УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. А. В. Семаков, Г. Я. Кантор, Е. К. Борисенкова, Б. С. Ходырев, Д. Р. Тур, В. Г. Куличихин

РАССЕЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С МЕЗОФАЗНЫМ ПОЛИФОСФАЗЕНОМ

Для описания диссипативных свойств смесевых композитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена использовали трехкомпонентную модель. В качестве третьего компонента рассмотрели промежуточный слой, обладающий особыми свойствами по сравнению с основными компонентами смеси. Такой подход позволил адекватно описать экспериментальные зависимости модуля потерь от состава композиции и температуры и выявить особые релаксационные свойства макромолекул полиэтилена и полифосфазена в межфазном слое.

Одним из способов достижения компромисса между противоречивыми свойствами матрицы и наполнителя может быть формирование межфазного слоя с оптимальным сочетанием адгезионных, деформационных и диссипационных свойств [1]. Если два первых комплекса свойств могут существенно влиять на статическую прочность композиционного материала, то учет последнего весьма важен при прогнозировании его динамического поведения. Рассеяние упругой энергии в промежуточном слое может стать дополнительным резервом повышения ударной вязкости (ударной прочности) материала. Особый интерес к свойствам межфазного слоя в этом плане возникает при изучении смесей на основе промышленных и ЖК-термопластов, в связи с существенным эффектом усиления [2].

Исследование диссипационных процессов на межфазной границе подобных гетерофазных смесей может иметь принципиальное значение не только в силу практической значимости самого исследования, но и благодаря возможности изучения особенностей протекания молекулярных процессов в пограничном слое. Рассмотрение под таким углом зрения позволяет считать «переходный» слой третьей самостоятельной фазой. Адекватным инструментом подобного рода исследований является метод динамической механической спектрометрии, который был использован в варианте установки, описанной в работе [3].

В качестве объектов исследования были выбраны смесевые композиции сверхвысокомолекулярного ПЭВП ($M=4\cdot10^6$) и мезофазного поли-*бис*-трифторэтоксифосфазена (ПФ) ($M=2{,}3\cdot10^7$), полученные экструзионным способом. Технология получения образцов, а также подробное описание их морфологических и реологических свойств можно найти в работе [4]. Настоящая работа является продолжением этих исследований, но уже в области твердого агрегатного состояния обоих компонентов смеси.

Смеси ПЭ и ПФ в плане их вязкоупругого анализа необычны уже потому, что мы имеем случай смешения двух гибкоцепных полимеров с низкими температурами стеклования [5, 6], причем ПФ является представителем класса полимеров с неорганической основной цепью. Оба полимера хорошо кристаллизуются (степень кристалличности ПЭ 55%, а свежесинтезированного ПФ 30%). И наконец, ПФ в интервале температур ~80–250° способен к образованию мезофазы, характеризуемой

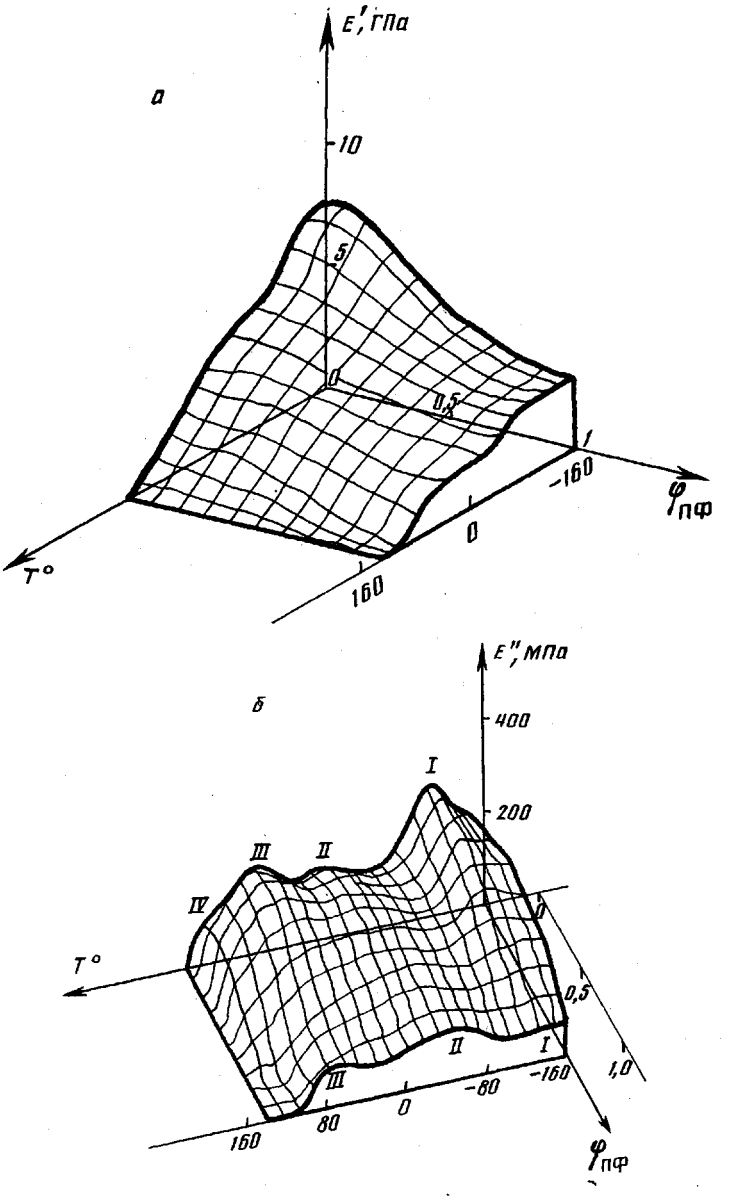

Рис. 1. Зависимость модуля упругости (*а*) и модуля потерь (*б*) смесей ПЭ и ПФ от температуры и состава

сохранением в текучем состоянии одномерного позиционного порядка [7]. Эти обстоятельства определяют специфику изучаемых смесей.

Вязкоупругое поведение смесей подробно изучали в интервале температур от −160 до 140°. На рис. 1 представлены зависимости модуля упругости E' и модуля потерь E'' смесей от состава φ и температуры T. Видно, что вязкоупругие свойства смесей наследуют свойства исходных компонентов и определяются в первую очередь молекулярными процессами, происходящими в ПЭ и ПФ.

Для исходного высокомолекулярного ПЭ наблюдаются три области молекулярной релаксации (рис. 1, *б*) с положением максимумов E'' при 103 (I), 7 (II), 78° (III) и процесс плавления (IV) при 137°. Молекулярное движение в областях I и II может быть отождествлено с квази-

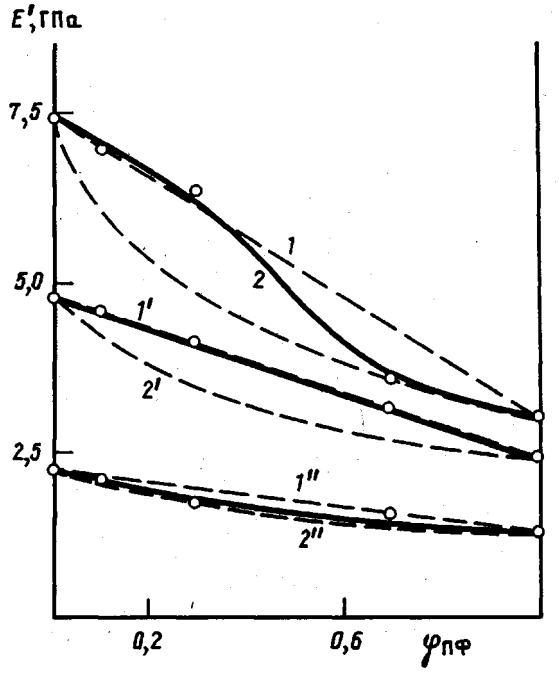

Рис. 2. Сопоставление экспериментальных значений модуля упругости смесей ПЭ и ПФ с рассчитанными по параллельной (*1*) и последовательной модели деформирования (*2*). Температура сравнения −140 (*1*, *2*), −40 (*1'*, *2'*) и +60° (*1''*, *2''*)

независимым и кооперативным движением участков цепи, соизмеримых с сегментом Куна, т. е. отвечает β- и α-процессам в аморфных полимерах соответственно. Процесс молекулярной релаксации в области III обычно связывают с движением молекулярных цепей в пограничных с кристаллитами аморфных областях ПЭ [8].

Другой компонент смеси — ПФ имеет две области молекулярной релаксации: при $T \leqslant -160°$ (I) и $-39° \ldots -7°$ (II). Молекулярная релаксация в области I обусловлена, вероятно, локальной подвижностью молекулярных цепей ПФ в его аморфной части и выражена крайне слабо. Процесс стеклования в ПФ зависит от молекулярной подвижности в области II, причем в условиях высокой степени кристалличности экструдатов ПФ он оказывается размытым и локализованным в широком температурном интервале. В связи с этим было высказано предположение о существовании в аморфной части ПФ различных типов неупорядоченных областей, различающихся конформационным набором макромолекул [9]. При 82° (III) происходит фазовый переход кристаллической фазы в мезофазу. Таким образом, в исследуемой области температур смесевые композиции ПЭ и ПФ обнаруживают пять релаксационных процессов и два фазовых перехода.

Анализ концентрационных зависимостей изотерм модуля упругости (рис. 2) показывает, что значения модуля смесей во всем интервале температур лежат внутри интервала возможных верхних и нижних оценок модуля упругости композита, полученных в соответствии с хорошо известными параллельной и последовательной моделями деформирования [10]. Концентрационные зависимости изотерм E' находятся в хорошем соответствии с морфологическими особенностями экструдатов. Так, по мере увеличения доли ПФ в смеси до 30% степень анизодиаметрич-

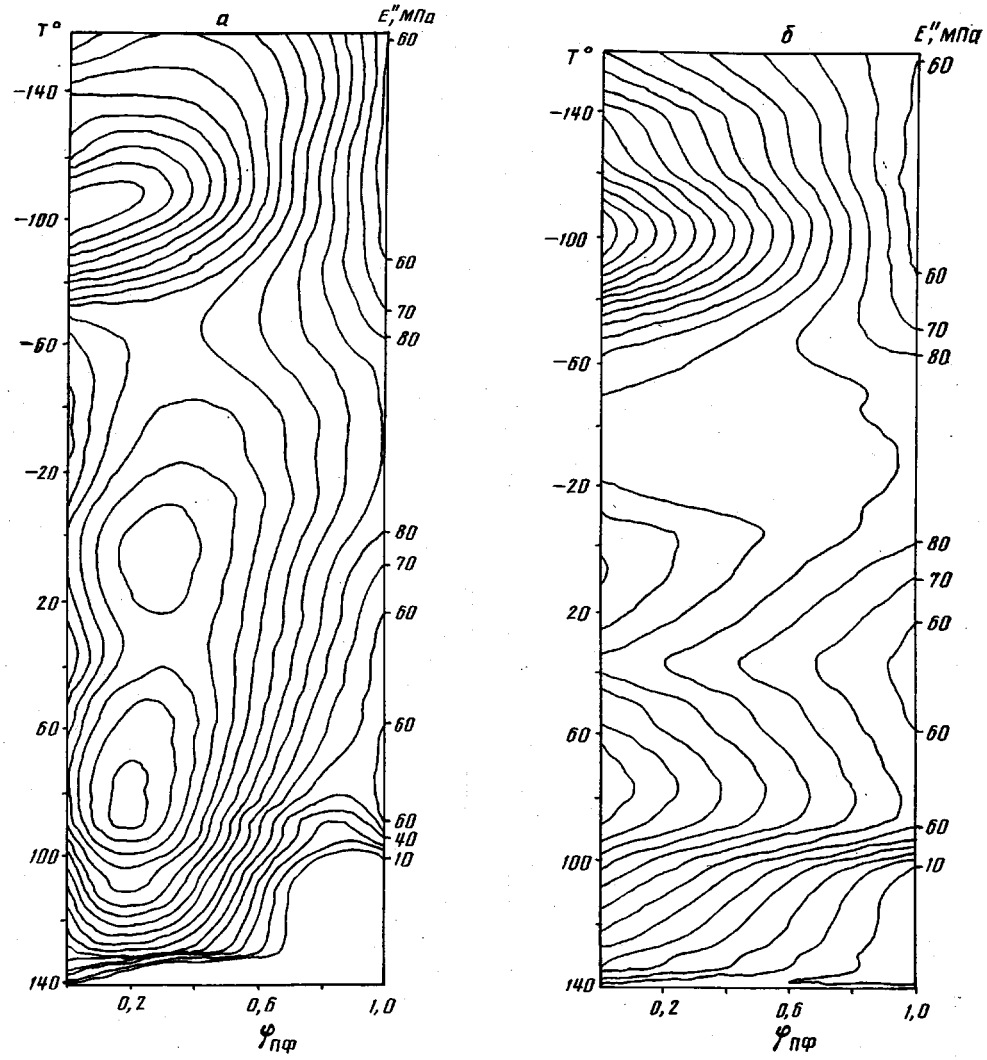

Рис. 3 *а*, *б*

ности включений ПФ значительно возрастает, вплоть до образования волокон и оболочки из ПФ. Такая морфология «мягких» образований ПФ в жесткой матрице ПЭ предполагает параллельную схему деформирования. В соответствии с этим обстоятельством значения модуля упругости смесей в области этих составов должны соответствовать верхней оценке модуля упругости, что и наблюдается экспериментально при температуре сравнения −140°. Композиция, содержащая 30% «жестких» включений ПЭ в «мягкой» матрице ПФ, должна вести себя иначе: модуль упругости должен соответствовать оценке, даваемой последовательной схемой деформирования. Такое соответствие также имеет место в эксперименте.

По мере повышения температуры и последовательного размораживания фрагментальных подвижностей цепей ПЭ и ПФ различие между параллельной и последовательной моделями деформирования уменьшается, а при 60° практически исчезает вообще. Это свидетельствует о близости упругих характеристик компонентов при данной температуре.

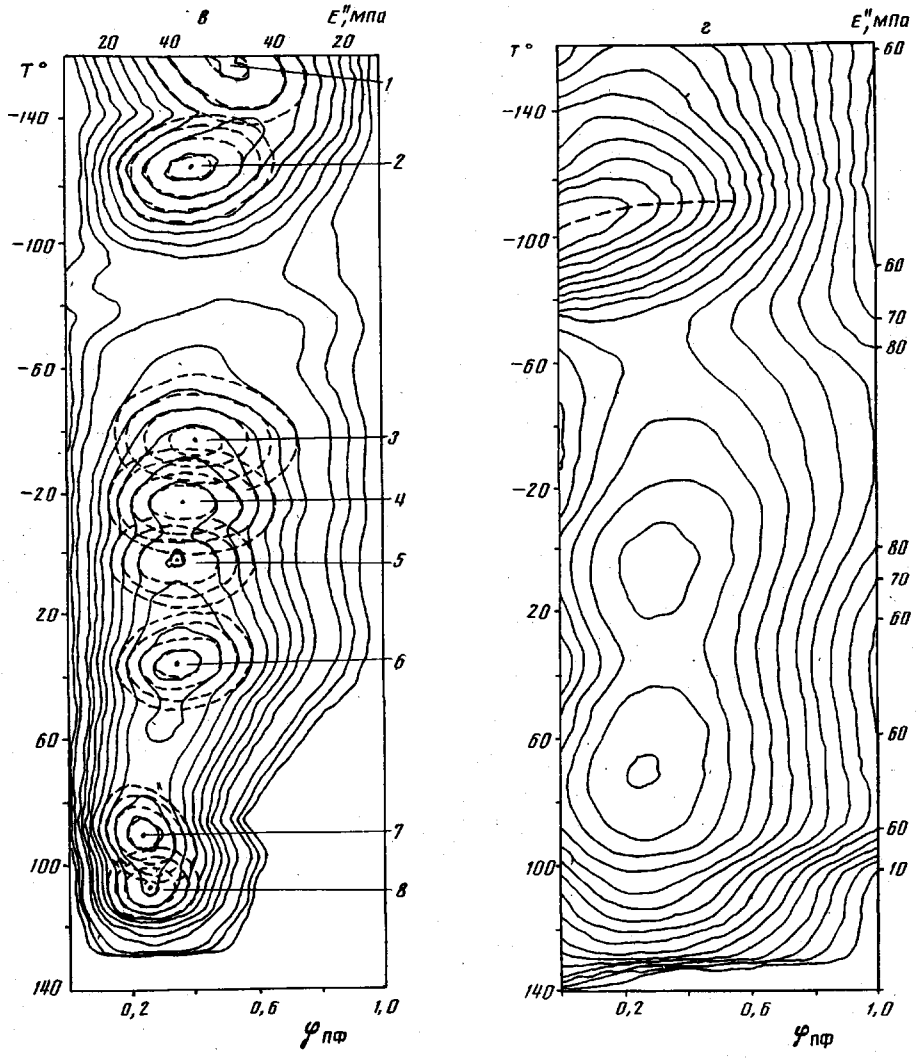

Рис. 3. Изолинии модуля потерь смеси ПЭ и ПФ: *а* – эксперимент, *б* – двухкомпонентная параллельная модель, *в* – переходный слой, *г* – трехкомпонентная параллельная модель

На основании изложенного можно констатировать, что упругое поведение смесевых композиций полностью определяется упругими свойствами ПЭ и ПФ, а также морфологическими особенностями экструдатов.

Однако диссипативное поведение смесей совершенно не укладывается в рамки классических схем деформирования. Проведенные расчеты показали, что во всей области температур значения модуля потерь композиций оказываются выше верхних возможных его оценок. На рис. 3, *а* приведена экспериментальная карта изолиний модуля потерь смеси $E''(\varphi, T)=\text{const}$, а на рис. 3, *б* – расчетная карта изолиний E'' верхних оценок модуля потерь (параллельная двухкомпонентная модель деформирования). Из их сопоставления видно, что в рамках таких модельных представлений не удается правильно воспроизвести значения E'' смесей, не говоря уже об особенностях протекания в них молекулярных процессов.

Вполне естественным в этой ситуации выглядит предположение о том, что источником дополнительного рассеяния механической энергии в смесях является межфазная граница. В силу особого физического состояния макромолекул обоих полимеров вблизи границы раздела фаз, а также из-за возможности их взаимодиффузии можно выделить третий «компонент» смеси — пограничный или переходный слой. Молекулярные процессы, происходящие в этом слое, определяют механизмы рассеяния упругой энергии на межфазной границе.

Итак, рассмотрим возможность описания диссипативных свойств смесей ПЭ и ПФ с помощью трехкомпонентной аддитивной модели

$$E_{см}''=\varphi_{пэ}E_{пэ}''+\varphi_{пф}E_{пф}''+\varphi_{сл}E_{сл}'',$$

где φ_i и E_i'' — объемные доли компонентов и их модули потерь. Далее мы полагаем, что модуль потерь слоя $E_{сл}''$ является функцией только температуры, а объемная доля слоя в смеси $\varphi_{сл}$ — функцией только состава смеси

$$E_{сл}''(\varphi, T)=E_{сл}''(T), \qquad \varphi_{сл}=\varphi_{макс}c(\varphi)$$

Здесь $c(\varphi)$ — доля переходного слоя в смеси (от максимального его значения $\varphi_{макс}$).

С учетом сделанных допущений вклад слоя в общие потери смеси (функцию двух переменных) можно представить в виде произведения функций от одной переменной

$$\varphi_{сл}E_{сл}''=c(\varphi)\varphi_{макс}E_{сл}''(T),$$

где $\varphi_{макс}E_{сл}''(T)$ — максимальный вклад слоя в потери.

На рис. 3, *в* изображена карта изолиний избытка модуля потерь $\varphi_{сл}E_{сл}''$ смеси (рис. 3, *а*) по сравнению с модулями потерь, рассчитанных по аддитивной модели (рис. 3, *б*) с учетом того, что объемная доля слоя незначительна

$$\varphi_{сл}\ll\varphi_{пэ}+\varphi_{пф}$$

Из рисунка видно, что максимальный вклад слоя $\varphi_{макс}E_{сл}''(T)$ в потери наблюдается при 30—35%-ном содержании ПФ в ПЭ. По сути своей эта величина есть модуль потерь в переходном слое, определенный с точностью до числового коэффициента (максимальной объемной доли переходного слоя). Температурная зависимость вклада слоя в потери, определенная для этого интервала составов, приведена на рис. 4. Зависимость объемной доли слоя (нормированной на ее максимальное значение) $c(\varphi)$ также определяется из избытка модуля потерь смесей, для чего строится температурное сечение зависимости $E_{сл}''(\varphi, T)$ при $T=$ $=$const (в данном случае $-122°$) — нормированное по максимальному значению $c(\varphi)_{макс}$. Указанная зависимость, определенная для области β-релаксации в ПЭ, приведена на рис. 5.

Располагая значениями $c(\varphi)$, $\varphi_{макс}E_{сл}''(T)$ в предположении, что объемная доля слоя незначительна, снова строим трехкомпонентную модель смеси. Карта изолиний расчетного модуля потерь смесей приведена на рис. 3, *г*. Сравнив ее с экспериментальной картой потерь рис. 3, *а*, видим их хорошее соответствие. Таким образом, наблюдаемое рассеяние механической энергии в смесях ПЭ и ПФ можно удовлетворительно описать в рамках трехкомпонентной аддитивной модели в предположении малой объемной доли «переходного» слоя[1]. Нетривиальным результатом

[1] Оценку объемной доли переходного слоя проводили в рамках оптимизации трехкомпонентной модели смеси с учетом объемной доли переходного слоя. Целевая функция (сумма квадратов отклонений модели от эксперимента по всем составам и температурам) монотонно растет по мере увеличения объемной доли переходного слоя. Отсюда сделан вывод о малости объемной доли переходного слоя.

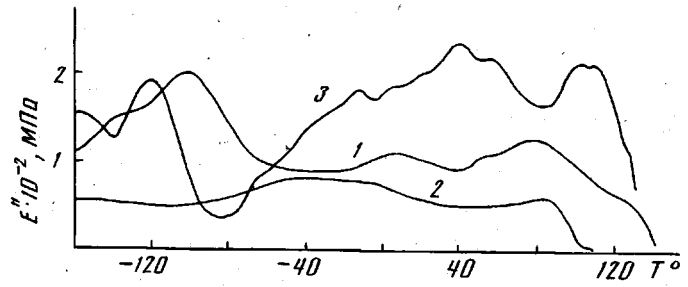

Рис. 4. Температурные зависимости модуля потерь: $1 - E''(T)$ для ПЭ, $2 - E''(T)$ для ПФ, $3 - \varphi_{макс} \cdot E''(T)$ для переходного слоя

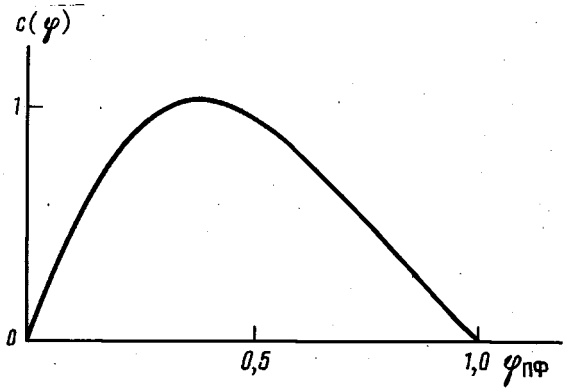

Рис. 5. Зависимость объемной доли переходного слоя от состава смеси ПЭ и ПФ

такого подхода является возможность мультипликативного представления функции потерь в слое. Это в свою очередь означает, что слой, наряду с исходными компонентами, может быть охарактеризован своим спектром времен релаксации, который практически не меняется при изменении состава смеси.

Обращаясь вновь к сопоставлению рис 3, *а* и *г*, видим, что слой наследует релаксационные свойства исходных компонентов. Сделаем оценку температурного положения молекулярных процессов в переходном слое и соотнесем их с температурным положением соответствующих процессов в ПЭ и ПФ (отмечены стрелкой на рис. 3, *в*). Для этого выполним процедуру разделения налагающихся друг на друга процессов. На диаграмме «состав — температура» единичные релаксационные процессы в слое представляются в виде системы вложенных уровней, имеющих эллиптическую форму (штриховые линии на рис. 3, *в*). Предложенная процедура позволяет выделить в граничном слое следующие молекулярные процессы с температурами проявления, °С: $T_1 = -160$, $T_2 = -122$, $T_3 = -34$, $T_4 = -14$, $T_5 = 4$, $T_6 = 37$, $T_7 = 92$, $T_8 = 108$.

Используя предположение о наследуемости свойств слоя (фактически это означает установление соответствия температур переходов в слое и в ПЭ и ПФ), указанные процессы можно идентифицировать следующим образом. Процессы 1 и 2 обусловлены квазинезависимым движением сегментов ПЭ и ПФ (β-релаксация); процессы 3 и 4 отражают кооперативное движение сегментов ПФ (α-релаксация молекул ПФ), 5 – кооперативное движение сегментов ПЭ (α-релаксация молекул ПЭ),

6 и 8 — молекулярное движение молекул ПЭ в прикристаллитных областях (α'- и α''-релаксация молекул ПЭ); 7 — мезоморфный переход ПФ в смесях.

Рассмотрим процессы β-релаксации в слое. Максимум β-релаксации в ПФ имеет место при более низких температурах, чем реализуемые в эксперименте, поэтому не будем обсуждать его здесь. Температура β-процесса в слое ниже соответствующей температуры в ПЭ на ~19°. Уменьшение времени β-релаксации молекул ПЭ в условиях пограничного слоя может быть обусловлено снижением энергии активации «жидкоподобного» движения сегментов [8] под действием напряжений, существующих на границе раздела фаз: $U=U_0-\sigma\gamma$. Полагая, что величина активационного объема γ соизмерима с величиной сегмента Куна для ПЭ и составляет ~600 Å^3 [8] и зная величину температурного смещения β-процесса, можно оценить сдвиговые напряжения в пограничном слое. Воспользовавшись принципом температурно-временной эквивалентности (изменение масштаба времени на 1 порядок эквивалентно смещению температуры на ~7°), получаем оценку $\sigma\simeq25$ МПа. Для ПЭВП предел текучести $\sigma\simeq60$ МПа при −100° [11]. Отсюда можно сделать вывод о том, что поля напряжений на межфазной границе ПЭ с ПФ в области низких температур по порядку величины соизмеримы с пределом текучести (фактически с пределом прочности), что может активировать необратимое перемещение сегментов.

Смещение времен релаксации процессов, связанных с сегментальным движением, в сторону меньших времен можно соотнести с интенсивностью полей внутренних напряжений в композите. Полагаем, что процесс β-релаксации в пограничном слое может служить индикатором и источником оценки сдвиговых полей напряжений.

Процесс стеклования ПФ в пограничном слое разделен на два и смещен в область более низких температур на ~7°. Причиной этого, на наш взгляд, может быть аналогичное изложенному выше действие полей напряжений на межфазной границе и различие релаксационных характеристик макромолекул ПФ вблизи и вдали от межфазных границ. Стеклование ПЭ в пограничном слое, так же как и для ПФ, происходит при температуре на ~3° ниже, чем в чистом ПЭ. Механизмом этого также может быть активационное влияние напряжений в промежуточном слое на макросегментальную подвижность.

Обращает на себя внимание последовательное снижение абсолютных смещений температур переходов, связанных с движением сегментов ПЭ и ПФ по мере повышения температуры. Вероятно, это связано со снижением уровня полей механических напряжений по мере размораживания молекулярной подвижности в смесях.

Группа α'- и α''-процессов релаксации молекул ПЭ в переходном слое смещена в сторону более низких температур: для α'~ на −40°, для α'' на −12°. Величина температурного смещения α'-процесса указывает на резкое изменение условий молекулярного движения в прикристаллитных областях ПЭ. Причиной этого может быть существенное увеличение дефектности этих областей при формировании кристаллической фазы ПЭ из расплава в присутствии макромолекул ПФ. α''-Процесс связывают с движением почти выпрямленных проходных цепей ПЭ. Поэтому начало α''-процесса может служить индикатором начала плавления несовершенных кристаллических образований ПЭ. Понижение температуры α''-процесса также указывает на возросшую степень дефектности кристаллитов ПЭ в пограничной с ПФ области.

Мезоморфный переход ПФ в смесях с ПЭ происходит при более высокой температуре. С термодинамической точки зрения это вполне понятно — в соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса при наличии

внешнего избыточного давления ΔP температура перехода должна увеличиваться:

$$\Delta T=\Delta P(V_{\text{жк}}-V)/LT$$

Наличие такого эффекта в смесях (где L – теплота мезоморфного перехода, $V_{\text{жк}}-V$ – разность удельных объемов) указывает на всестороннее сжатие ПФ в матрице ПЭ и может быть использовано для его оценки.

Говоря о релаксационных процессах на межфазной границе в терминах представления спектра времен релаксации, можно констатировать, что спектр времен релаксации, реализуемый в промежуточном слое $H_{\text{сл}}(\tau)$, представляет некую свертку спектров времен релаксаций исходных компонентов $H_{\text{сл}}(\tau)=H_{\text{пэ}}(\tau)H_{\text{пф}}(\tau)$. Первые моменты функции распределения $H_{\text{сл}}(\tau)$ оказываются смещенными в сторону малых времен релаксации. Суммарный спектр времен релаксации (исходных компонентов и слоя) становится более широким, что повышает эффективность демпфирования в смесевых композициях при динамических нагрузках.

Таким образом, выделение диссипативных свойств межфазного слоя на основе трехкомпонентной модели смеси и последующее разделение молекулярных процессов в слое – достаточно информативный метод в исследовании свойств гетерогенных полимерных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Берлин Ал. Ал., Пахомова Л. К.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1347.
2. *Куличихин В. Г., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
3. *Ходырев Б. С., Семаков А. В., Труфакин В. А., Тетерина О. Н.* М., 1985. 134 с.– Деп. в ВНТИЦ 02.1985, № 0033728.
4. *Борисенкова Е. К., Тур Д. Р., Литвинов И. А., Антипов Е. М., Куличихин В. Г., Платэ Н. А.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1505.
5. *Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
6. *Masuko T., Simeone R. L., Magill J. H., Plazek D. J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2857.
7. *Kojima M., Magill J. H.* // Macromolek. Chem. 1985. B. 186. № 3. S. 649.
8. *Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 830.
9. *Семаков А. В., Борисенкова Е. К., Ходырев Б. С., Тур Д. Р., Куличихин В. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 830.
10. *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. 161.
11. *Pamillo C. A., Devis C. A.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 4277.

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

Поступила в редакцию
10.05.91