

УДК 541.64:539.3

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА САМОАРМИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

© 1996 г. А. Р. Постема, П. Дж. Фенинс

Исследовательская лаборатория фирмы "Shell", Амстердам
ПО бокс 38000 1030 BN, Амстердам, Нидерланды

Поступила в редакцию 01.03.95 г.

Апробирован высокоскоростной и потенциально экономически выгодный метод создания композиционного материала на основе ПП и ЖК-полимера. В соответствии с литературными данными для самоармируемых смесей ЖК-полимеры были диспергированы в ПП-матрице в процессе экструзии, после чего материал был подвергнут растяжению с целью достижения максимальных степеней одноосной ориентации волокон ЖК-компоненты. Наивысшие механические характеристики получали в результате быстрого охлаждения самоармированной смеси в тех случаях, когда использовали тонкие нити, в которых охлаждение происходит настолько быстро, что процессы релаксации и разориентации не успевают протекать. С целью создания конечного продукта в виде самоармированных гранул была разработана специальная расплавная мультифиламентная технология, в результате которой получали достаточно толстые экструдаты, удобные для последующего разрезания на гранулы. В этой методике множественные тонкие волокна экструдировали или растягивали и быстро охлаждали до температуры, лежащей в интервале между точками кристаллизации ЖК-полимера и ПП. После отверждения ЖК-компонента индивидуальные волокна сплавляли с целью создания единой мультифиламентной нити, которую затем охлаждали до комнатной температуры. Толстую ПП-нить, упрочненную ЖК-полимером, разрезали на гранулы, которые использовали для промышленной отливки изделий под давлением, проводимой в диапазоне температур между точками плавления ПП и ЖК-полимера при сохранении состава композиции и молекулярной ориентации ЖК-волокон.

ВВЕДЕНИЕ

Из-за высокой дороговизны разработки новых полимеров как правило используют несколько путей модификации уже известных высокомолекулярных соединений с целью создания материалов, отвечающих запросам промышленности. Одним из таких способов является армирование термопластов стекловолокном [1, 2]. Подобные материалы применяют во все возрастающем объеме в автомобильной индустрии. Примером другого успешного подхода является получение самоупрочненных полимерных смесей, содержащих малые количества термотропных ЖК-полимеров [3-12].

В этом случае основная идея сводится к задаче диспергирования ЖК-полимера в матрице некоторого термопласта с целью деформировать подобный материал таким образом, чтобы создать высокоориентированные волокна ЖК-компонента, обладающего великолепными волокнообразующими свойствами, и, как следствие, работающего в качестве армирующей фазы. Следовательно, в случае успеха можно ожидать значительного улучшения физических свойств полимерного материала в целом, возможно, даже при небольших концентрациях ЖК-компонента.

В последние годы указанная концепция практически применялась для разных промышленных технологий. В работе [3], например, при литьевых процессах использовали смесь ПП-Vectra B-950. Однако, несмотря на то, что успех в формировании ЖК-фибрилл в подобной технологии был очевиден, все же высоких механических характеристик композиционного материала достичь не удалось. Как следствие, модуль не превышал 10 ГПа, что указывало, вероятнее всего, на отсутствие молекулярной ориентации цепей ЖК-компонента в фибриллах.

Более успешным подходом можно считать экструзию смеси термопласт-ЖК-полимер с последующей вытяжкой в состоянии расплава. В частности, в работе [4] при использовании в качестве ЖК-компонента все того же полиэфира Vectra B-950 было получено значение ~75 ГПа. Повышенные механические свойства хорошо коррелировали с высоким значением фактора ориентации цепей ЖК-полимера, который, согласно оценкам, достигал 0.88 при угле разориентации, не превышающем десяти угловых градусов. Благодаря наличию стадии вытяжки в подобном процессе получаемый материал всегда содержит высокоориентированные волокна ЖК-компонента.

Цель настоящей работы – попытка совместить два упомянутых выше способа армирования термопласта (в данном случае ПП) в едином процессе (схематическое изображение основных этапов которого приведено на рис. 1) аналогично тому, как это частично уже было апробировано в работе Бэссета с сотр. [6]. На первой стадии, как это описано выше, получаются самоармированные гранулы или пленки методом экструзии с последующей вытяжкой расплава. На втором этапе используется литьевая технология с применением гранул, наполненных ЖК-компонентом, в температурном интервале, лежащем выше точки плавления ПП, но ниже температуры размягчения ЖК-полимера. Подобным способом можно получить композит не только с однослойной, но и с дву- или трехмерной статистической ориентацией цепей армирующего компонента.

Для успешной реализации такого подхода необходимо решение следующих технических задач. Во-первых, добиться ориентации цепей ЖК-компонента в процессе формирования волокон *in situ*. Во-вторых, необходимо получить гранулы и пленки достаточно большой толщины. Наконец, условия переработки самоармированных гранул должны быть щадящими для того, чтобы сохранить как длину волокна, так и его свойства. В настоящей работе показано, что все эти технические условия могут быть реализованы на практике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Два различных термотропных ЖК-полимера были выбраны в данной работе. Системой сравнения являлся сополиэфир Vectra B-950 (No H50 19 RD, продукция фирмы "Hoechst Celanese"). В качестве основного образца использовали приготовленный в лаборатории ЖК-полимер, температура перехода которого в ЖК-состояние составляла 280°C. Перед использованием оба образца сушили при 140°C в атмосфере азота до полной стабилизации веса.

Смеси ПП с ЖК-полимерами состава 90 : 10 мас. % экструдировали при температуре выше точки плавления ЖК-компонентов в моношнековом экструдере "Schwabenhan Polytest 30P", снаженном нитевой конической фильтерой (12 : 1) диаметром 1.0 мм на выходе. После выхода из экструдера горячие нити немедленно подвергали вытяжке и закалке в водяной ванне. Кратность вытяжки определяли как отношение площадей поперечного сечения деформированной нити и капилляра на выходе.

С целью увеличения толщины получаемых нитей до величины, позволяющей их нарезку на гранулы, использовали коническую фильтеру большего диаметра (5 мм на выходе). Подобный

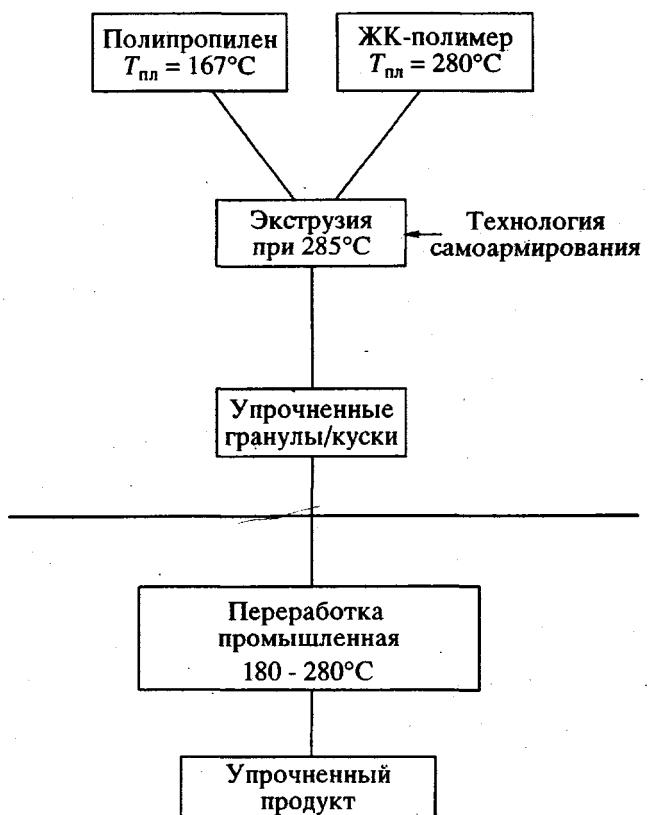


Рис. 1. Схема пути одного из возможных подходов для физической модификации ПП жидкокристаллическим полимером.

подход, как оказалось, был неудачным. Поэтому, вернувшись к относительно небольшому размеру капилляра, использовали фильтерную головку с 17 независимыми отверстиями диаметром 1 мм каждое. После выхода из мультиканальной фильтеры смесь полимеров быстро охлаждали до температуры, лежащей в интервале между точкой отверждения ЖК-полимера (~240°C) и температурой кристаллизации ПП (~120°C). Естественно все 17 нитей сплавлялись в единое целое, поскольку ПП матрица еще находилась в расплавленном состоянии; после этого материал охлаждали до комнатной температуры.

Механические испытания экструдатов проводили с использованием машины "Instron 1122" со скоростью движения зажимов 1 мм/мин. Первичальная длина образца составляла 50 мм. С целью предотвращения выскальзывания образца из зажимов между губками зажимов и полимерным образцом вкладывали кусочки наждачной бумаги. Результаты механических испытаний усреднялись как среднестатистическое между восемью независимыми измерениями. Стандартное отклонение не превышало 10%.

Морфологию сколов, полученных в жидкокристаллическом азоте, изучали с помощью оптического лазерного

Модуль, ГПа

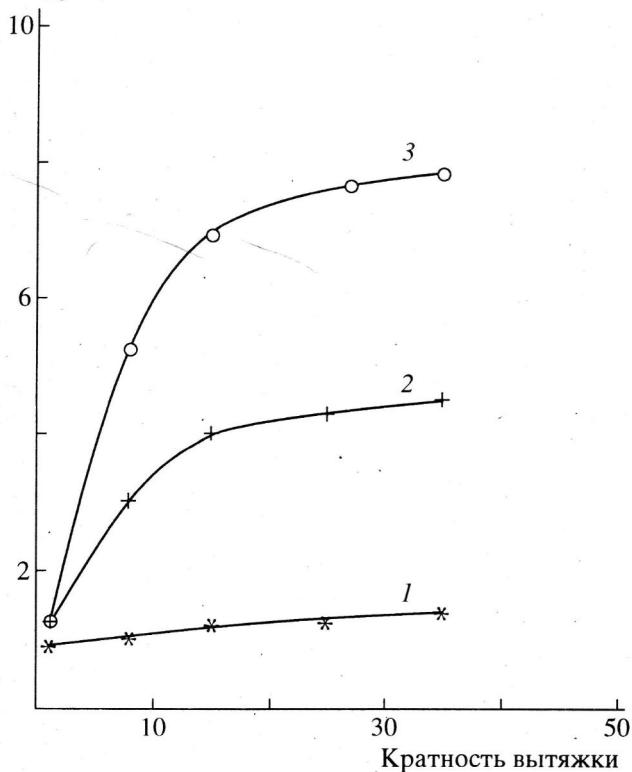


Рис. 2. Зависимость модуля от кратности вытяжки ПП-матрицы (1) и смесей ПП-ЖК-полимер (2) и ПП-Vectra B-950 (3).

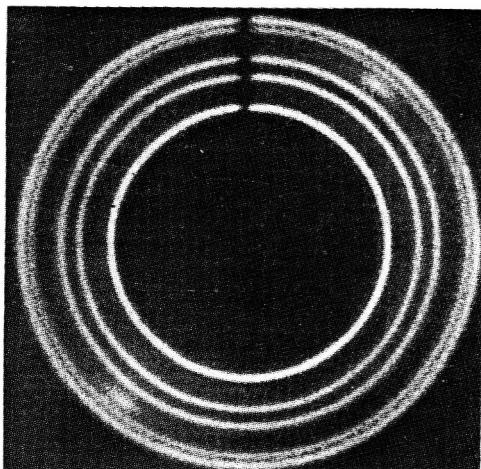


Рис. 3. Рентгенограмма самоупрочненной композиции ПП-Vectra B-950 (90 : 10), односторонне растянутой в 30 раз на выходе из экструдера.

микроскопа CSLM (продольные сечения) и сканирующего электронного микроскопа (15 кВ, напыление золотом) "Jeol 840A" (поперечные сечения).

Молекулярную ориентацию ЖК-волокон в образцах экструдатов оценивали рентгеновским

методом с использованием $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения, (Ni-фильтр), точечной коллимации первичного пучка и плоской кассеты. Рассеяние на воздухе частично погашалось за счет установки между источником и образцом наполненной гелием трубы, снабженной на концах лавсановыми окнами.

Гранулы самоармированной смеси ПП-ЖК-полимер, полученные нарезанием мультифиламентной нити, использовали в качестве материала для литьевой машины "Arburg 270M". Эксперименты проводили при различных температурах, причем сохранность ЖК-волокон в смесевом материале контролировали оптической микроскопией после отмычки ПП-матрицы кипящим толуолом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов смеси ПП-ЖК-полимер состава 90 : 10 были приготовлены на одношнековом экструдере с коническим капилляром диаметром 1 мм на выходе. На выходе из экструдера образцы деформировали и затем охлаждали до комнатной температуры. Диаметр нити варьировали от 0.2 до 1.0 мм. На рис. 2 показаны зависимости модуля упругости от кратности вытяжки. Оказалось, что образцы, содержащие 10 мас. % Vectra B-950, имеют величину жесткости 7.9 ГПа, тогда как смесь того же состава, но содержащая ЖК-полимер – 4.4 ГПа. Из-за нарушения аффинности деформации ПП при относительно высоких температурах жесткость матрицы почти не зависит от степени вытяжки (1.1 ГПа для недеформированных и 1.4 ГПа для кратности 35).

Рентгенограмма деформированного экструдата смеси ПП-Vectra B-950 демонстрирует высокую степень ориентации макромолекул ЖК-компонента в материале (рис. 3). Брэгговские рефлексы, отвечающие рассеянию на полиэфире, локализованы между (130) и (111) рефлексами ПП-матрицы. Угловая разориентация, определяемая по азимутальной полуширине линии, составляет 5° , что соответствует фактору ориентации 0.98 (расчет проводили согласно данным работы [13]), указывая на почти совершенную аксиальную ориентацию макромолекул. Напротив, никаких признаков преимущественной ориентации ПП рентгенограмма не содержит, что находится в соответствии со сделанным выше выводом о лишь незначительном изменении модуля матрицы при существенном увеличении кратности вытяжки.

Расчет модуля индивидуального волокна ЖК-компонента с учетом простого правила для смеси (в котором предполагается непрерывность деформации и напряжения вдоль границы раздела ПП-ЖК-компонент) [14] дает величину 95 ГПа.

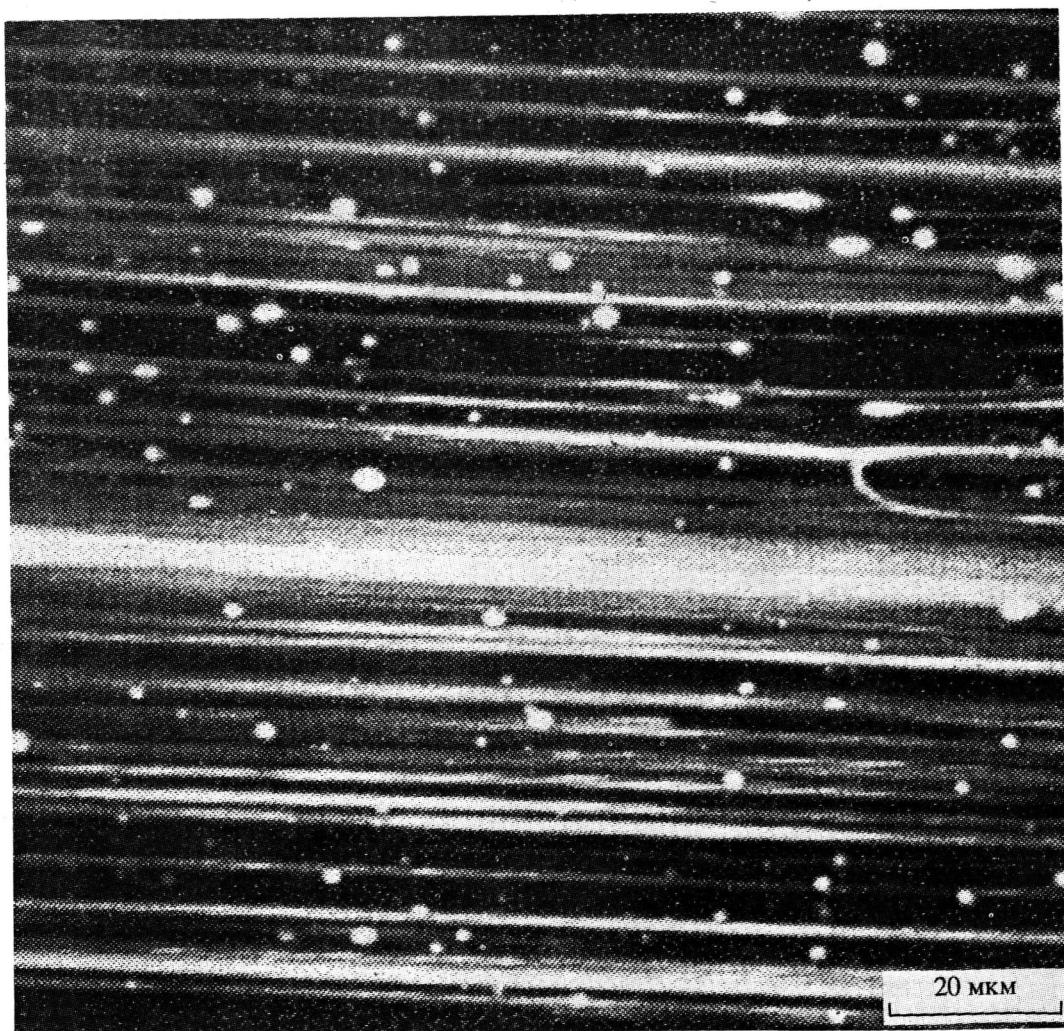


Рис. 4. Продольный срез экструдата ПП –Vectra B-950 (90 : 10), деформированного в 30 раз на выходе из экструдера.

Полученное значение воспроизводимо, однако не соответствует величине для полимера Vectra B-950.

Оптические фотоснимки профильных срезов растянутых экструдатов ПП–Vectra B-950 (рис. 4) демонстрируют очень однородные волокна ЖК-полимера толщиной 1 - 5 мкм и коэффициентом протяженности свыше 1000 (это означает, что в 1 мм длины образца концов моноволокон не обнаруживается). На рис. 5 показаны фотографии поперечных сколов, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Очень длинные ЖК-волокна однородно распределены по всему поперечному сечению экструдата. Гладкость их поверхности и большая длина выдернутых при сколе фрагментов указывают на слабую адгезию между волокнами и матрицей. Поскольку в данном эксперименте можно ожидать хорошей смачиваемости волокна фазой матрицы, причины отсутствия адгезии кроются в химической природе

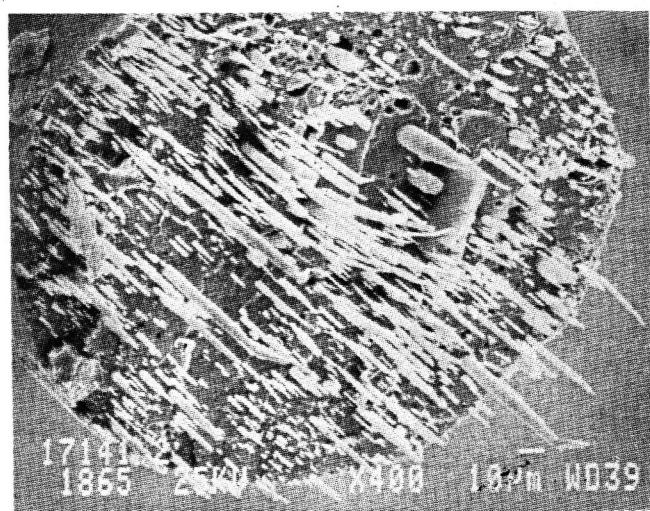


Рис. 5. Поперечный скол экструдата ПП–Vectra B-950 (90 : 10), деформированного в 30 раз на выходе из экструдера.

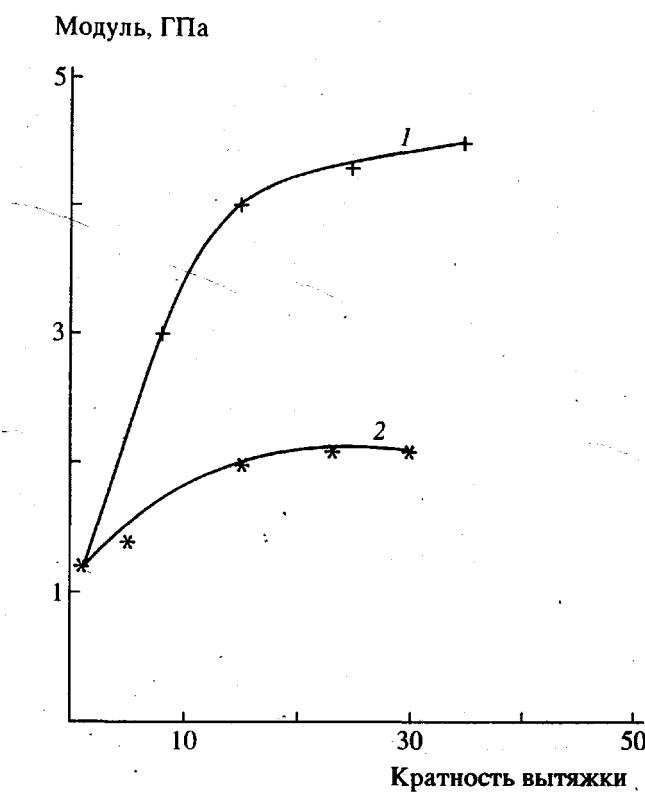


Рис. 6. Зависимости модуля от кратности вытяжки композиции ПП-ЖК-полимер (90 : 10), полученной экструзией на капиллярах диаметром 1 (1) и 5 мм (2).

компонентов. Видимо, для улучшения межфазного взаимодействия между полимерными компонентами необходимо привлечение в систему третьей добавки, обладающей повышенной адгезией к каждому из основных полимеров [3].

С целью значительного увеличения диаметра нити использовали также фильтру диаметром 5 мм. К сожалению, результаты механических испытаний оказались существенно ниже (рис. 6). Микроскопические наблюдения показали, что фибриллы в данном случае разрываются на маленькие островки-сателлиты. Ориентация макромолекул ЖК-компонента практически отсутствует. Все это означает, что быстрое охлаждение весьма существенно для предотвращения релаксационных процессов в изучаемой системе.

Успешное приготовление толстых нитей было достигнуто с применением мультиканальной фильтру, описанной выше, для композиции ПП-ЖК-полимер. На выходе из капилляра каждое моноволокно было подвергнуто деформации и охлаждению до температуры, промежуточной между точкой затвердевания ЖК-компонента и температурой кристаллизации ПП. Сплавленная таким образом мультифиламентная нить была охлажена до комнатной температуры (рис. 7). Ее ме-

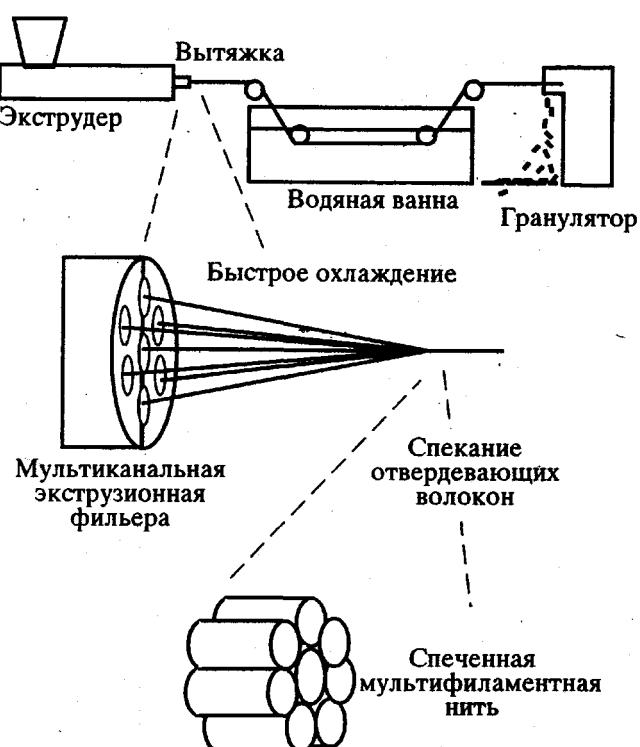


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для получения мультифиламентной нити из полимерной композиции ПП-ЖК-полимер.

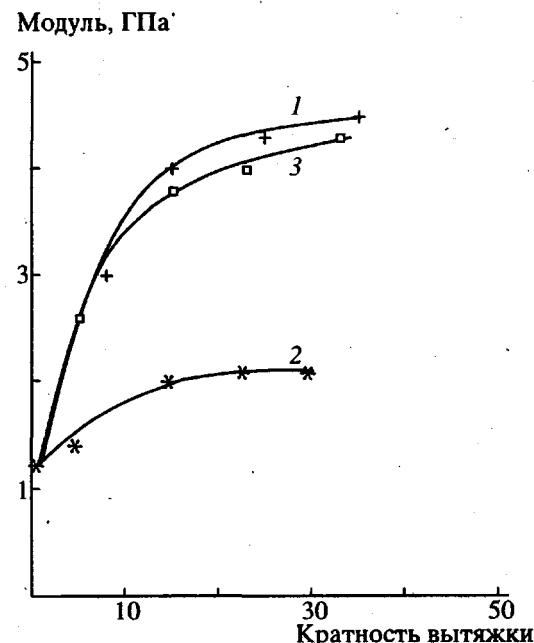


Рис. 8. Зависимость модуля от кратности вытяжки самоармированной композиции ПП-ЖК-полимер (90 : 10) после экструзии с использованием капилляров диаметром 1 (1) и 5 мм (2) или применения мультифиламентной технологии (3).

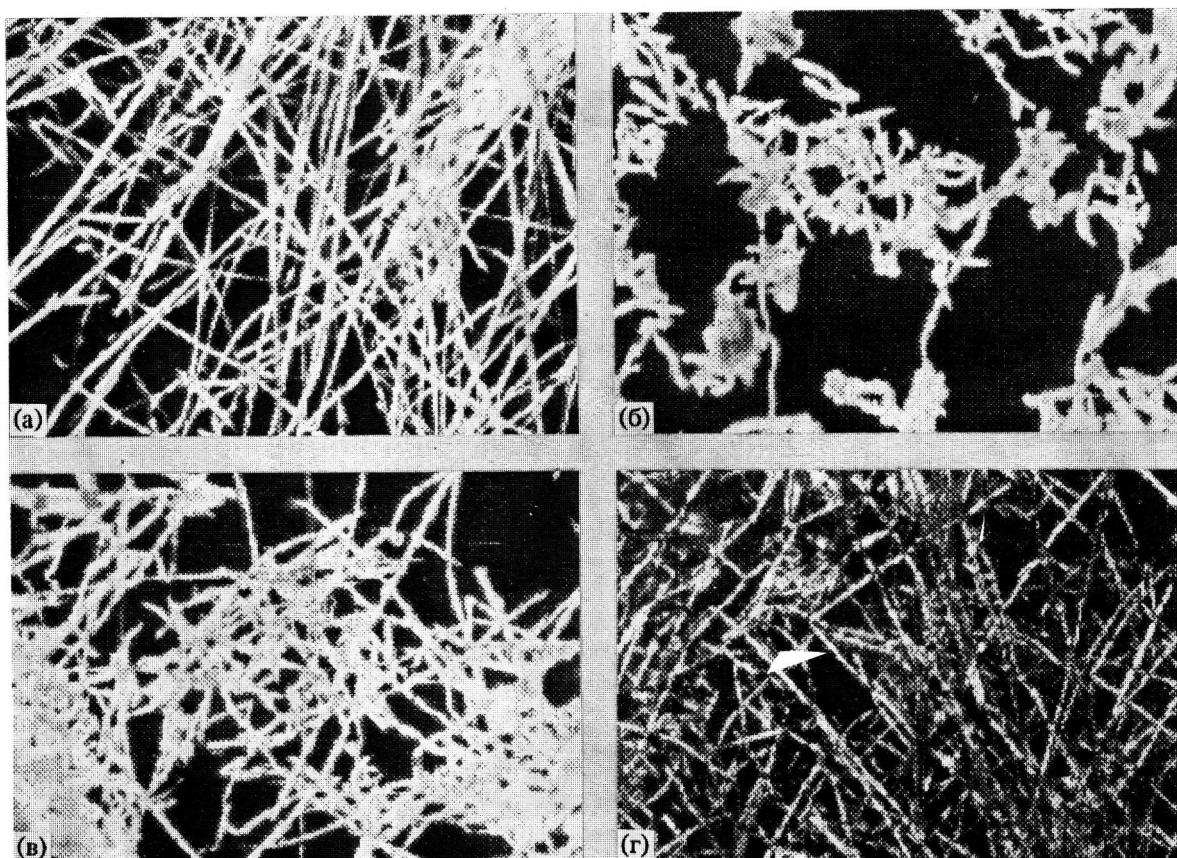


Рис. 9. Оптические фотографии изолированных волокон ЖК-полимера (полученных отмыткой матрицы ПП в горячем толуоле), извлеченных из смесевой композиции ПП–ЖК-полимер (90 : 10): а – волокна из исходных гранул; б – волокна после литьевой переработки композиции при 235°C; в – волокна после литьевой переработки композиции при 190°C; г – волокна, полученные литьевой переработкой композиции после литья под давлением при 190°C.

хические характеристики иллюстрирует рис. 8. Как можно видеть, в данном случае скорость охлаждения достаточно высока, чтобы предотвратить разориентацию и разрыв моноволокон ЖК-полимера.

С целью проверки сохраняет ли полученный описанным способом материал свои самоармирующие свойства в литьевых процессах переработки, сначала в аналогичных режимах были подготовлены нити из чистого ЖК-полимера. Оказалось, что свойства и угол разориентации чистых нитей до и после термообработки в течение 10 мин при 260°C не изменяются. В обычном литьевом процессе эти условия даже менее жесткие (3 мин при 240°C). Следовательно, свойства ЖК-полимера в смеси ПП–ЖК-полимер должны быть достаточно стабильными в процессе переработки.

После разрезания сплавленной мультифиламентной нити на гранулы длиной 10 мм материал был использован в литьевом процессе. Чтобы

убедиться в сохранении свойств композиции, подвергнутой такой процедуре, ПП растворяли в кипящем толуоле. Оставшиеся после отмытки волокна исследовали в оптическом микроскопе (рис. 9). На рис. 9а показаны ЖК-волокна, извлеченные из исходных гранул смеси ПП–ЖК-полимер. После литьевой переработки при 235°C оказалось, что длина отдельных волокон значительно уменьшилась (рис. 9б). Однако понижение температуры процесса до 190°C показало, что в этом случае ЖК-волокна сохраняются значительно лучше (рис. 9в). Величина коэффициента протяженности оказалась равной 80; это относительно небольшое значение, однако достаточное для успешной модификации материала в целом. Приведенные здесь эксперименты показывают потенциальную перспективность работы в этом направлении. В частности, в случае литья под давлением при аналогичных температурах переработки того же исходного материала коэффициент протяженности уже значительно выше и в конечном изделии составляет 150.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенной работы по исследованию самоупрочненных смесей ПП-ЖК-полимер с целью понимания путей физической модификации подобных материалов в процессе переработки следует, что наивысшие механические свойства конечного изделия определяются главным образом скоростью его охлаждения. Для получения хороших результатов на относительно толстых образцах разработана специальная методика приготовления спеченных мультифиламентных нитей. Гранулы, приготовленные из подобных заготовок, могут быть с успехом использованы в промышленных литьевых процессах без значительной потери волоконных свойств, а следовательно, и армирующей способности волокон из ЖК-полимера.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность J.B. Van Mehelen и R.E. Van der Berg за их вклад в анализ морфологии смесей ПП-ЖК-полимер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jansz J.J.C., Peterson C.W.* // Proc. Int. Conf. on PP. London, 1994. P. 237.
2. *Cogswell F.N., Hezzel S.J., Williams D.J.* // Eur. pat. 056.703. 1982.
3. *Baird D.G.* // Polym. News. 1992. V. 17. P. 50.
4. *Grevecoeur G.* Ph. D. Thesis. University Leuven, 1995.
5. *Kiss G.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 410.
6. *Bassett B., Yee A.F.* // Polym. Compos. 1990. V. 11. P. 10.
7. *Weiss R.A., Hyu W., Nicolais L.* // High Modulus Polymers / Ed. by Zachariades A.E., Porter R.S. New York: Marcel Dekker, 1988.
8. *Brostow W.* // Polymer. 1990. V. 31. P. 979.
9. *Siegmann A., Dagan A., Kenig S.* // Polymer. 1985. V. 26. P. 1325.
10. *Куличихин В.Г., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
11. *Blizard J., Baird D.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 653.
12. *Isayev A., Modie M.* // SPE ANTEC'86. Prepr. 1986. P. 573.
13. *Geschke D., Fleischer G.* // Coll. Polym. Sci. 1991. V. 85. P. 127.
14. *Halpin J.C., Kardos J.L.* // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 344.

Preparation and Properties of Self-Reinforced Polypropylene/LCP Blends

Adri R. Postema* and Paul J. Fennis

*Shell Research, Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam
PO Box 38000, 1030 BN Amsterdam, The Netherlands*

Abstract – A high-speed and potentially economic method of creating a composite material of PP with LCPs was explored. In line with the literature on self-reinforced blends, the LCPs were dispersed in the PP matrix in a conventional extrusion process and subsequently drawn in order to accomplish highly uniaxial molecular orientation of the LCP fibres. The highest mechanical properties were found after rapid cooling of the self-reinforced blend, which was optimally exploited in thin filaments where cooling was fast enough to prevent fibre breakup and orientation relaxation. To enable the production of extrudates that are sufficiently thick to be cut into self-reinforced pellets a fused multi-filament technology was developed. In this technology, multiple thin filaments were extruded/drawn and rapidly cooled to a temperature between the crystallization temperatures of the LCP and PP. After solidification of the LCP, the individual filaments were fused to form a single multi-filament strand which was further cooled to room temperature. The thick LCP-reinforced PP strands were cut into pellets and used in injection- and compression molding processes. This processing took place between the melting temperature of the PP and the LCP, with retention of the aspect ratio and the molecular orientation of the LCP fibres.