

УДК 541.64.532.135.539.3

ВЛИЯНИЕ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИСУЛЬФОНА С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СОПОЛИЭФИРОМ¹

© 1997 г. И. П. Гетманчук*, В. Ф. Шумский*, Ю. С. Липатов*,
И. Л. Парсамян**, В. Г. Куличихин**

* Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253160 Киев, Харьковское ш., 48

** Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.04.95 г.
Принята в печать 12.01.96 г.

Исследовали реологические свойства композиций полисульфона с ЖК-сополиэфиром в отсутствие и в присутствии коротких стеклянных волокон. На концентрационных зависимостях вязкости расплавов бинарных композиций при малом содержании сополиэфира наблюдается положительное отклонение от аддитивности, а при большом – отрицательное. При наполнении смеси 20% стекловолокна амплитуда отклонений от аддитивности снижается, т.е. стекловолокно не увеличивает межфазного взаимодействия компонентов. Введение стекловолокна усиливает сополиэфир, в то время как механические свойства полисульфона практически не зависят от содержания стекловолокна. При использовании смесевых матриц эффект усиления наблюдается в узком диапазоне содержания стекловолокна (5–7%) и его масштаб выше для матриц, в которых дисперсионной средой является сополиэфир.

Ранее нами были исследованы реологические и физико-механические свойства ЖК-сополиэфира ПЭТФ с *n*-оксибензойной кислотой, а также его смесей с термопластичным полисульфоном (ПСФ) в присутствии наполнителей различной дисперсности и природы поверхности [1–4]. Реология наполненного сополиэфира определяется эволюцией его структуры при изменении температуры: в низкотемпературной области реологическое поведение зависит в основном от наличия в ЖК-сополиэфире гетерогенностей кристаллической природы, а в высокотемпературной области гомогенного нематического состояния – от структурообразования активного дисперсного наполнителя. Исходя из реологических свойств тройной системы термопласт–сополиэфир–наполнитель (сажа) предположили, что имеет место усиление взаимодействия между термопластом и ЖК-сополиэфиром при его содержании в смеси до 30% в присутствии наполнителя. Было также показано, что при низких концентрациях дисперсного наполнителя вязкость наполненного ЖК-сополиэфира проходит через минимум, концентрационному положению которого соответствует максимум модуля упругости твердых экструдатов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4050).

В последнее время возрастает число работ по исследованию свойств (в основном механических) волокнистых композитов на основе ЖК-полимеров (например, работа [5]). Несмотря на то, что анизотропия в таких системах обусловлена в основном ЖК-матрицей, наличие высокомодульных волокон приводит к возрастанию не только модуля упругости, но и прочности в направлении ориентации. В то же время реология таких систем остается малоизученной, хотя на принципиальные отличия реологических свойств полимеров, содержащих дисперсный и волокнистый наполнители, указывалось в работах [6, 7].

Исходя из изложенного, цель настоящей работы – исследование реологических и физико-механических свойств смесей термопласта с ЖК-полимером с волокнистым наполнителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальных исследований в качестве ЖК-полимера использовали сополиэфир (СПЭ) полиэтилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой (мольное соотношение 40 : 60, $\eta_{уд} = 0.51$ в трифторуксусной кислоте). Таким образом, данный СПЭ имеет более низкую ММ по сравнению со СПЭ, исследованным ранее [4]. Температура размягчения (плавления) СПЭ ~ 180°C. Напомним, что СПЭ имеет два главных релаксаци-

онных перехода $T_{c1} = 70$ и $T_{c2} = 160^\circ\text{C}$, которые соответствуют проявлению крупномасштабной подвижности участков цепей, обогащенных ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислотой соответственно. В качестве второго компонента выбрали термостойкий термопласт – ароматический ПСФ с теми же характеристиками, что и использованный в работе [4]: степень полимеризации ~80, показатель текучести расплава 5.6 г/10 мин, температура стеклования ~180°C, температура размягчения (текучести) ~230°C.

Наполнителем служило стекловолокно, которое предварительно нарезали на отрезки длиной 2–2.5 мм. При смешении с полимерными компонентами стекловолокно дробилось и окончательно в смеси имело следующие размеры: $d = 5.6 \text{ мкм}$, $l = 100\text{--}280 \text{ мкм}$ и $l/d = 18\text{--}50$. Содержание стекловолокна в СПЭ, ПСФ и смесях ПСФ–СПЭ составляло 2, 5, 10 и 20 мас. %. Смешение проводили в микросмесителе ротационно-плунжерного типа (минимальная загрузка 3.5 г) при 235°C; длительность процесса в среднем 30 с. Микрофотография пленки СПЭ, наполненного 20% стекловолокна, дает представление о равномерности распределения наполнителя в полимерной матрице (рис. 1).

Для реологических измерений из исходных СПЭ, ПСФ, смесей ПСФ–СПЭ (которые также пропускали через смеситель при 235°C) и их композиций со стекловолокном прессовали диски диаметром 32 и толщиной 0.7 мм при 240°C. Полученные образцы перед измерениями предварительно высушивали в вакуумном шкафу при 120°C в течение 10 ч.

Реологические измерения в установившемся режиме течения проводили на реометре ПИРСП [8] с рабочим узлом конус–плоскость в области температур 200–300°C и в интервале скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 7.32 \times 10^{-3}\text{--}7.32 \times 10^1 \text{ с}^{-1}$. Механические характеристики экструдатов измеряли на разрывной машине “Инстрон-1122” при комнатной температуре и скорости растяжения 10 мм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим реологические свойства наполненных смесей выбранных полимеров. На рис. 2 приведены кривые течения СПЭ (сплошные линии) и ПСФ (штриховые) при различных температурах, а на рис. 3 – смесей ПСФ – СПЭ при 240 и 280°C. Видно, что характер кривых течения ЖК-сополиэфира и термопластичного ПСФ резко отличен: зависимость $\lg \dot{\gamma} / (\lg \tau)$ (τ – напряжение сдвига) для СПЭ идет более круто по сравнению с таковой для ПСФ. Вид кривых течения ЖК-сополиэфира в исследованной области температур свидетельствует о его вязкопластическом поведении, обусловленном наличием предела текучести. Существование предела текучести у ЖК-полимера обычно связы-

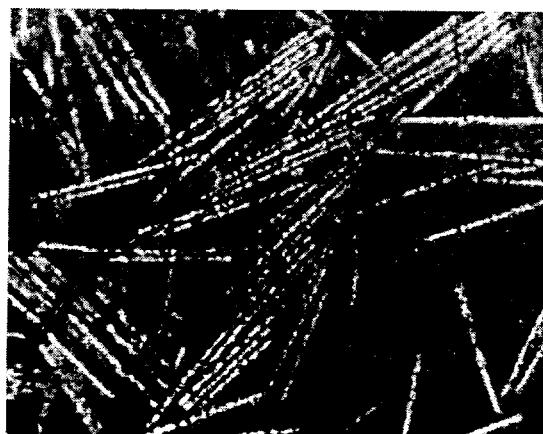


Рис. 1. Микрофотография пленки смеси СПЭ–стекловолокно. $\times 145$.

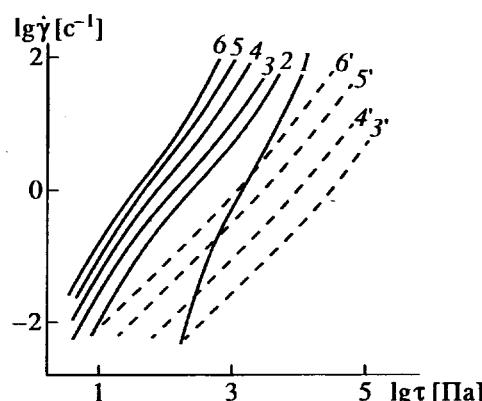


Рис. 2. Кривые течения ЖК-сополиэфира (1–6) и ПСФ (3'–6') при 200 (1), 220 (2), 240 (3, 3'), 260 (4, 4'), 280 (5, 5') и 300°C (6, 6').

вают [3] с наличием в неориентированном ЖК-образце сетки дисклиниаций (точек и линий разрыва оптической однородности среды) источников сопротивления однородному пластическому деформированию анизотропной среды.

Как видно из рис. 2, при уменьшении температуры от 220 до 200°C происходит рост величины предела текучести более чем на порядок (это можно легко продемонстрировать, используя хорошо известное уравнение Кессона), тогда как в области 220–300°C предел текучести имеет один и тот же порядок величины. Основной причиной эффекта является присутствие в СПЭ блочных оксибензоатных последовательностей. Это приводит к наличию как минимум двух релаксационных переходов в области 70–160°C, плавление основной части кристаллитов при 180°C и плавление локальных кристаллитов, обогащенных блоками оксибензойной кислоты, при температурах, превышающих 220°C.

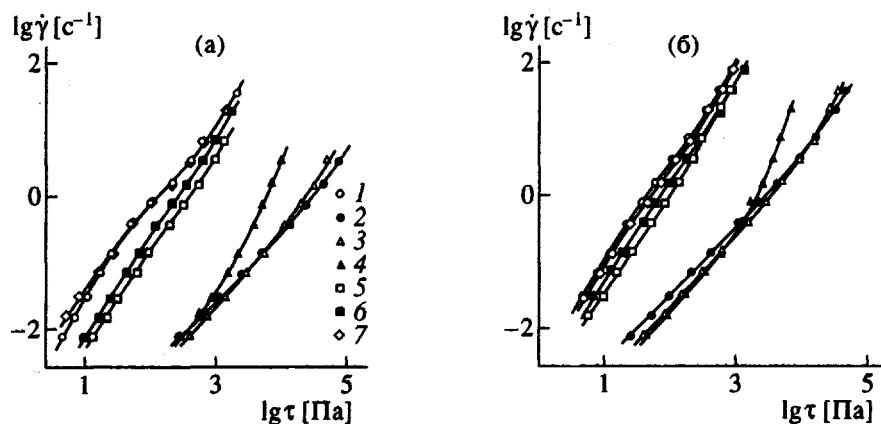


Рис. 3. Кривые течения СПЭ (1), ПСФ (2) и смесей ПСФ : СПЭ состава 9 : 1 (3), 7 : 3 (4), 5 : 5 (5), 3 : 7 (6) и 1 : 9 (7). $T = 240$ (а) и 280°C (б).

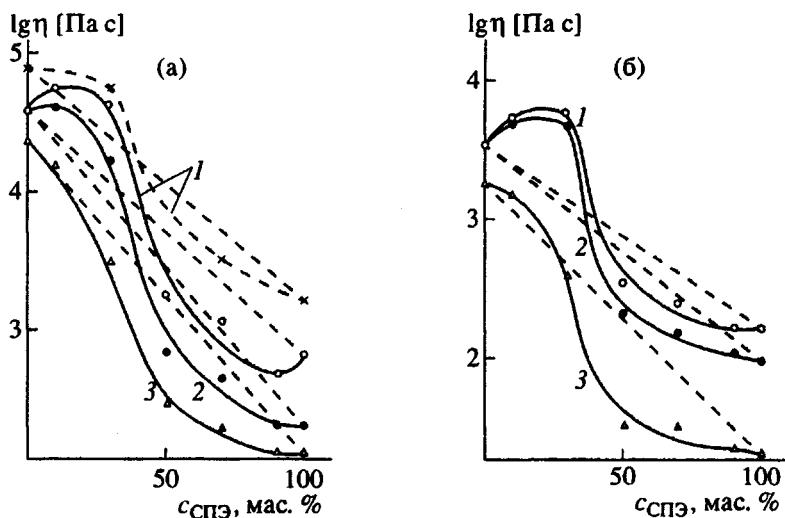


Рис. 4. Зависимость вязкости от состава смеси ПСФ-СПЭ при $\lg \dot{\gamma} : -2.14$ (1), -0.88 (2), 0.53 c^{-1} (3). $T = 240$ (а) и 280°C (б).

Таким образом, несмотря на то, что СПЭ размягчается (течет) уже при 180°C , в нем сохраняются редкие кристаллиты, обусловленные оксибензоатными последовательностями, которые повышают вязкость и усиливают ее аномалию вплоть до 220°C . Следовательно, СПЭ при 200°C является гетерогенным или двухфазным по структуре. Выше 220°C в расплаве СПЭ образуется гомогенная нематическая структура. Это отличает данный СПЭ ($\eta_{\text{уд}} = 0.51$) от изученного ранее с $\eta_{\text{уд}} = 0.8$ [4], у которого нематическая структура, несложненная структурной сеткой кристаллической природы, реализуется при $T > 250^\circ\text{C}$. Таким образом, вязкопластическое поведение исследованного в данной работе СПЭ при 200°C кроме традиционных дисклиниаций усиливается наличием в расплаве структурной сетки, узлами которой являются локальные кристаллиты.

ПСФ практически во всей исследованной области скоростей и напряжений сдвига (рис. 2) при

240 – 300°C ведет себя как ньютонаевская жидкость. Отклонение от ньютонаевского режима течения наблюдается только при высоких скоростях.

Как видно из рис. 3, при введении в ПСФ до 30% СПЭ вязкость смесей в области высоких скоростей и напряжений сдвига снижается, а при низких $\dot{\gamma}$ и τ либо не изменяется, либо несколько увеличивается по сравнению с вязкостью исходного ПСФ. Одновременно возрастает степень аномалии вязкости. При концентрациях СПЭ более 30% во всем диапазоне скорости сдвига вязкость смесей резко снижается. Вид кривых течения при всех температурах определяется компонентом, содержание которого в смеси превышает 50%.

Зависимости вязкости от состава смеси ПСФ-СПЭ при 240 и 280°C , а также при разной скорости сдвига представлены на рис. 4а и 4б соответственно. Видно, что в области низких и средних скоростей сдвига при концентрациях СПЭ до 30%

экспериментальные значения вязкости смесей выше аддитивных, причем вязкость смеси η_{cm} возрастает по сравнению с η_{PCE} . В высокоскоростной области в этом же диапазоне составов $\eta_{cm} < \eta_{PCE}$. S-образный характер зависимости η_{cm} от состава как правило обусловлен инверсией фаз. При концентрациях СПЭ > 30% наблюдаются только отрицательные отклонения экспериментальных значений вязкости смесей от правила логарифмической аддитивности. Такой характер зависимости η_{cm} (состав) при всех температурах сохраняется и при условии $\tau = \text{const}$.

Интересно отметить, что область концентраций 50–70% СПЭ, в которой наблюдается резкое снижение вязкости смеси, характеризуется некоторым увеличением энергии активации вязкого течения G , тогда как при остальных концентрациях зависимость G_{cm} от состава примерно следует правилу аддитивности. Все это хорошо видно из рис. 5 и 6, на которых соответственно представлены температурные зависимости η_{cm} и зависимость энергии активации течения от состава. Возможно, повышение G_{cm} в области инверсии фаз отражает увеличение степени гетерогенности системы.

О плавлении редкой сетки локальных кристаллических узлов в СПЭ при 220°C свидетельствует излом аррениусовых зависимостей для СПЭ и смесей, содержащих до 30% ПСФ. Отмеченное выше увеличение вязкости смеси по сравнению с η_{PCE} при низких $\dot{\gamma}$ в области концентраций СПЭ менее 30% (рис. 4) было связано [4, 9] с состоянием дисперсии, для которой характерно сильное взаимодействие на границе раздела фаз между ЖК-компонентом и термопластом (такой вывод согласуется с данными работы [10]). При этом существенное значение имеет интенсивность деформирования: увеличение скорости сдвига приводит к тому, что степень положительного отклонения вязкости от аддитивности уменьшается, а отрицательного увеличивается.

Перейдем к рассмотрению реологических свойств смесей ПСФ–СПЭ, наполненных стекловолокном. Кривые течения при разной концентрации стекловолокна и температуре 280°C представлены для следующих систем: СПЭ–стекловолокно и ПСФ–стекловолокно (рис. 7), ПСФ : СПЭ = 7 : 3 + стекловолокно и ПСФ : СПЭ = 3 : 7 + стекловолокно (рис. 8). Такие же зависимости были получены и при других температурах. Как видно из этих рисунков, характер зависимости $\lg \dot{\gamma} / (\lg \tau)$ при различных концентрациях в высокоскоростной области принципиально одинаков для всех указанных систем, и эффективная вязкость наполненных композиций слабо зависит от концентрации стекловолокна. В области низких скоростей сдвига, где вид участков кривых течения для СПЭ определяется наличием предела текучести (а для

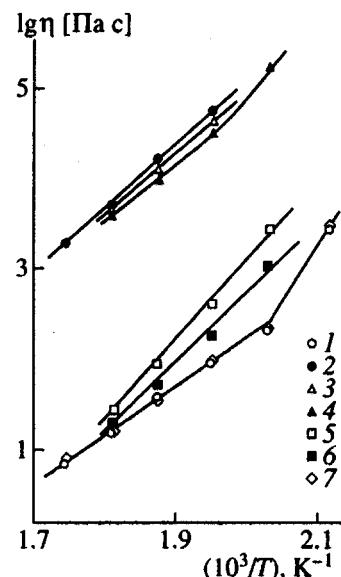


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости СПЭ (1), ПСФ (2) и смесей СПЭ : ПСФ состава 9 : 1 (3), 7 : 3 (4), 5 : 5 (5), 3 : 7 (6) и 9 : 1 (7). $\lg \tau = 2.8 \text{ Па}$.

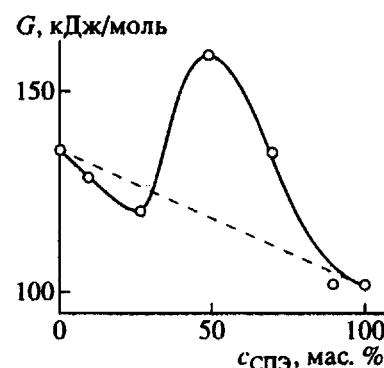


Рис. 6. Зависимость энергии активации течения от состава смеси ПСФ–СПЭ.

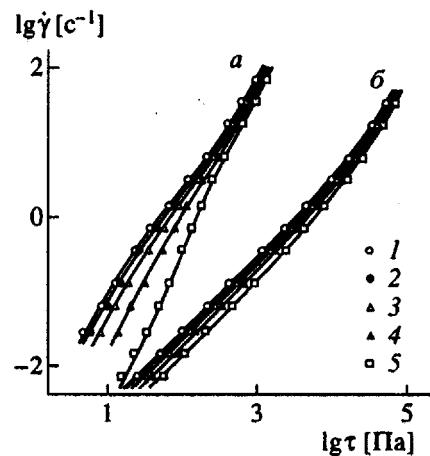


Рис. 7. Кривые течения композиций СПЭ–стекловолокно (а) и ПСФ–стекловолокно (б) при 280°C. Содержание стекловолокна в смеси 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 мас. % (5).

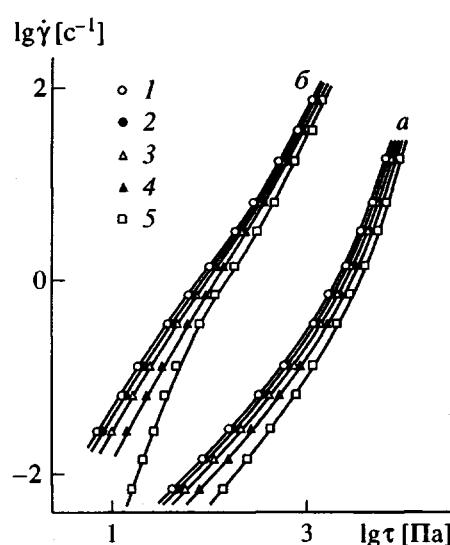


Рис. 8. Кривые течения композиций ПСФ-СПЭ (7 : 3) + стекловолокно (а) и ПСФ-СПЭ (3 : 7) + стекловолокно (б). Содержание стекловолокна в смеси 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4) и 20 мас. % (5).

ПСФ характерно ньютоновское течение), зависимость вязкости от концентрации стекловолокна более ярко выражена для сополиэфирной матрицы, чем для полисульфоновой. И, наконец, характер кривых течения для наполненных смесей ПСФ-СПЭ определяется компонентом, являющимся непрерывной фазой, т.е. для композиции ПСФ-СПЭ (7 : 3) — это ПСФ, а для ПСФ-СПЭ (3 : 7) — СПЭ (рис. 8).

Зависимость вязкости наполненной (20% стекловолокна) смеси ПСФ-СПЭ от содержания СПЭ при $\lg \dot{\gamma} = -2.14$ представлена на рис. 4 (штриховая линия) для 240°C. При сравнении этой кривой с кривой для ненаполненной смеси можно отметить некоторое снижение степени как положительного, так и отрицательного отклонения экспериментальных от аддитивных значений вязкости. Это существенно отличает композицию ПСФ-СПЭ-стекловолокно от композиции ПСФ-СПЭ-ТУ (сажа), исследованной в работе [4]. Для последней обнаружено существенное увеличение масштаба положительного отклонения от аддитивности концентрационной зависимости вязкости (по сравнению с ненаполненной смесью). По-видимому, указанные различия реологического поведения таких тройных систем объясняются разным уровнем взаимодействия между компонентами смеси в присутствии "активного" дисперсного и "неактивного" волокнистого наполнителей, отличающихся величиной удельной поверхности и ее природой.

Исходный ПСФ практически не усиливается стекловолокном. До концентрации стекловолок-

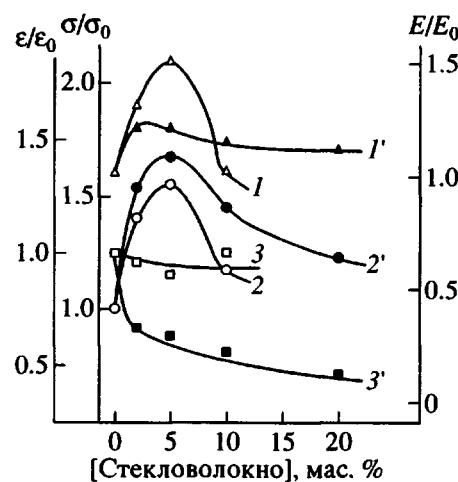


Рис. 9. Зависимость модуля упругости (I , I'), предела прочности (2 , $2'$) и разрывного удлинения (3 , $3'$) от содержания стекловолокна для смесей ПСФ : СПЭ = 3 : 7 (I -3) и 7 : 3 (I' -3'). Измененные величины E , σ и ε пронормированы по их начальным значениям, относящимся к ненаполненному материалу.

на 10% статический модуль упругости при растяжении наполненных экструдатов E находится на уровне 1.1 ГПа, предел прочности σ — 50 МПа, а относительное удлинение при разрыве ε катастрофически падает. Следует отметить, что сама операция смешения ПСФ при 235°C приводит к резкому снижению эластичности материала (ε падает от ~170 до ~18%). Наполнение 10% стекловолокна вызывает дальнейшее падение эластичности до 6%.

Что касается исходного СПЭ, то введение в него стекловолокна существенно увеличивает модуль упругости. Концентрационная зависимость $E(c)$ представляет собой кривую с насыщением при содержании стекловолокна 10%. В этом диапазоне составов модуль упругости возрастает в 2.5 раза и достигает 3–3.5 ГПа. По-видимому, образование непрерывного каркаса стекловолокна и сопровождающая этот процесс разориентация замедляют дальнейшее повышение E в результате введения в СПЭ асимметричного дисперсного наполнителя.

Иная картина наблюдается для наполненных смесей СПЭ-ПСФ состава 3 : 7 и 7 : 3. Соответствующие данные приведены на рис. 9 для образцов, полученных при 240°C. Для обеих смесей характерны экстремальные концентрационные зависимости модуля и предела прочности. Для полимерной смеси с преобладающим содержанием ПСФ экстремумы более плавные и локализованы при содержании стекловолокна 3–5%. При этом модуль упругости возрастает в ~1.2 раза, а предел прочности в ~1.6 раза. Разрывное удлинение снижается от 13 до 6%.

Если матрицей является СПЭ, экстремумы модуля и предела прочности выражены ярче, т.е. усиление композиций проходит в более узком интервале содержания стекловолокна и в отношении модуля более интенсивно, чем в предыдущем случае. Модуль упругости возрастает в ~1.5 раза, а предел прочности – в 1.5–1.6 раз. Необычно ведет себя разрывное удлинение, которое оказывается независящим от содержания стекловолокна.

Эти результаты приводят к гипотезе об определяющей роли СПЭ в процессе усиления наполненных композиций ПСФ–СПЭ–стекловолокно. Вероятно, абсорбционная связь макромолекул СПЭ с поверхностью стекловолокна несравненно более сильная по сравнению со сродством макромолекул ПСФ к поверхности стекловолокна. В результате экструзии вдоль направления течения ориентируются не только стеклянные волокна, но и связанные с ними абсорбционные слои СПЭ. И чем их больше (чем выше содержание СПЭ в матрице), тем сильнее эффект армирования. Образование каркаса стекловолокна (при его содержании более 10%) снижает способность отдельных стеклянных волокон к ориентации, что объясняет снижение модуля упругости и прочности. Но эта гипотеза не объясняет причины постоянства разрывного удлинения композитов для матриц, содержащих 70% СПЭ. Однако не исключено, что определяющую роль здесь играет собственно высокое содержание СПЭ, в то время как волокни-

тый наполнитель не вносит дополнительной дефектности в систему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шумский В.Ф., Древаль В.Е., Гетманчук И.П., Парсамян И.Л., Липатов Ю.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 739.
- Shumsky V.F., Getmanchuk I.P., Parsamyan I.L., Lipatov Yu.S., Kulichikhin V.G. // Polym. Sci. USSR. 1992. V. 34. № 1. P. 56.
- Kulichikhin V.G., Polushkin E., Antipov E., Shumskii V., Volkov V., Plate N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1992. V. 56. P. 79.
- Shumsky V.F., Lipatov Yu.S., Kulichikhin V.G., Getmanchuk I.P. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. P. 352.
- Kim Ho Chul, Kiyoshi T., Klaus F. // Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn. 1990. V. 33. P. 345.
- Малкин А.Я., Эппле Г.В., Грицук А.И. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 4. С. 637.
- Malkin A.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 96. P. 69.
- Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
- Lipatov Yu.S., Shumsky V.F., Rosovitsky V.F., Getmanchuk I.P., Kvita N.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. № 6. P. 941.
- 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.

The Effect of Fibrous Filler on the Rheological and Mechanical Properties of the Blends of Polysulfone with a Liquid-Crystalline Copolyester

I. P. Getmanchuk*, V. F. Shumskii*, Yu. S. Lipatov*,
I. L. Parsamyan**, and V. G. Kulichikhin**

* Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe shosse 48, Kiev, 253160 Ukraine

** Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Rheological properties of the blends of polysulfone with an LC copolyester were studied both in the absence or presence of short glass fibers. Plots of viscosity of the melts of binary blends versus blend composition showed a positive deviation from the additivity pattern at a low content of the copolyester; the deviation was negative at high contents of the copolyester. Filling the blend with glass fiber to a 20% content reduced the amplitude of deviations, that is, the glass fiber did not enhance the interfacial interaction between the components. Introduction of glass fiber reinforced the copolyester, whereas the mechanical properties of polysulfone were almost independent of the content of the glass fiber. When blended matrices were used, the reinforcement was observed in a narrow range of glass fiber contents (5–7%) and the extent of reinforcement was greater for matrices in which the copolyester was the dispersion medium.