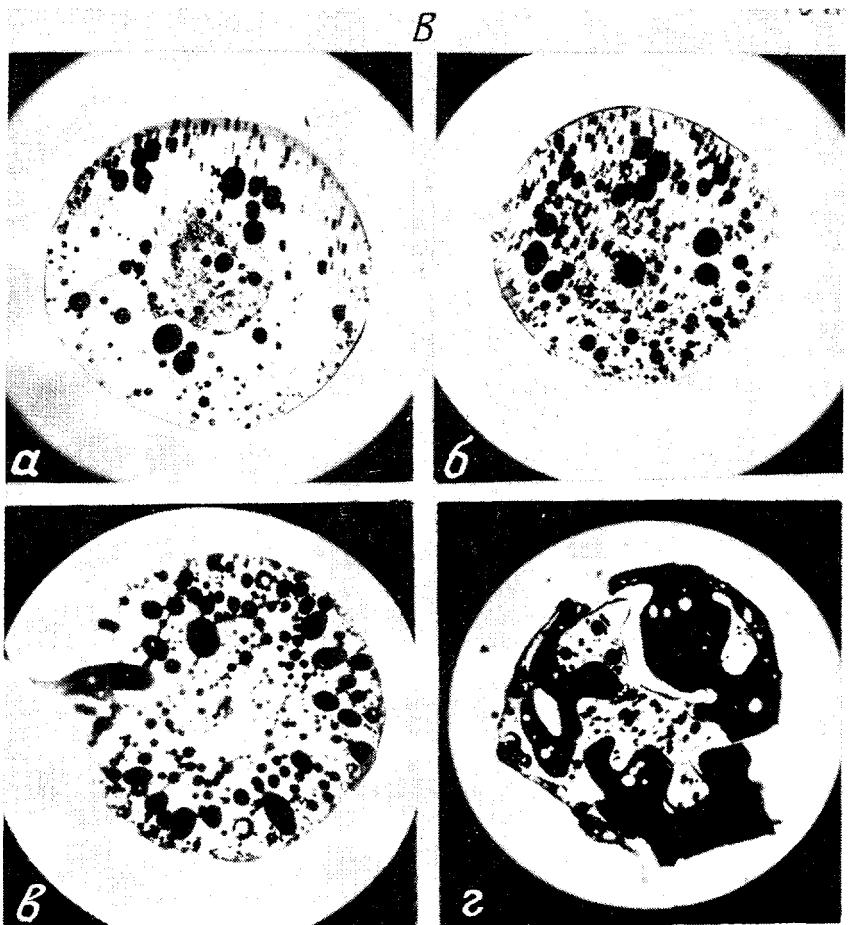


Рис. 3. Оптические микрофотографии поперечных срезов смесевых экструдатов, полученных при 250 (A), 270 (B) и 276° (B). Содержание ПЭФ 10 (a), 30 (b), 50 (в) и 70% (c). $\times 35-50$

3,0—4,5 отклонением от ньютоновского режима течения. Значение показателя степени в степенном законе течения достигает 1,5.

Для расплавов ЖК-полиэфира аномалия вязкости более существенна, причем в интервале температур 240—260° отчетливо наблюдается тенденция к вязкопластическому поведению при низких напряжениях. При температурах $> 270^\circ$ зависимости $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ становятся практически линейными с тангенсом угла наклона, близким к 1,1—1,2.

Для расплавов смесей местоположение кривых течения зависит от выбранной температуры. Поэтому прежде чем анализировать концентрационные зависимости вязкости, рассмотрим ее зависимость от температуры. На рис. 1 в аррениусовых масштабах представлены соответствующие кривые для исходных полимеров и их смесей. Для ПМП характерно существование двух участков с разными энергиями активации течения E : 120 кДж/моль при $T < 270^\circ$ и ~ 300 кДж/моль при $T > 270^\circ$. Как правило, такое изменение активационных характеристик течения связывают [4] с переходом мезофазной структуры к изотропному расплаву. Для ЖК-полиэфира отчетливо выявляются три участка зависимости $\lg \eta - 1/T$ с разными наклонами.

В случае алкиленароматических ЖК-полимеров обычно считают [5, 6], что в низкотемпературной области существует смектическая структура, которая при повышении температуры трансформируется в нематическую с

низкими значениями E . Для полностью ароматических полиэфиров такой подход вряд ли приемлем, ибо трудно ожидать трансляционную упорядоченность в направлении вдоль длинных осей макромолекулы для подобных ароматических мономерных звеньев. Поэтому для таких полимеров предпочтительнее выглядит гипотеза о сохранении в низкотемпературной области позиционной упорядоченности по типу кондис-мезофазных структур [7], т. е. слоевое строение в сечениях, перпендикулярных длинным осям макромолекул, так что они целиком оказываются расположеными в пределах отдельных слоев [8].

Для целей настоящей работы достаточно выделить две температурные области: до 270° — гетерогенное ЖК-состояние, имея в виду, что в нематической матрице могут сохраняться более упорядоченные структуры, и выше 270° — гомогенное нематическое состояние. Форма температурных зависимостей вязкости для смесей определяется тем, какой из компонентов является матрицей. Введение в ПМП до 50% ЖК-полиэфира, приводя к снижению абсолютных значений вязкости, не изменяет общей формы зависимости, т. е. ответственным за реологическое поведение смесей остается ПМП. При содержании ЖК-полимера 70 и 90% форма температурной зависимости вязкости становится похожей на характерную для ЖК-полиэфира. В этих условиях матрицей является ЖК-полимер, а дисперсной фазой — ПМП. Таким образом, по форме зависимостей $\lg \eta = 1/T$ можно ориентировочно определять область инверсии фаз, которую более строго оценим ниже.

Аналогичную оценку можно сделать по зависимости энергии активации течения от состава для двух температурных областей (ниже и выше 270°) (рис. 2). В данном случае удается обнаружить и различие концентраций, отвечающих изменению механизма течения в результате присутствия второй фазы. Так, в высокотемпературной области заметное изменение энергии активации начинается с концентрации ЖК-полимера $\sim 50\%$, в то время как в низкотемпературной ПМП определяет реологическое поведение смесей до $c_{\text{ПЭФ}} \sim 70\text{--}80\%$.

Существует мнение, что наиболее удобными для смешения в плане образования совершенной фибрillярной морфологии дисперсной фазы являются полимеры с близкими величинами вязкости расплава [9]. В работе [10] это положение было уточнено в том плане, что предложен интервал соотношения вязкостей исходных полимеров, обеспечивающий передачу напряжений от матрицы к каплям дисперсной фазы и их деформирование в практически непрерывные нити. Этот интервал составляет $\sim 0,2\text{--}5,0$. С таких позиций для исследованной пары наиболее интересными являются температуры 250 и 280° и их окрестности, где вязкости ПМП и ПЭФ практически равны. Кроме того, вся область температур между 250 и 280° (рис. 1) попадает в интервал, благоприятный для волокнообразования дисперсной фазы. Но не забудем, что до температуры 270° мы имеем дело с мезофазным ПМП и гетерофазным ЖК-полиэфиром, а выше ее — с изотропным ПМП и нематическим ПЭФ.

Что же показывает предварительный анализ морфологий смесевых экструдатов? На рис. 3 приведены оптические микрофотографии поперечных срезов экструдатов при 250 , 270 и 276° . Оказывается, что «фазовая» причина играет более существенную роль, чем «вязкостная». Наилучшее распределение волокон дисперсной фазы наблюдается при 270° , где имеет место максимальная разница вязкостей компонентов, но одновременно они находятся в предпереходной области: ПМП — в изотропное состояние, ПЭФ — в нематическое. Прежде всего это относится к содержанию ПЭФ 10—50%, наиболее интересному с позиций модификации ПМП. В то же время при 70%-ном содержании ПЭФ наиболее предпочтительней температурой является 250° , при которой отчетливо проявляется регулярная слоевая струк-

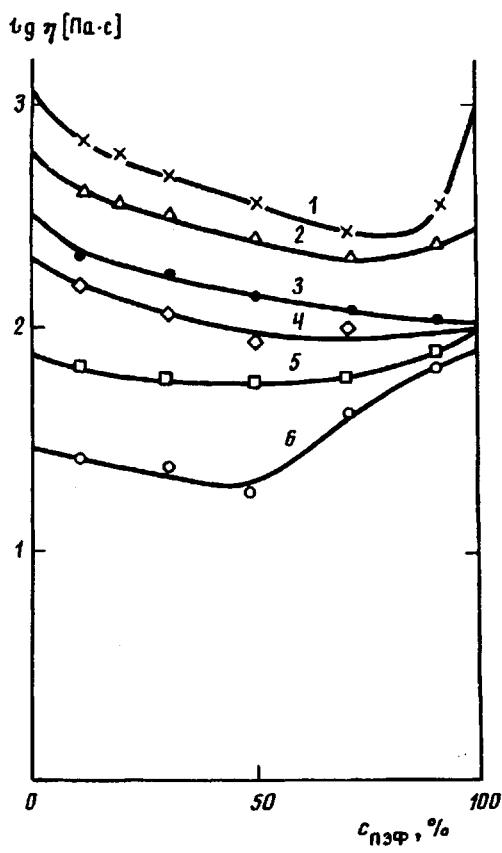


Рис. 4. Концентрационные зависимости вязкости при температурах 250 (1), 260 (2), 270 (3), 276 (4), 280 (5) и 290° (6) и напряжении сдвига $\lg \tau = 4,1$

тура, в то время как при более высоких температурах наблюдается иная морфология с явно выраженным признаками инверсии фаз. Возможно, именно по этой причине энергия активации течения ПМП в низкотемпературной области до $c_{\text{ПЭФ}} \sim 70\%$ остается неизменной, тогда как в высокотемпературной области фаза ПЭФ оказывает влияние на процесс течения уже при 50%-ном содержании (пока мы не обсуждаем возможность миграции фазы ПЭФ на поверхность смесевого экструдата).

Морфология потока во многом предопределяет вид концентрационных зависимостей вязкости, которые для разных температур приведены на рис. 4. Эти зависимости можно разделить на три вида: при $T = 250-260^\circ$ вязкости практически всех смесей ниже вязкости исходных компонентов с минимумом при 70%-ном содержании ПЭФ; при $T = 270-276^\circ$ происходит монотонное понижение вязкости смесей по мере увеличения содержания ПЭФ (слабый минимум при 50% отмечен лишь для 276°), и обратный ход зависимостей с минимумом при 50% зарегистрирован при 280 и 290°, вследствие того что вязкость ПЭФ становится выше вязкости ПМП.

Учитывая, что повышение вязкости начинается при инверсии фаз, можно считать приводимые концентрационные зависимости соответствующими ранее высказанной гипотезе о наступлении инверсии фаз в низкотемпературной области при $\sim 70\%$ -ном содержании ПЭФ, а в высокотемпературной при содержании ПЭФ $\sim 50\%$. Понижение вязкости до этих концентраций может быть следствием накопления в сечении потока жидких волокон ПЭФ (вязкость ЖК-полимеров анизотропна и может зависеть от масштабного фактора,

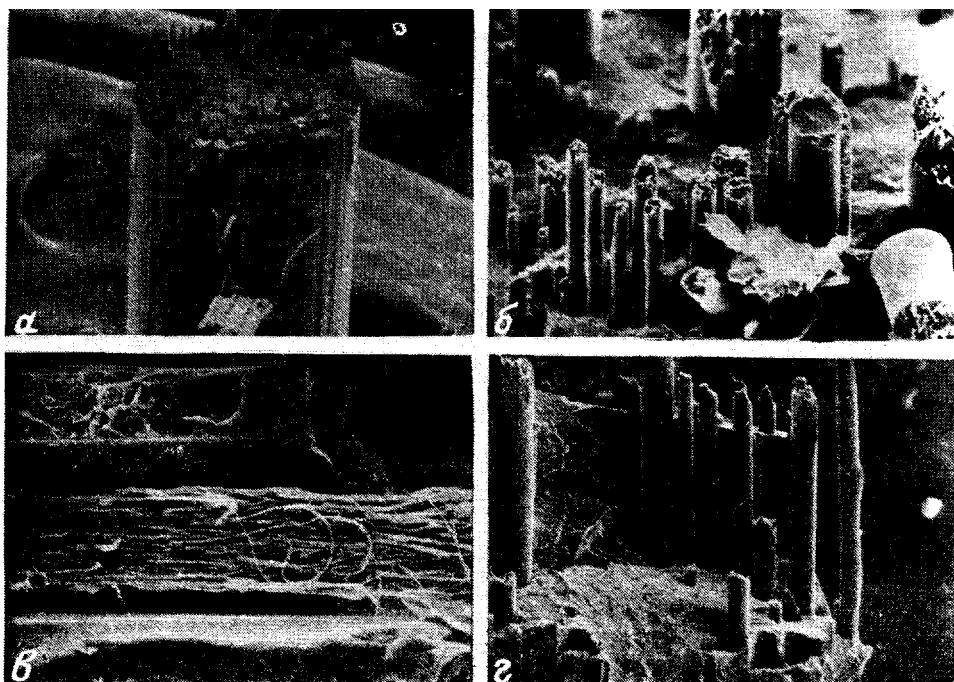


Рис. 5. Электронно-микроскопические картины смесевых экструдатов, содержащих 30% ПЭФ и полученных при 270 (α – β) и 260° (γ). $\alpha - \times 47$, $\beta - \times 350$, $\gamma - \times 1410$, $\delta - \times 300$

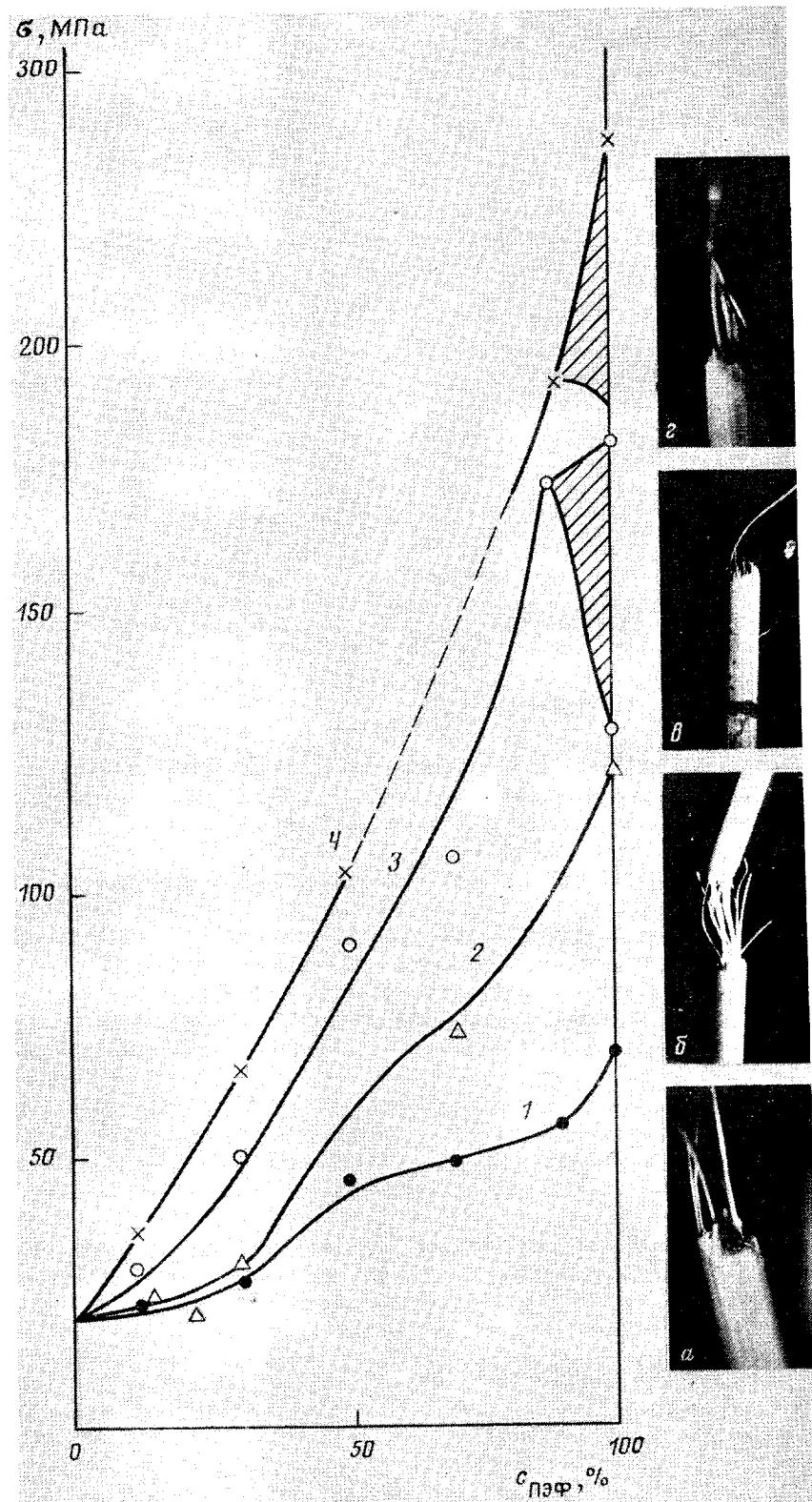
т. е. в тонких струйках она должна быть ниже, чем в блоке [11] и его миграции на поверхность экструдата с образованием своеобразного смазочного слоя [12]). С этих позиций наибольший интерес представляют температуры 270 и 276°.

Морфология экструдатов. Электронно-микроскопические снимки экструдатов представлены на рис. 5. Общий вид морфологии смесевого экструдата, содержащего 30% ПЭФ и полученного при 270°, показан на рис. 5, α . В соответствии с рассмотренными ранее оптическими микрофотографиями для данных условий наблюдается совершенная фибриллярная морфология смеси, причем ПЭФ-фаза образует практически бесконечные нити в матрице ПМП. Можно отметить следующие особенности морфологии данных композитов.

Во-первых, почти нет указаний на наличие сколь-нибудь заметной адгезии между компонентами; ПЭФ-волокна имеют гладкую поверхность, как и их реплики в ПМП-матрице. Этого следовало ожидать, имея в виду столь разное химическое строение полимеров исследуемой пары. Поэтому для нее плотный межфазный контакт существует только за счет сил трения, возникающих вследствие «обжима» ПЭФ-волокон полиолефиновой матрицей при охлаждении расплава смеси в результате разных значений коэффициентов термического расширения компонентов (для ЖК-полимеров эта величина всегда ниже).

Во-вторых, только при температурах выше 270° волокна ПЭФ в матрице ПМП оказываются фибрillизованными (рис. 5, α). Понижение температуры формования всего на 10° приводит к образованию монолитных волокон ПЭФ (рис. 5, γ) без явных признаков внутренней фибрillизации. По-видимому, этот эффект является следствием перехода ПЭФ в истинно нематическое состояние, которое способствует легкой ориентации последнего при деформировании.

В-третьих, при 270° в некоторых случаях зарегистрировано образование



так называемой гибридной морфологии, когда внутри ПЭФ-волокна располагается стержень из ПМП (рис. 5, б). Вопрос о миграции ПЭФ на поверхность экструдатов остается открытым, ибо явных указаний на образование монолитной оболочки нет, хотя поверхностный слой обогащен волокнами ПЭФ (рис. 5, а).

Физико-механические характеристики экструдатов. Зависимость прочности экструдатов от содержания ПЭФ приведена на рис. 6. Из этих данных явно прослеживается влияние температуры формования на механические свойства композитов. С повышением температуры экструзии сопротивление деформированию растет, причем за счет повышения ориентирующей способности только ЖК-фазы. Прочность ПМП практически не зависит от температуры, хотя его начальный модуль упругости также имеет тенденцию к увеличению по мере повышения температуры от 250 до 270°. Именно в этих эффектах проявляется основная роль фазовых состояний исходных компонентов. В принципе соблюдается общая закономерность: чем равномернее армирующая фаза, тем заметнее масштаб усиления. Особенно заметен эффект фибрillизации на поверхностях разрушения экструдатов (см. оптические снимки на рис. 6). Процесс разрушения композитов проходит в несколько стадий. Первой является потеря контакта между матрицей и армирующими волокнами. Затем происходит деформация и разрушение матрицы, в то время как армирующие волокна могут сохраняться (особенно хорошо это видно на рис. 5, б). При дальнейшем растяжении разрушаются и армирующие волокна. В ряде случаев различные стадии процесса разрушения отражаются на форме зависимостей растягивающее напряжение — деформация.

То, что ПМП можно упрочнить в 2—2,5 раза при введении 20—30% ПЭФ, сомнения не вызывает. Но наиболее интересной представляется область 90—100%-ного содержания ЖК-полиэфира при 270—276°. К сожалению, здесь трудно получить на экструдатах однозначные результаты. В процессе получения экструдата струйка может неконтролируемо растягиваться за счет сил тяжести, что, естественно, приводит к разной молекулярной ориентации и разной прочности. По этой причине участок кривой $\sigma - c_{\text{ПЭФ}}$ в указанной области концентраций проведен условно для нижнего и верхнего пределов разброса данных для чистого ПЭФ, характеризуемых диаметрами экструдатов. Если при 270° для ПМП и всех смесей диаметры составляют 0,9—1,1 мм, то для ПЭФ они варьируются от 0,73 (максимальная прочность) до 0,95 мм (минимальная прочность). Для первой величины зависимость $\sigma - c_{\text{ПЭФ}}$ монотонна, для второй — экстремальная с максимумом при 90%-ном содержании ПЭФ. Для уточнения этого участка необходимы дополнительные измерения на других материалах, например на литьевых пластинах. В принципе, влияние небольших примесей (наполнителя) на увеличение молекулярной ориентации ЖК-фазы не исключено [13].

В целом можно утверждать, что фазовое состояние компонентов оказывает значительное влияние на реологию и морфологию расплава смеси, что в свою очередь влияет на механические характеристики композитов. Поэтому фазовое состояние исходных полимеров наряду с соотношением их вязкостей и физико-химическим сродством должно учитываться как при подборе компонентов пар, так и при анализе особенностей их поведения при переработке и эксплуатации.

Рис. 6. Концентрационные зависимости прочности смесевых экструдатов, полученных при 250 (1), 260 (2), 270 (3) и 276° (4). На фотографиях показаны поверхности разрушения экструдатов, содержащих 30% ПЭФ, при 250 (а), 260 (б), 270 (в) и 276° (г). $\times 5-10$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Забугина М. П., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Билибин А. Ю., Куличихин В. Г.//Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 765.
2. Kuzmin N. N., Matukhina E. V., Makarova N. N., Polycarpov B. M., Antipov E. M.//Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 44. P. 155.
3. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1961. № 6. С. 417.
4. Матросович М. Н., Костров Ю. А., Кравченко В. Г., Куличихин В. Г., Браверман Л. П. //Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 357.
5. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Скороходов С. С.//Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 305.
6. 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.
7. Куличихин В. Г., Полушкин Е. Ю., Парсамян И. Л., Литвинов И. А., Хохлов П. И., Раскина А. Б., Волохина А. В., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1164.
8. Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2385.
9. Dreval V. E., Vinogradov G. V., Plotnikova E., Zabugina M., Krasnikova N. P., Kotova E., Peltzbauder Z.//Rheol. Acta. 1983. V. 22. № 1. P. 102.
10. Борисенкова Е. К., Куличихин В. Г., Платэ Н. А.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 1. С. 193.
11. Куличихин В. Г. //Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. Гл. 9. М., 1988. С. 331.
12. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
13. 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.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской
академии наук, Москва

Поступила в редакцию
27.02.92

V. G. Kulichikhin, S. Zh. Gabrielyan, Ye. K. Borisenkova,
M. L. Kerber, F. N. Khairetdinov, I. L. Parsamyan,
I. A. Litvinov

INFLUENCE OF PHASE STATES OF COMPONENTS ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BLENDS MELTS, MORPHOLOGY AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITES

S u m m a r y

Influence of phase states of components on rheological properties of blends melts, morphology and mechanical properties of compositional extrudates has been analysed for blends of poly-4-methylpentene-1 and LC polyester. The most interesting temperature range of formation providing the uniform distribution of the fibrillar dispersed phase in a matrix is the 270-276° range corresponding to the transitional zone from heterophase into the homogeneous nematic state for polyester and from the condens-crystalline into the isotropic state for poly-4-methylpentene-1. At these temperatures the strength properties of extrudates are essentially improved in spite of the ~5-fold difference in viscosities of components. The maximal strength observed for the 90% content of polyester can be explained by an molecular orientation of LC phase in the presence of small amounts of «polyolefine filler».