

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. А. В. Семаков, В. Г. Куличихин, Г. Я. Кантор,
О. Н. Тетерина

ПРОЦЕССЫ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
РЕЛАКСАЦИИ В САЖЕНАПОЛНЕННОМ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОПОЛИЭФИРЕ

Исследованы вязкоупругие, диэлектрические, электропроводящие свойства ЖК-сополиэфира ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты в присутствии наполнителя — техуглерода ПМ-100. Особенности механической релаксации в твердом агрегатном состоянии композиции обусловлены влиянием наполнителя на молекулярную подвижность в области основного релаксационного процесса и на структуру надмолекулярных образований полимера. Наполнитель практически не влияет на спектр времен механической релаксации и смещает в сторону уменьшения времена диэлектрической релаксации. Процессы структурообразования наполнителя непосредственно не влияют на вязкоупругие свойства композиций, но являются определяющими для их электропроводности и электроемкости.

Одним из распространенных способов изменения физических свойств полимеров является введение в них различного рода добавок. Особый интерес к такого рода модификации вызывает новый перспективный класс конструкционных материалов — термотропные ЖК-полимеры, структурная организация которых определяет уникальный комплекс их свойств [1—3]. Известно, что в случае модификации эластомеров и термопластов дисперсными наполнителями последние в ряде случаев могут оказывать существенное влияние на структуру полимера [4, 5]. Можно ожидать, что такие же эффекты будут иметь место в случае ЖК-полимеров, обладающих лабильной структурой. Таким образом, расширение круга исследований, направленных на изучение особенностей влияния наполнителей на свойства ЖК-полимеров, позволит выявить новые эффективные способы регулирования их свойств.

В настоящей работе изучено влияние активного дисперсного электропроводящего наполнителя на вязкоупругие и некоторые электрофизические свойства ЖК-полимера, находящегося в твердом агрегатном состоянии.

В качестве исходного материала для смесевых композиций использовали сополиэфир ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты (ОБК) в молярном соотношении 30 : 70 [6]. Наполнителем служил широко применяемый в этих целях технический углерод (ТУ) ПМ-100. Для исследований брали композиции, содержащие 0, 2, 4, 10, 20 и 30 мас.% ТУ, реологические и некоторые другие физико-механические свойства которых были описаны ранее в работе [7].

Для измерения динамического модуля упругости E' , тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta_m$, электрической проводимости σ и электрической емкости C композиций использовали образцы в форме пластин, полученные прессованием экструдатов смесей под давлением 5 МПа при 250°. Дина-

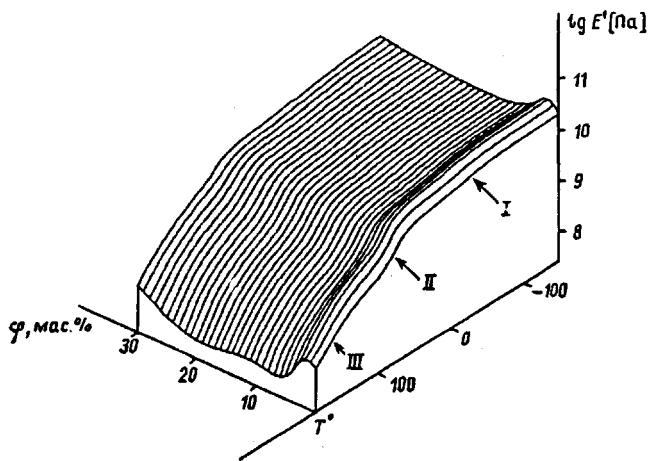


Рис. 1. Температурно-концентрационная зависимость динамического модуля упругости композиций сополиэфира ПЭТФ — ОБК с ТУ. Здесь и на рис. 2 I, II, III — области локальной, основной и высокотемпературной молекулярной релаксации

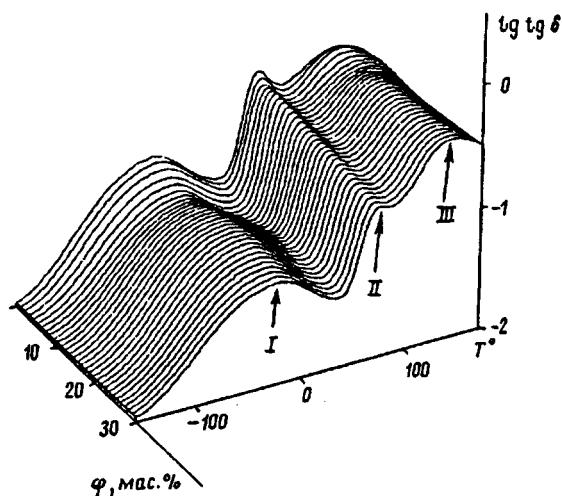


Рис. 2. Температурно-концентрационная зависимость тангенса угла механических потерь композиций сополиэфира ПЭТФ — ОБК с ТУ

мический модуль и тангенс угла механических потерь определяли в интервале температур $-150 \dots +250^\circ$ резонансным методом на приборе язычкового типа [8]. Проводимость композиций по постоянному току измеряли с помощью электрометрического усилителя У5-9, а проводимость по переменному току и электрической емкости (на частоте 1000 Гц) на автоматическом мосте Е7-9.

Результаты динамических вязкоупругих испытаний саженаполненных композиций приведены на рис. 1 и 2 в виде температурно-концентрационных зависимостей $\lg E'$ (T, φ) и $\lg \operatorname{tg} \delta$ (T, φ). Пространственное изображение вязкоупругих функций дает представление об общих закономерностях механической релаксации для данных композиций. К ним следует отнести следующее: во-первых, в интервале $-150^\circ \dots +200^\circ$ наблюдаются три об-

ласти молекулярной релаксации: низкотемпературная область I, основной релаксационный процесс II и высокотемпературная релаксация III (аналогичные результаты для процессов I и II в сополиэфире того же состава были получены ранее в работе [9], однако в ней не упоминается о высокотемпературной релаксации); во-вторых, наполнение ЖК-сополиэфира ТУ приводит к изменению интенсивностей релаксационных процессов и, в-третьих, в области малых наполнений (2 и 4 мас.% ТУ) модуль упругости материала во всем температурном интервале превышает модуль упругости остальных композиций.

Для ответа на вопрос о том, какое влияние оказывает ТУ на релаксационные свойства ЖК-сополиэфира, необходимо произвести разделение трех налагающихся друг на друга процессов I, II и III. Эта задача решалась в предположении о применимости к описанию вязкоупругих свойств композиций известной модели стандартного линейного вязкоупругого тела с дискретным спектром времен релаксации [10].

В этой модели температурные зависимости $E'(T)$, $E''(T)$ и $\operatorname{tg} \delta(T)$ для совокупности из n процессов могут быть представлены следующим образом:

$$E' = \sum_{i=1}^n E_{0i} + \frac{E_i \omega^2 \tau_i(T)}{1 + \omega^2 \tau_i^2(T)} \quad (1)$$

$$E'' = \sum_{i=1}^n \frac{E_i \omega \tau_i(T)}{1 + \omega^2 \tau_i^2(T)} \quad (2)$$

$$\operatorname{tg} \delta_s = \frac{E''(T)}{E'(T)}, \quad (3)$$

где ω — циклическая частота деформации, E_{0i} и E_i — упругие константы модели, $\tau_i(T)$ — температурная зависимость времени релаксации для соответствующего процесса.

В ходе численного моделирования на ЭВМ было получено, что наилучшее соответствие модельных расчетов $E'(T)$ и $\operatorname{tg} \delta(T)$ экспериментальным значениям достигается при таком выборе функциональной зависимости времени релаксации от температуры, когда процесс II описывается уравнением Вильямса — Ландела — Ферри (4), а процессы I и III — уравнением Аррениуса (5) и (6) соответственно

$$\tau_2(T) = \tau_{02} \exp \left(\frac{B}{T_2 - T} \right) \quad (4)$$

$$\tau_1(T) = \tau_{01} \exp \left(\frac{U_1}{RT} \right) \quad (5)$$

$$\tau_3(T) = \tau_{03} \exp \left(\frac{U_3}{RT} \right), \quad (6)$$

где τ_{0i} , U_i , B и T_2 — экспериментально определяемые константы.

Это позволяет сделать вывод о том, что процесс II подобен процессу стеклования в аморфных полимерах, т. е. он является основным релаксационным переходом в изучаемом ЖК-сополиэфире. Процесс I ввиду аррениусового характера температурной зависимости времени релаксации и малого значения энергии активации, по-видимому, обусловлен локальной молекулярной подвижностью. Возможная природа процесса III обсуждается ниже.

Исходя из найденных констант, входящих в уравнения (1)–(5), были рассчитаны релаксационные параметры для каждого из процессов, приведены.

Параметры релаксационных процессов I—III в саженаполненном полизэфире ПЭТФ: *n*-ОБК — 30 : 70 по данным механических измерений

Концентрация ТУ	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	T_{\max}	U , кДж/моль	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	T_{\max}	T_c	B , К	$U(T_c)$, кДж/моль	$\operatorname{tg} \delta_{\max}$	T_{\max}	U , кДж/моль
	I			II				III			
0	0,06	-30	13	0,12	73	57	390	133	0,087	128	40
2	0,054	-30	12	0,109	71	57	380	129	0,117	130	40
4	0,051	-30	13	0,112	71	57	380	129	0,106	128	40
10	0,055	-30	13	0,101	71	57	380	129	0,125	128	40
20	0,062	-30	12	0,089	71	57	380	129	0,151	128	40
30	0,052	-30	13	0,07	72	58	350	120	0,167	128	40

данные в таблице, где $\operatorname{tg} \delta_{\max, i}$ — максимальное значение тангенса угла механических потерь для отдельного процесса, T_{\max} — определенное для этого же процесса температурное положение максимума модуля потерь $E''(T)$, U — энергия активации для процессов I и III, $U(T_c)$ — кажущаяся энергия активации основного релаксационного перехода при температуре $T_c = T_2 + 51,6$ (по аналогии с определением температуры структурного стеклования в аморфных полимерах [10]).

Из таблицы видно, что введение ТУ в сополиэфир практически не изменяет температурные положения всех трех процессов и не влияет на их энергию активации. Однако введение ТУ приводит к уменьшению интенсивности основного процесса II и возрастанию механических потерь для процесса III. Графики, иллюстрирующие относительное изменение $\operatorname{tg} \delta$ с ростом содержания ТУ для этих процессов, приведены на рис. 3.

Если бы наполнитель не обладал поверхностной активностью, то интенсивность основного процесса уменьшалась бы линейно с ростом доли наполнителя, обращаясь в нуль при концентрации ТУ 100% (рис. 3, прямая 1). Но для всех композиций, содержащих ТУ, указанная зависимость идет значительно ниже (прямые 2 и 3) и, следовательно, можно предположить, что частицы наполнителя выполняют активную роль — блокируют или связывают движение кинетических единиц, ответственных за данный процесс.

Такой подход был развит в работе [11], где был предложен простой способ оценки толщины переходного слоя, или эффективного радиуса действия силового поля частицы, в пределах которого происходит блокирование кинетических единиц полимера. Для этого необходимо знать критическое значение концентрации наполнителя φ_{kp} , при котором экстраполированная зависимость $\operatorname{tg} \delta_n$ обращается в нуль. Толщина переходного слоя h может быть рассчитана по формуле

$$h = d (\sqrt{1/\varphi_{kp}} - 1)/2, \quad (7)$$

где d — диаметр частиц наполнителя, φ_{kp} — значение φ при $\operatorname{tg} \delta(\varphi) = 0$. Полагая, что диаметр частиц сажи для ПМ-100 равен 30 ± 2 нм [12], получаем для зависимости 2 толщину переходного слоя $h_2 \approx 1,7$ нм. Образец, содержащий 2 мас.% ТУ, не укладывается в указанную зависимость. Аналогичная оценка для этого образца дает значение $h_3 \approx 10$ нм.

Сопоставим толщину эффективного поля частицы h с длиной мезогенного фрагмента макромолекулы L . Для данного сополиэфира $L \approx 2,5$ нм. Для композиций с наполнением ТУ > 4 мас.% радиус действия поля частицы

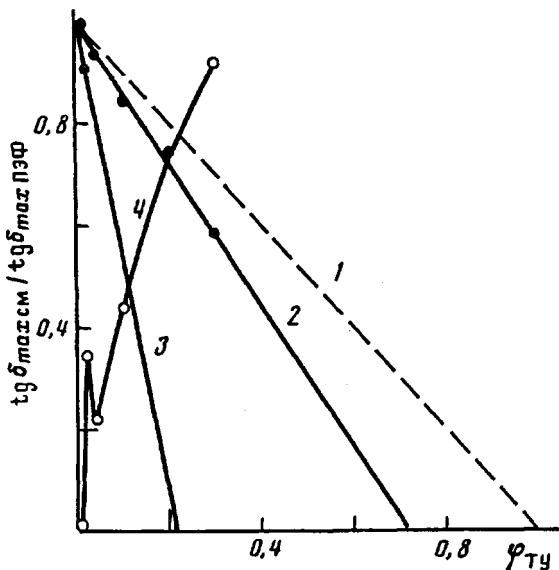


Рис. 3. Зависимость относительного тангенса угла механических потерь для процессов II (2) и III (4) в композициях сополиэфира ПЭТФ — ОБК с ТУ от содержания наполнителя. Показаны линейная аппроксимация этой зависимости в области процесса II для пассивного наполнителя (1), для ТУ с содержанием его в смеси 4 и более мас.% (2) и 2 мас.% (3)

соизмерим с длиной мезогенного фрагмента, и в то же время наблюдается блокирование основного релаксационного процесса. Следовательно, можно предположить, что минимальной кинетической единицей для основного релаксационного процесса является мезогенный фрагмент макромолекулы.

Для 2%-ного содержания ТУ эффективный размер поля частицы составляет $h \approx 4L$. В этом случае имеет место еще большее блокирование основного релаксационного процесса, сопровождаемое значительным ростом модуля упругости композиции (на $\approx 40\%$). Представляется, что эти два явления тесно взаимосвязаны. Полагаем, что при малых концентрациях наполнителя, когда еще не выражены процессы агломерации частиц, может наблюдаться ряд эффектов, приводящих к росту модуля упругости.

Вполне вероятно, что поле частицы может вызвать ориентационные эффекты в анизотропной полимерной среде в условиях сходящегося течения. Такая возможность подробно обсуждается в работе [13]. В данном случае наблюдаемый эффект может быть объяснен с учетом специфики ЖК-состояния матрицы. Однако подобные эффекты усиления физико-механических характеристик в области малых концентраций дисперсных наполнителей наблюдали и для композиций с изотропной матрицей [14]. По-видимому, данный эффект имеет достаточно универсальный характер. Он может наблюдаться для наполнителей различной природы, поскольку обусловлен действием адгезионных сил при условии соизмеримости характерных масштабов поля частицы с элементом структуры материала, поведение которого определяет указанные выше свойства.

Кроме того, частицы наполнителя, являясь центрами притяжения отдельных фрагментов макромолекул, могут способствовать образованию в полимере дополнительной физической сетки межмолекулярных контактов. На наличие такой сетки указывает отмеченный ранее эффект увеличения

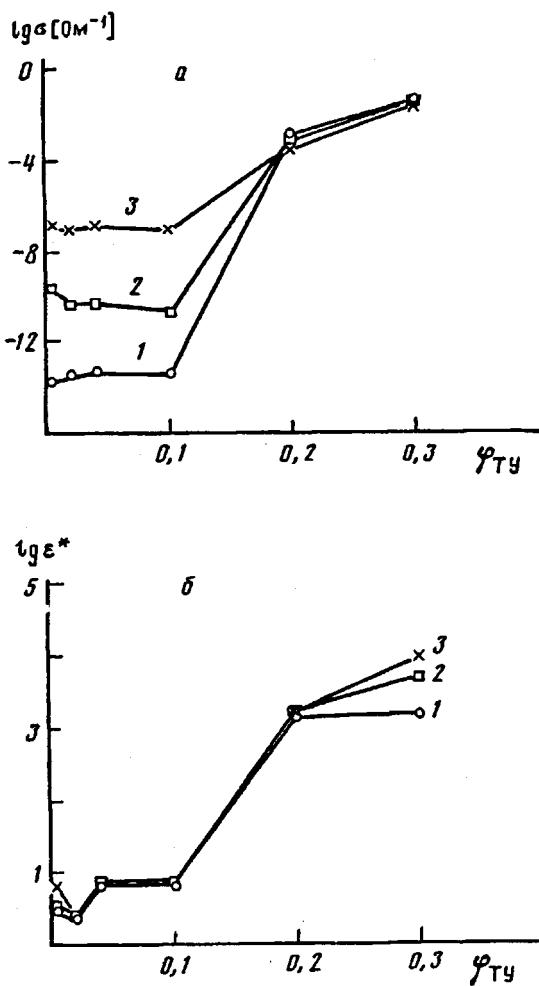


Рис. 4. Зависимости электропроводности по постоянному току (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б) композиций сополиэфира ПЭТФ — ОВК с ТУ от содержания наполнителя для температур 50 (1), 120 (2) и 240° (3)

механических потерь в высокотемпературной области молекулярной релаксации III с ростом содержания ТУ (рис. 3, кривая 4). Полагаем, что изначально этот процесс в сополиэфире ПЭТФ — ОВК связан с релаксацией узлов сетки межмолекулярных контактов кристаллической природы, обусловленной наличием в сополиэфире оксибензоатных последовательностей [7]. На это указывают характерные признаки λ -релаксации, связанный с подвижностью надсегментальных структур [15], а именно: значение энергии активации процесса III составляет ~ 40 кДж/моль; энергия активации этого процесса практически не зависит от содержания наполнителя.

Поскольку интенсивность диссипации механической энергии определяется количеством кинетических единиц, участвующих в процессе, можно предположить, что при малом содержании наполнителя образуются дополнительные узлы, увеличивающие суммарную густоту сетки. Это и приводит к росту механических потерь. Такая физическая сетка может существенно увеличивать модуль упругости композиции лишь при малых концентрациях

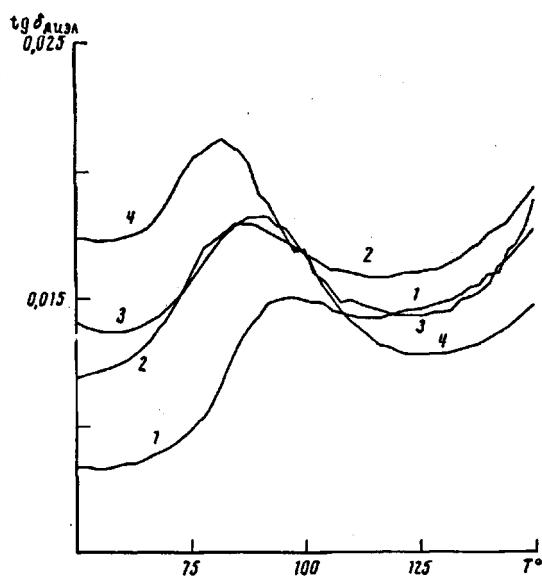


Рис. 5. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь композиций сополиэфира ПЭТФ — ОБК с ТУ от температуры для содержания наполнителя 0 (1), 2 (2), 4 (3) и 10 мас.% (4)

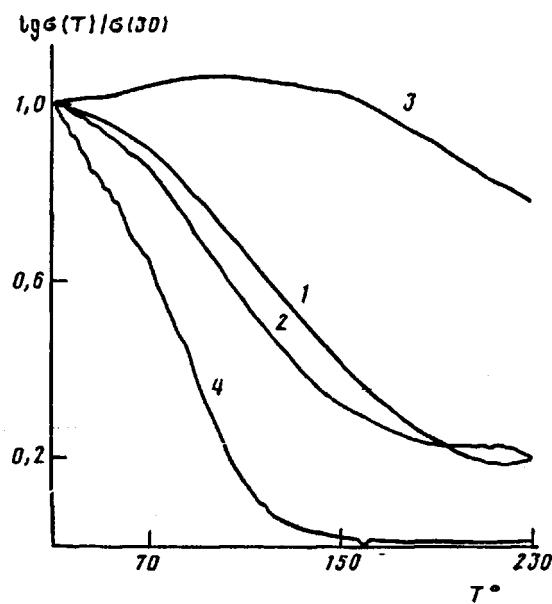


Рис. 6. Зависимости электропроводности композиций сополиэфира ПЭТФ — ОБК с ТУ от температуры по постоянному (1, 3) и переменному току (2, 4) для содержания наполнителя 20 (1, 2) и 30 мас.% (3, 4)

наполнителя, когда еще не проявляются эффекты агломерации частиц. По мере роста концентрации наполнителя эти эффекты усиливаются, эффективность поля частиц падает и жесткость такой квазисетки уменьшается.

Таким образом, роль ТУ в композициях с ЖК-сополиэфиром ПЭТФ — ОБК в процессах молекулярной релаксации, характерных для его твердого агрегатного состояния, сводится к влиянию на формирование надмолекулярных структур полимера и непосредственному воздействию на его сегментальную подвижность. Эти явления наблюдали во всем исследованном диапазоне содержания ТУ от 0 до 30 мас.%. Эффект собственного структурирования наполнителя непосредственно не влияет на вязкоупругие свойства композита. Так, переход изолированные частицы — ассоциаты частиц проявляется косвенно, через уменьшение эффективности действия силового поля частиц ТУ, а переход, связанный с образованием собственного каркаса из частиц ТУ, не сопровождается какими-либо резкими изменениями вязкоупругих функций.

Однако если механика смесевых композиций «не замечает» процессов структурирования ТУ, то по отношению к электрофизическим свойствам композиций этого сказать нельзя. Из рис. 4 видно, что в интервале концентраций ТУ 10—20 мас.% происходит скачок электропроводности по постоянному току на ~10 десятичных порядков и эффективной диэлектрической проницаемости на ~2,5 порядка. Подобные эффекты наблюдались ранее на композициях, содержащих дисперсный электропроводящий наполнитель, и могут быть удовлетворительно объяснены в рамках переколяционной теории проводимости для подобных систем [16—18]. Так, переход от собственной ионной проводимости матрицы в диапазоне содержания ТУ 0—10 мас.% к металлической в диапазоне 20—30 мас.% может быть объяснен образованием бесконечного проводящего кластера из частиц ТУ.

Те же самые процессы формирования бесконечного проводящего кластера ведут к образованию развитой электропроводящей поверхности, по которой может быть распределен электрический заряд. Можно представить себе такую ситуацию, когда бесконечный проводящий кластер с конечной проводимостью может быть разбит на две подсистемы углеродных цепочек, одни из которых оканчиваются на одном внешнем электроде, другие — на другом. Таким образом, достижение порога протекания в системе с конечной проводимостью сопровождается скачком не только электропроводности, но и электрической емкости.

Исследование температурной зависимости диэлектрической релаксации в наполненных композициях в области концентраций до порога протекания (рис. 5) показывает, что подсистема диэлектрических релаксаторов в области основного процесса ведет себя иначе, чем система механических релаксаторов, а именно: интенсивность этого процесса по мере роста содержания наполнителя по крайней мере не уменьшается; наблюдается существенный сдвиг температуры максимума проявления данного процесса в сторону низких температур. Это в свою очередь означает, что ТУ по отношению к системе диэлектрических релаксаторов ведет себя не независимо, как это было в случае механических релаксаторов, а активно — смещает спектр времен релаксации в сторону меньших времен.

Особенно сильно это проявляется в процессах диэлектрической релаксации при достижении порога протекания в смесях. Так, если для 20%-ного содержания ТУ в композиции еще нет существенной разницы в проводимости по постоянному и переменному току (рис. 6, кривые 1 и 2), то для образца, содержащего 30 мас.% ТУ, наблюдается ярко выраженная частотная зависимость проводимости (кривые 3 и 4).

Таким образом, введение активного дисперсного наполнителя в ЖК-полиэфир можно рассматривать как эффективный способ модификации его свойств и как достаточно информативный метод исследования природы процессов молекулярной релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры//Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. Гл. 9. С. 331.
2. Куличихин В. Г., Платэ Н. А.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
3. Шибаев В. П., Беляев С. В.//Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2260.
4. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. С. 235.
5. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 440.
6. 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.
7. 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.
8. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. С. 60.
9. Benson R. S., Lewis D. N.//Polym. Comm. 1987. V. 28. № 10. P. 289.
10. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М., 1973. Гл. 5, 7. С. 91.
11. Слуцкер А. И., Поликарпов Ю. И., Федоров Ю. Н., Померанцев В. И., Позамонтир А. Г., Мясникова Л. П./Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 177.
12. Справочник резинщика//Под ред. Захарченко П. И. М., 1971. С. 421.
13. Шумский В. Ф., Гетманчук И. М., Парсамян И. Л., Липатов Ю. С., Куличихин В. Г. //Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 51.
14. Макромолекулы на границе фаз//Под ред. Липатова Ю. С. М., 1982. С. 230.
15. Акопян Л. А., Гронская Э. В., Зобина М. В., Аверщенко Б. Х., Бартенев Г. М.//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 400.
16. Шубаев Е. П., Щербак В. В., Пугачев А. К., Галлай И. Я.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 990.
17. Котосонов А. С., Кувшинников С. В., Чмутин И. А., Шевченко В. Г., Пономарев А. Т., Ениколопян Н. С./Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1746.
18. Семко Л. С., Черныш И. Г., Вовченко Л. Л., Мацуй Л. Ю./Пласт. массы. 1991. № 8. С. 20.

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

Кировский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
14.02.92

A. V. Semakov, V. G. Kulichikhin, G. Ya. Kantor,
O. N. Teterina

PROCESSES OF MECHANICAL AND DIELECTRICAL RELAXATION IN BLACK-FILLED LIQUID CRYSTALLINE COPOLYESTER

Summary

Viscoelastic, dielectrical and electroconducting properties of LC copolyester of PETP and *p*-hydroxybenzoic acid in the presence of the carbon black PM-100 filler have been studied. Features of mechanical relaxation in solid state of the composition are results of the filler effect on the molecular mobility in the region of the main relaxational process and on the structure of supermolecular formations of the polymer. The filler practically doesn't affect the spectrum of mechanical relaxation times and decreases times of dielectrical relaxation. Structure formation processes of the filler don't affect directly the viscoelastic properties of compositions, but are essential for their electrical conductivity and electrical capacity.