

УДК 541.64.532.135

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ ТЕРМОПЛАСТОВ С ТЕРМОТРОПНЫМ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИЭФИРОМ¹

© 1996 г. А. В. Сысоев*, С. И. Белоусов*, Ю. К. Годовский*, А. Е. Чалых**

* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

** Институт физической химии Российской академии наук
117071 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 26.04.95 г.

Методами вискозиметрии и электронной микроскопии проведено исследование реологического поведения и фазовой морфологии двухкомпонентных смесей полибутилентерефталата или полипропилена с термотропным ЖК-полиэфиром. Особенностью этой композиции является увеличение вязкости при небольших концентрациях термотропного ЖК-полиэфира. Обсуждаются возможные причины такого поведения.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что смешением двух и более полимеров можно получить композиционный материал, значительно превосходящий по своим свойствам исходные полимеры. В настоящее время широко исследуют смеси полимеров, полученные смешением в расплаве, в состав которых входят термотропные ЖК-полиэфиры (ТПЭФ) [1–17]. ТПЭФ обладают комплексом важных свойств – способностью формировать в расплаве высокориентированную структуру в направлении действия механических полей и сохранять ее при охлаждении, высокими показателями модуля и прочности, низким коэффициентом термического расширения, высокой термической и химической стойкостью. Поэтому получение смесей с ТПЭФ привлекает внимание по нескольким причинам: возможностью придания полимеру необходимых свойств за счет введения ТПЭФ; получение армированных композитов усиленных ТПЭФ, которые не уступают по свойствам композитам, где в качестве наполнителя используют неорганические материалы; понижение себестоимости изделий из ТПЭФ за счет разбавления более дешевым полимером.

Как правило добавлением небольших количеств ТПЭФ можно значительно понизить вязкость расплава смеси [1–4], что позволяет облегчить переработку полимеров с высокой температурой перехода в вязкотекущее состояние и большими ММ. Понижая вязкость композиции, ТПЭФ не изменяет температуру стеклования другого полимера (в случае несовместимых полиме-

ров), как при добавлении пластификатора, приводящего к ее снижению. Все это выгодно отличает ТПЭФ от других полимеров и выдвигает их в наиболее перспективный класс полимеров для создания новых композиционных материалов.

Известно, что смесь из двух несовместимых или частично совместимых полимеров представляет собой гетерогенную систему, где в зависимости от свойств индивидуальных полимеров и условий переработки возможна реализация различных типов фазовой морфологии [18]. Одним из наиболее чувствительных параметров к внутренним структурным и морфологическим изменениям в системе является ее вязкость. В настоящее время нет какого-либо универсального аналитического выражения, определяющего вязкость смеси в зависимости от состава и условий переработки, так как на нее оказывает влияние множество факторов, и каждая пара полимеров характеризуется своим особым поведением. Однако по характеру изменения вязкости возможна качественная оценка внутреннего состояния системы [9].

Как уже отмечено, вязкость расплава композиции значительно падает при добавлении ТПЭФ. Считается, что это происходит в результате превращения частиц дисперсной фазы в волокнистые или коаксиальные структуры, ориентированные в направлении течения, которые выполняют роль своеобразной смазки между слоями композиции, приводящей к скольжению полимеров относительно друг друга по межфазным границам [2, 11]. Такое же явление наблюдается не только для композиций с ТПЭФ, но и для других типов полимеров [19–21]. Ханом было показано [19], что течение двухфазного расплава полимеров с деформируемой дисперсной фазой

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08155).

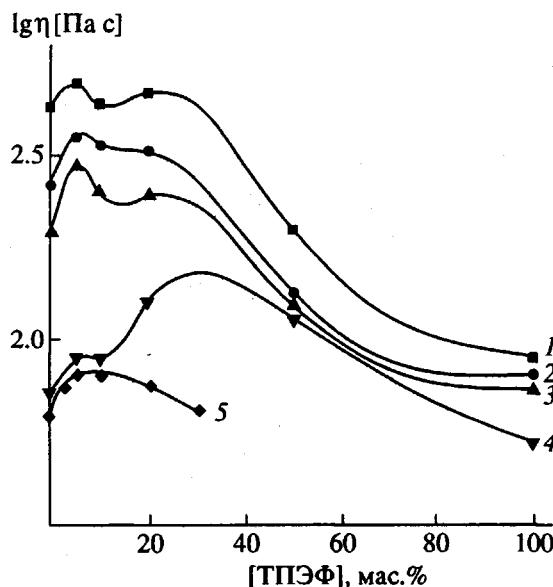


Рис. 1. Концентрационная зависимость эффективной вязкости смеси ПБТФ-ТПЭФ. Скорость сдвига $\gamma = 63$ (1–4) и 251 c^{-1} (5); температура вискозиметрических измерений 240 (1–4) и 270°C (5); температура смешения 240 (1–3, 5) и 260°C (4); время смешения 5 (1), 30 (2) и 60 мин (3–5).

требует меньшего перепада давлений, чем течение исходных полимеров. Бреннан [22] теоретически предсказал уменьшение вязкости расплава смеси в случае бесконечно деформируемых капель.

В последнее время появились работы, где отмечают, что в некоторых смесях с ТПЭФ не наблюдается понижения вязкости [8] и происходит даже ее возрастание [14–16]. Однако эти сведения носят отрывочный характер. Поэтому нами была предпринята попытка более подробного исследования данного вопроса с точки зрения реологических свойств, в которых как правило находят отражение структурные и морфологические изменения, происходящие в процессе смешения полимеров.

В настоящей работе исследуются смеси полибутилентерефталата (ПБТФ) с ТПЭФ, являющимся сополимером *n*-гидроксибензойной кислоты и ПЭТФ с соотношением звеньев $70 : 30$. В работе [16] мы упоминали, что в указанной композиции происходит увеличение вязкости. Этот же эффект наблюдали и в работе [14], где в качестве ТПЭФ был тот же сополимер только в соотношении $60 : 40$. Для данной смеси в процессе смешения возможно протекание процессов трансэтерификации, а также проявление эффектов совместности между компонентами. Поэтому для сравнения нами исследовалась композиция ПП-ТПЭФ, в которой указанные процессы отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смешение осуществляли в расплаве, в статическом смесителе пластикордера "Brabender" (Германия) при 240 и 260°C , скорости вращения ротора 5 об/мин и времени смешения 5 , 30 и 60 мин. Перед смешением гранулы полимеров сушили в вакууме при 120°C и давлении 1.33 Па в течение 24 ч. Состав смесей ПБТФ : ТПЭФ = $95 : 5$, $90 : 10$, $80 : 20$, $70 : 30$, $50 : 50$; ПП : ТПЭФ = $95 : 5$, $90 : 10$, $80 : 20$.

Реологические характеристики исследовали методом капиллярной вискозиметрии на приборе "Reoscope-1000" фирмы "Ceast" (Италия) при 240°C . Использовали капилляр с отношением длины к диаметру $L : D = 40$. Данные обрабатывали по методике, предложенной фирмой с обсчетом на ЭВМ. При вычислении вводили поправку Рабиновича, концевые эффекты не учитывали вследствие использования капилляра с большим $L : D$. Непосредственно перед вискозиметрическими измерениями образцы сушили повторно.

Релаксационные и фазовые переходы оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-7.

Морфологию смесей исследовали с помощью электронной микроскопии на приборе PSEM-500 ("Philips", Голландия) со сколов, полученных при закаливании образцов в среде жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость эффективной вязкости смесей ПБТФ-ТПЭФ. Для исходных компонентов вязкость ТПЭФ ниже, чем у ПБТФ. Однако для смесей с содержанием ТПЭФ 5 , 10 и 20% наблюдается увеличение вязкости по сравнению с чистым ПБТФ. Такой эффект аномального роста вязкости является нетипичным для композиций, содержащих ТПЭФ. Предполагается, что рост вязкости может быть связан с протеканием реакции трансэтерификации между компонентами [14], которая имеет место в случае, когда вместо ПБТФ использовали полигексаметилентерефталат [9]. Несомненно, протекание реакции должно зависеть от времени смешения компонентов в расплаве и его температуры. Как показывают кривые 1, 2 и 3 (рис. 1), характер увеличения вязкости не зависит от времени смешения. Не изменяется он и при изменении температуры вискозиметрических измерений с 240 до 270°C , как это видно из кривой 5. В то же время кривая 4, соответствующая более высокой температуре смешения (260°C), отличается от кривых 1–3. На ней максимум вязкости находится в области $20\%-ного$ содержания ТПЭФ, и при содержании 50% последнего ее значение выше, чем для составов, содержащих 0 , 5 и 10% ТПЭФ. Возможно, что это обусловлено раз-

личной термической устойчивостью компонентов.

На рис. 2 показана зависимость эффективной вязкости композиции от времени смешения при 260°C. Видно, что наибольшее падение вязкости от времени происходит для чистого ПБТФ и составов с его содержанием 95 и 90%, а наименьшим падением характеризуются смеси с содержанием ТПЭФ более 20%. По-видимому, это различие обусловлено значительно меньшей устойчивостью ПБТФ к температурно-временным режимам переработки, в результате чего максимальное значение вязкости на кривой 4 находится в области более высокого содержания ТПЭФ. Таким образом, исходя из того, что реологическое поведение смесей при 240°C не зависит от времени смешения, можно предположить, что реакция трансэтерификации не является причиной возрастаания вязкости, так как в противном случае имели бы место отличия в поведении смесей, полученных за время смешения 30 и 60 мин от 5 мин, где ее воздействие было бы минимальным.

Данное предположение хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью ДСК, хотя применение ДСК для анализа этой композиции имеет трудности из-за того, что температуры стеклования ПБТФ и ТПЭФ близки (45 и 65°C соответственно) и на термограммах смесей идентифицируются в виде одного перехода. Однако по сравнению тепловых свойств образцов в зависимости от температуры и продолжительности смешения возможна качественная оценка внутреннего состояния системы. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости температур стеклования T_c и плавления T_m кристаллической фазы ПБТФ от температурно-временных параметров переработки. Как видно, при увеличении температуры и продолжительности смешения температуры переходов остаются практически неизменными. Кроме того в работе [6] авторы, исследуя смеси ПБТФ-ТПЭФ методом ядерного магнитного резонанса, отмечают отсутствие реакции между компонентами для пленок, полученных при 250°C, и проявление эффектов совместности в данной композиции.

Чтобы избежать влияния совместности и реакций межцепного обмена компонентов, в качестве модельной системы была исследована композиция ПП-ТПЭФ. Кривые течения этой композиции представлены на рис. 4. Видно, вязкость чистого ТПЭФ ниже вязкости ПП во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига; соотношение значений вязкости ПП : ТПЭФ изменяется от 0.70 в области низких скоростей сдвига до 0.90 в области высоких скоростей. Это очень близко к соответствующему соотношению ПБТФ : ТПЭФ, изменяющемуся от 0.77 до 0.70. Для смесей с содержанием ТПЭФ до 10% реологическое поведе-

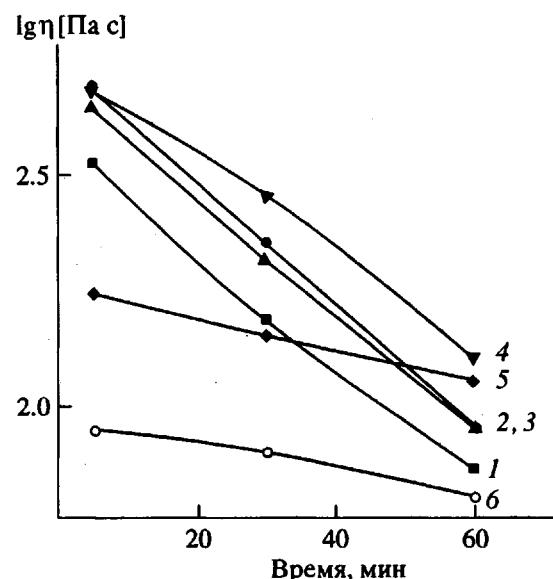


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от времени смешения при температуре 260°C. Скорость сдвига 63 с⁻¹, содержание ТПЭФ в смеси с ПБТФ 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 50 (5) и 100% ТПЭФ (6).

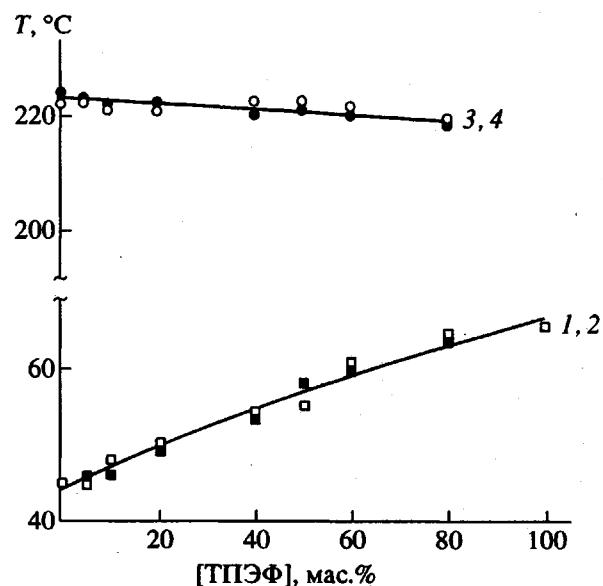


Рис. 3. Концентрационная зависимость температур стеклования (1, 2) и плавления (3, 4) ПБТФ в его смеси с ТПЭФ. Время смешения 5 (1, 3) и 60 мин (2, 4); температура смешения 240 (1, 2) и 260°C (3, 4).

ние определяется поведением матричного компонента: так, кривая 2, где состав композиции 95 : 5, совпадает с кривой 1 для чистого ПП, а кривая 3 лишь незначительно ниже ее в области низких скоростей сдвига и совпадает с ней в области высоких скоростей. Увеличение содержания ТПЭФ до 20% (кривая 4) приводит к понижению вязкости смеси.

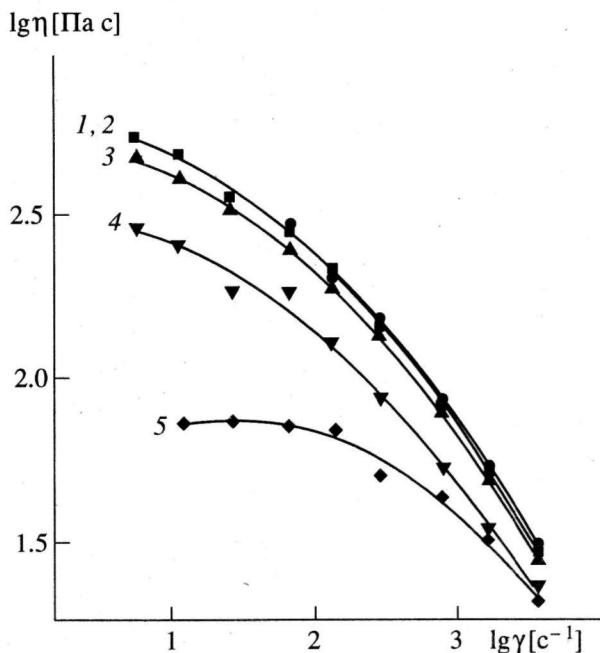


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для смеси ПП-ТПЭФ с содержанием ПП 100 (1), 95 (2), 90 (3), 80 (4) и 0% (5). Время смешения 60 мин при 240°C.

Таким образом, метод капиллярной вискозиметрии показал, что при добавлении небольшого количества ТПЭФ к ПБТФ происходит аномальный рост вязкости, характер которого не зависит от продолжительности смешения и температуры вискозиметрии; в смесях с ПП этот эффект отсут-

ствует, и при содержании ТПЭФ до 10% вязкость смесей практически не отличается от вязкости чистого компонента. Исходя из предложенного механизма понижения вязкости [2, 11], представляется интересным рассмотреть морфологию смесей, образующуюся после продавливания их через капилляр. Хорошо известно, что одним из определяющих факторов деформации частиц дисперсной фазы в фибрillы является отношение вязкостей полимеров. Авторы работы [23] наблюдали максимум фибрillизации при соотношении вязкости компонентов, близким к единице. В работах [10, 17] отмечали, что наиболее благоприятным условием образования фибрill является такое соотношение, когда вязкость матрицы выше вязкости дисперсной фазы. В нашем случае вязкость ТПЭФ ниже вязкостей ПБТФ и ПП в области скоростей сдвига от 6.3 до 2512 c^{-1} , и соотношения вязкостей полимеров для обеих систем существенно не отличаются друг от друга.

На рис. 5а представлена морфология смеси ПБТФ-ТПЭФ состава 70 : 30 после смешения в расплаве. Видно, что смесь представляет собой гетерофазную систему, в которой сферические частицы ТПЭФ равномерно распределены в матрице ПБТФ. Известно, что в процессе течения расплава смеси полимеров через капилляр частица дисперсной фазы подвергается продольной деформации на входе в канал капилляра и сдвиговой деформации при течении в нем. В результате этого возможна реализация различных типов фазовой морфологии композиции: фибрillлярной, которая образуется на входе в капилляр, ее разру-

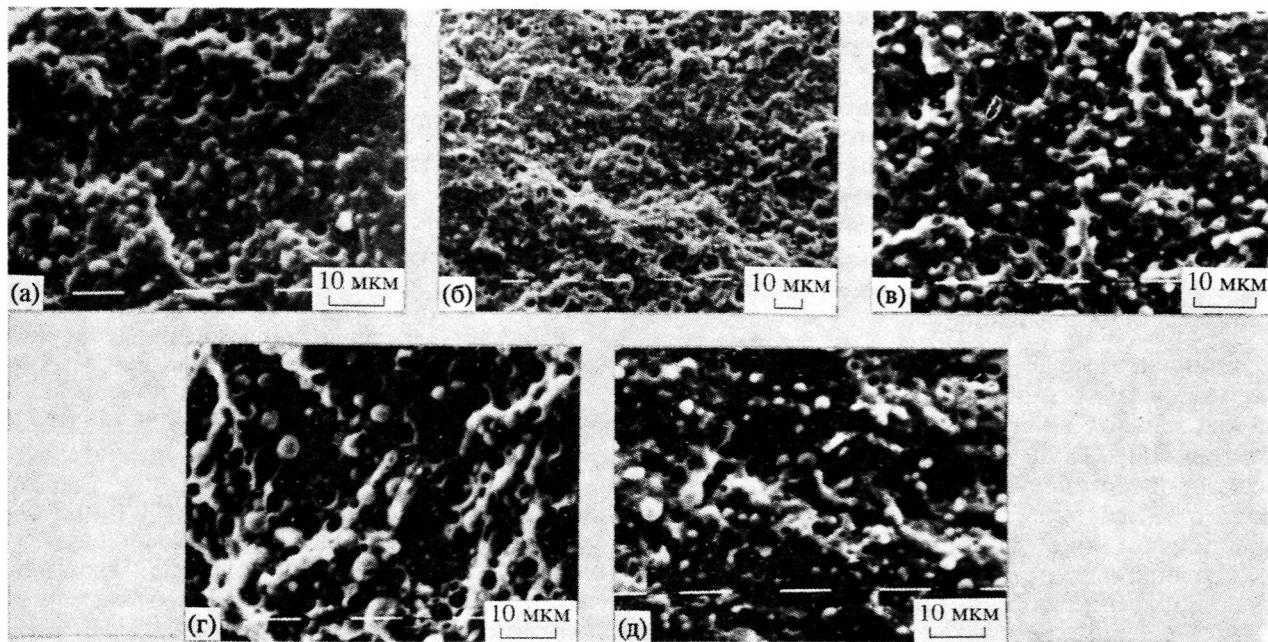


Рис. 5. Электронные микроскопические фотографии сколов композиции ПБТФ : ТПЭФ состава 70 : 30 перед вискозиметрией (а) и после вискозиметрии при скорости сдвига 126 (б, г) и 1585 c^{-1} (в, д); $L : D = 1.5$ (б, в) и 40 (г, д).

шение после входа в результат перестроения течения от продольного к сдвиговому и релаксации напряжений деформированной частицы; при дальнейшем течении снова возможно возникновение фибриллярной структуры или какой-либо другой в результате процессов миграции, агрегации и взаимодействия частиц дисперсной фазы. На рис. 5б–5д приведены результаты исследований морфологии смеси ПБТФ–ТПЭФ, продавленной через капилляры диаметром 1 мм и разной длины с отношением $L : D = 1, 5$ и 40 при различных скоростях сдвига. Из представленных фотографий видно, что морфология смеси перед продавливанием через капилляр и после этого практически не зависит от длины капилляра и скорости сдвига, что свидетельствует об устойчивом состоянии композиции. Аналогичную морфологию наблюдали после прохождения смесей через капилляр с $L : D = 10$ и для смесей с меньшим содержанием ТПЭФ. Для композиций с ПП (рис. 6) морфология также представлена сферическими частицами, устойчивыми к продольно-сдвиговой деформации.

Таким образом, из полученных результатов следует, что данные композиции остаются стабильными при течении в капилляре. Из гидродинамической теории деформации и разрушения жидкой капли в жидкой среде известно, что капля может оставаться недеформированной при ее размерах 1 мкм и менее, когда межфазные поверхностные силы преобладают над силами, стремящимися деформировать частицу. Как видно из рис. 5 и 6, в исследуемых композициях существует множество таких мелких частиц дисперсной фазы. Согласно исследованиям Хана [19], при одном и том же объемном содержании частиц гидродинамическое взаимодействие наибольшее в случае, когда размер частиц очень мал; в результате происходит возрастание вязкости расплава. Не исключено, что в композиции ПБТФ–ТПЭФ рост вязкости происходит по этой причине, и не выполняется тот механизм ее понижения, о котором упомянуто ранее [2, 11].

Неясным остается вопрос о влиянии частичной совместимости компонентов на реологическое поведение композиции ПБТФ–ТПЭФ. Авторы работ [7, 8] на примере смеси ПЭТФ с ТПЭФ предполагают, что из-за частичной совместимости нет ожидаемого понижения вязкости в этой системе и, что данный эффект препятствует образованию фибрил из ТПЭФ.

Таким образом, проведенные исследования композиций ПБТФ и ПП с ТПЭФ с точки зрения реологии, морфологии и тепловых свойств свидетельствуют о том, что в композиции ПБТФ–ТПЭФ отмечается увеличение вязкости при малых добавках ТПЭФ, и ее значение выше значения наиболее вязкого компонента. Этот процесс,

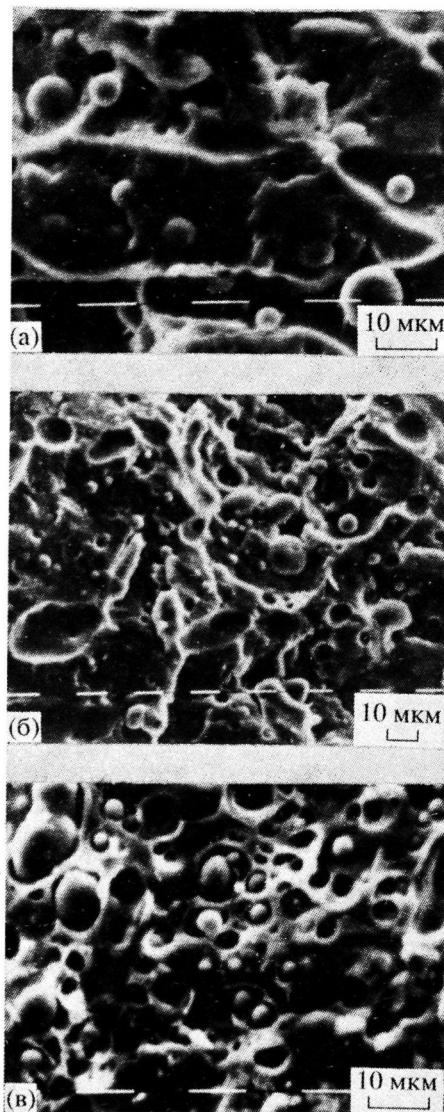


Рис. 6. Электронные микрофотографии сколов ПП : ТПЭФ состава 80 : 20 перед вискозиметрией (а) и после вискозиметрии при скорости сдвига 126 с^{-1} и $L : D = 1.5$ (б), 40 (в).

по-видимому, не связан с реакциями межцепного обмена. Анализ морфологии смесей указывает на то, что композиции находятся в устойчивом, стабильном состоянии при прохождении их через капилляр в результате чего не выполняется предложенный механизм снижения вязкости [2, 11]. Более того, наличие множества мелких, стабильных к деформации частиц может служить причиной аномального роста вязкости композиции. Пока еще остается неясным вопрос о влиянии частичной совместимости компонентов на этот процесс, который требует дополнительного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seigmann A., Dagan A., Kenig S. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1325.

2. Weiss R.A., Wanso H., Nicolais L. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 684.
3. Isayev A.I., Modic M. // Polymer Composites. 1987. V. 8. № 3. P. 158.
4. Dutta D., Fruitwala H., Kohli A., Weiss R.A. // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 17. P. 1005.
5. Blizzard K.G., Baird D.G. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.
6. Kimura M., Porter P.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 1697.
7. Brostow W., Dziemianjewicz T.S., Romanski J., Werder W. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. P. 785.
8. Sukhadia A.M., Don D., Baird D.G. // Polym. Eng. Sci. 1990. V. 30. № 9. P. 519.
9. Croteu J.-F., Laivns G.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. № 11/12. P. 2377.
10. Beery D., Kenig S., Siegmann A. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 6. P. 451.
11. Mehta A., Isayev A.I. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 13. P. 971.
12. La Mantia P., Valenza A., Maganini P.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. № 6. P. 1257.
13. Белоусов С.И., Годовский Ю.К., Матвеев В.В., Сапожникова И.В., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 99.
14. Ajji A., Gignac P.A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 903.
15. Santamarja A., Pena I.I., Munoz M.E., Zaldia A. // 3rd Eur. Symp. "Polymer Blends". Cambridge, 1990. P. D21/1.
16. Белоусов С.И., Сысоев А.В., Годовский Ю.К. // Тез. докл. III Междунар. симп. "Современные проблемы реологии, биореологии и биомеханики". Москва, 1992. С. 55.
17. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
18. Van Oene H. // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 448.
19. Han C.D. // Multiphase Flow in Polymer Processing. New York: Acad. Press, 1981.
20. Мирошников Ю.П., Андреева Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 579.
21. Shin C.K. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 328.
22. Brennan C. // Can. J. Chem. Eng. 1975. V. 53. P. 126.
23. Цебренко М.В., Виноградов Г.В., Аблазова Т.И., Юдин А.В. // Коллоид. журн. 1976. Т. 38. № 1. С. 200.

Rheological Behavior of Thermoplastic Blends Containing a Thermotropic Liquid-Crystalline Polyester

A. V. Sysoev*, S. I. Belousov*, Yu. K. Godovsky*, and A. E. Chalykh**

* Karpov Institute of Physical Chemistry
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia
** Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 31, Moscow, 117071 Russia

Abstract—Rheological behavior and phase morphology of binary blends comprising poly(butylene terephthalate) or polypropylene and a thermotropic LC polyester were studied by viscometry and electron microscopy. A specific feature inherent to these blends is that their viscosity increases at low concentrations of thermotropic LC polyester. The reasons that may account for such behavior are discussed.