

УДК 541.64:536.7:532.135

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НА РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАСПЛАВОВ СОПОЛИЭФИРОВ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРУДАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 1997 г. Х. М. Абдуллаев\*, Ш. Т. Туйчиев\*, М. К. Курбаналиев\*, В. Г. Куличихин\*\*

\* Таджикский государственный университет

734025 Душанбе, пр. Рудаки, 17

\*\* Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук

117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.09.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Изучены кривые течения гомогенных и гетерогенных расплавов сополиэфиров на основе ПЭТФ и ацетоксибензойной кислоты. Подтверждено наличие двух структурных областей расплавов сополиэфиров по температурной шкале: низкотемпературной, где в нематической фазе присутствуют высокоплавкие кристаллиты, и высокотемпературной, где формируется гомогенный нематический расплав. Показано, что аномалия зависимостей  $\lg \dot{\gamma} - \lg t$  и временная нестабильность вязкости гетерофазного расплава обусловлена развитием процессов кристаллизации и дезориентации структурных элементов. Кривые течения ЖК-расплава типичны для вязкопластических систем, причем с повышением ММ и понижением температуры тенденция к существованию предела текучести возрастает. Экструдатам, полученным из гомогенного расплава, соответствуют существенно более высокие значения молекулярной ориентации и прочности по сравнению с экструдатами, сформованными из гетерофазного расплава. Влияние высокоплавких кристаллитов на процессы дезориентации структуры и понижения прочности экструдатов усиливается с увеличением доли мезогенного фрагмента в цепи.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что сополиэфиры на основе ПЭТФ и ацетоксибензойной кислоты (АБК) из-за бифункциональной природы АБК, способной вступать в реакцию гомополиконденсации, являются композиционно-неоднородными. Вследствие этого они обнаруживают две фазовые области. Низкотемпературная – гетерофазная область – соответствует присутствию в ЖК-расплаве сополиэфиров высокоплавких кристаллитов, а высокотемпературная область характеризуется наличием гомогенного ЖК-расплава.

Фазовое состояние расплава существенно влияет на свойства получаемых изделий [1–5]. Общепринятым является формование высокопрочных экструдатов из гомогенного ЖК-расплава. Относительно влияния высокоплавких кристаллитов в ЖК-матрице на механические свойства экструдатов существуют противоречивые мнения. Например, в работе [2] такие кристаллиты рассматривают как усиливающие наполнители, значительно улучшающие свойства экструдатов. В работах [3–5] показано, что высокоплавкие кристаллиты сополиэфиров на основе ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты являются дефектами, ухудшающими молекулярную ориентацию структурных элементов в жидких формующихся струях, приводя-

щими к понижению механических характеристик изделий.

В исследованиях [2–5] прямые количественные результаты характеристик молекулярной ориентации элементов структуры и механических свойств экструдатов не приведены. Поэтому настоящая работа посвящена выяснению влияния фазового состояния сополиэфира на основе ПЭТФ и ацетоксибензойной кислоты на закономерности течения его расплава и на структурно-механические особенности получаемых экструдатов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводили на сополиэфирах с удельной вязкостью  $\eta_{уд} = 0.30$  (образец 1), 0.67 (образец 2) и 0.72 (образец 3), содержащих в основной цепи жесткие мезогенные группы (АБК), разделенные гибкими ПЭТФ-развязками. Соотношение АБК : ПЭТФ = 70 : 30 для образца 1, 65 : 35 для образца 2 и 60 : 40 для образца 3. Синтез сополиэфиров описан в работах [6, 7]. Температура текучести образцов 1–3, определенная поляризационно-оптическим способом, составляет 208, 230 и 211°C соответственно. Полное плавление кристаллитов образцов 1–3, определенное по исчезновению

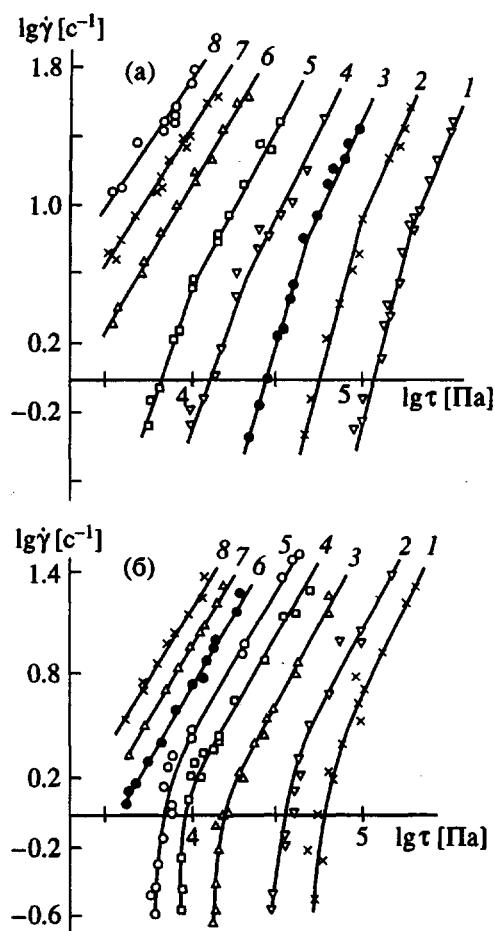


Рис. 1. Кривые течения сополиэфиров 1 (а) и 2 (б). а:  $T = 215$  (1), 220 (2), 225 (3), 230 (4), 235 (5), 240 (6), 245 (7) и  $250^{\circ}\text{C}$  (8); б:  $T = 240$  (1), 245 (2), 250 (3), 255 (4), 260 (5), 265 (6), 270 (7) и  $275^{\circ}\text{C}$  (8).

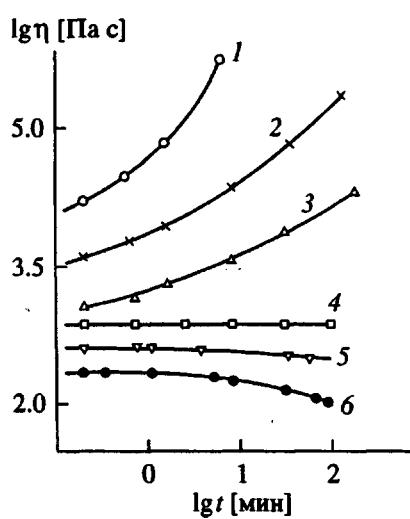


Рис. 2. Кинетика изменения вязкости сополиэфира 1 при  $215$  (1),  $225$  (2),  $235$  (3),  $240$  (4),  $245$  (5) и  $250^{\circ}\text{C}$  (6).  $\lg \tau = 5.2$  (1-3) и  $4.1$  Па (4-6).

криSTALLического рефлекса на большеугловых дифрактограммах происходит при  $235$ ,  $265$  и  $240^{\circ}\text{C}$ . Температура изотропизации сополиэфиров превышает  $400^{\circ}\text{C}$ .

Кривые течения снимали на капиллярном вискозиметре постоянного давления МВ-2М. Экструдаты для механических испытаний и структурных исследований также получены на этом приборе. Разрывную прочность экструдатов определяли при  $25^{\circ}\text{C}$  на вискозиметре растяжения постоянной скорости при скорости деформации  $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

Средний угол разориентации кристаллитов образцов  $\bar{\Delta}\phi$  определяли по полуширине азимутального распределения интенсивности экваториального рефлекса в угле  $2\theta = 19^{\circ}50'$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые течения расплавов сополиэфиров 1 и 2. Характер кривых течения образцов 1 и 3 идентичен, поэтому последние не приведены. Как видно, для обоих образцов форма зависимостей  $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$  разная для различных температурных областей. Если в низкотемпературной области очевидна тенденция к наличию предела текучести при низких напряжениях, приводящая к характерному излому кривых, то высокотемпературные расплавы ведут себя как псевдопластические жидкости с небольшой аномалией вязкости. Для низковязкого образца 1 излом в низкотемпературной области локализован при  $\lg \dot{\gamma}_c = 0.5$ – $0.8 \text{ [c}^{-1}]$ , а для образца 2 при  $\lg \dot{\gamma}_c = 0.1$ – $0.4 \text{ [c}^{-1}]$ , причем величина  $\lg \dot{\gamma}_c$  закономерно понижается с повышением температуры. Естественно, что для образца 2 нижние ветви кривых идут круче.

Природа вязкопластического поведения ЖК-полимеров прежде всего связана с наличием дефектов (дисклинаций), препятствующих достижению ориентированной системы при сдвиговом течении. Наличие дополнительных источников гетерогенности усиливает вязкопластическое поведение. Характер проявления этого эффекта в данном случае зависит от величины удельной вязкости и соотношения гибкого и мезогенного фрагмента в цепи. Вязкопластическое поведение усиливается как с возрастанием длины полимерной цепи, так и с увеличением доли мезогенного фрагмента в ней [8, 9]. Исходя из этого, можно констатировать, что как для сополиэфира с малой  $\eta_{ud}$  и с большим содержанием мезогенного фрагмента (образец 1), так и для полимера с большей удельной вязкостью, но с меньшим содержанием АБК (образец 3), эффект вязкопластичности проявляется путем изменения наклонов кривых течения; для образца с высокой  $\eta_{ud}$  и несколько

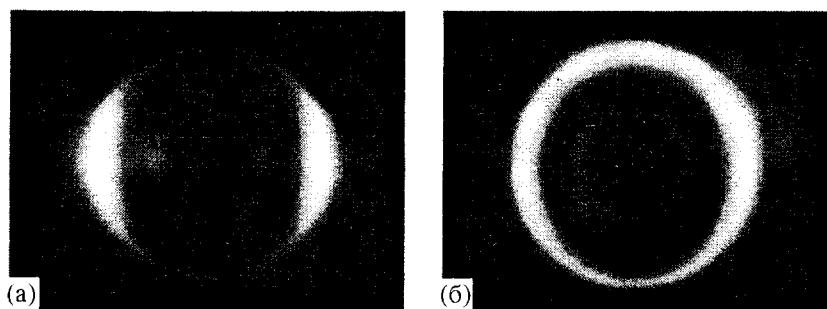


Рис. 3. Большеугловые рентгенограммы экструдатов сополиэфира 1, полученных из расплава при 220°C через 1 (а) и 120 мин термостатирования (б).  $\lg \tau = 5.2$  Па.

меньшим содержанием мезогенных групп (образец 2) наблюдается резкое изменение наклонов кривых с появлением предела текучести.

Вязкопластическое поведение гетерофазных расплавов сополиэфиров может быть усилено присутствием локальных кристаллитов, способствующих образованию дополнительной сетки межмолекулярных контактов. На рис. 2 (кривые 1–3) приведена кинетика изменения вязкости сополиэфира 1 в гетерофазной области. Из кривых видно, что вязкость расплавов со временем возрастает, причем с понижением температуры временная зависимость вязкости выявляется все более четко. Аналогичная зависимость наблюдается для сополиэфиров 2 и 3. Возрастание вязкости сопровождается дезориентацией структурных элементов расплава, о чем свидетельствует постепенный переход рефлекса из дугообразной в кольцевую форму (рис. 3). Дуговое размытие рефлекса (возрастание  $\Delta\phi$ , рис. 4, кривые 1–3) должно было бы приводить к уменьшению его интенсивности  $I$ , однако, как видно из кривой 4 этого рисунка, интенсивность от времени не зависит. Тогда естественно предположить, что наблюдаемая на большеугловых рентгенограммах неизменность  $I$  с ростом  $t$  связана с одновременным развитием двух конкурирующих процессов в текущем расплаве: дезориентацией старых элементов структуры и кристаллизацией новых.

Выше  $T_{пл}$  высокоплавких кристаллитов следы кристаллических рефлексов на большеугловых рентгенограммах исчезают и сополиэфиры образуют гомогенный ЖК-расплав [10]. Кривые течения ЖК-расплавов имеют обычный для термопластов вид с незначительным отклонением от ньютоновского режима течения. Значение показателя степени  $n$  в степенном законе течения [8] составляет 1.55, 1.72 и 1.74 для образцов 1–3 соответственно и от температуры не зависит. Как видно из рис. 2 (кривые 4–6), вязкость гомогенных расплавов сополиэфиров не зависит и от времени. Практически постоянна также величина молеку-

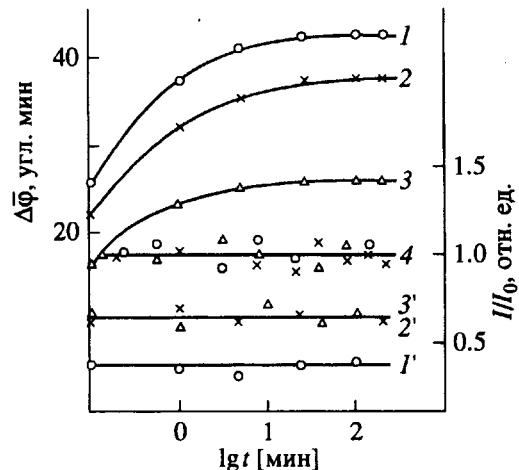


Рис. 4. Кинетика изменения среднего угла разориентации кристаллитов экструдатов, полученных из гетерофазного (1–3), гомогенного (1'–3') расплавов; 4 – относительная интенсивность экваториального рефлекса тех же сополиэфиров. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Точки на кривой 4 соответствуют обозначениям точек на кривых 1–3 и 1'–3'.

лярной ориентации структурных элементов (рис. 4, кривые 1'–3'). Значения энергий активации вязкого течения  $E$  гомогенных расплавов приблизительно одинаковы и равны  $70 \pm 3$  кДж/моль. Подобные значения  $E$  для гетерофазных расплавов образцов 1–3 составляют 124, 140 и 108 кДж/моль. Существенно более высокие значения  $E$  гетерофазных расплавов по сравнению с гомогенными также могут служить косвенным подтверждением образования высокоплавкими кристаллитами дополнительных физических связей, затрудняющих течение расплава.

Как известно [8, 11], прочность полимера в основном определяется двумя факторами: высокой, однородной молекулярной ориентацией и отсутствием макро- и микродефектов. Экструдаты сополиэфиров, полученные из расплавов разной исходной структуры (разной температуры), для ис-

Структурно-механические параметры экструдатов сополиэфиров, сформованных при различных температурах

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$\lg \tau, \text{Па}$	$\bar{\Delta}\phi, \text{угл. град}$	$\sigma, \text{МПа}$
1	220	5.1	26	350
	240	4.0	5	1380
2	245	4.95	22	470
	268	3.92	10	1030
3	225	4.90	18	510
	245	4.07	11	750

пытания на прочность тщательно подбирали путем рассмотрения под микроскопом и испытывали те из них, которые не содержали поверхностных пор и трещин. Результаты проведенных исследований представлены в таблице. Как видно, значения  $\bar{\Delta}\phi$  экструдатов, полученных из гомогенного ЖК-расплава в зависимости температуры и величины сдвигового напряжения в 1.7–5 раза меньше, а их прочность  $\sigma$  в 1.5–4 раза больше соответствующих значений экструдатов, полученных из гетерофазного расплава. При этом разность в значениях  $\bar{\Delta}\phi$  и  $\sigma$  экструдатов гомогенных и гетерофазных расплавов наиболее значительна для образцов 1 и 2 и незначительна для сополиэфира 3. Это означает, что влияние высокоплавких кристаллитов на процессы дезориентации структуры и снижение прочностных показателей экструдатов усиливается с ростом относительной доли мезогенного фрагмента в цепи.

Таким образом, наличие высокоплавкой кристаллической фазы в ЖК-расплаве ухудшает молекулярную ориентацию цепей полимера и приводит к снижению прочностных показателей экструдатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллаев Х.М., Нуруллаев Ш.Ш., Мирджа-нов М.Х., Туйчев Ш.Т. // Докл. АН Таджикистана. 1995. Т. 38. № 5/6. С. 44.
2. Acierno D., La Mantia F.P., Polizotti G., Ciferri A., Valenti B. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 6. P. 1455.
3. Muramatsu H., Krigbaum W.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 4. P. 803.
4. Cuculo J.A., Chen G.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 1. P. 179.
5. Шумский В.Ф., Гетманчук И.П., Парсамян И.Л., Липатов Ю.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 51.
6. Юльчибаев Б.А., Артыкова З.Б., Уринов Э.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 23.
7. Юльчибаев Б.А., Перфилов А.Н., Уринов Э.У., Ашуров Н.Р., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 69.
8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
9. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
10. Абдуллаев Х.М., Нуруллаев Ш.Ш., Мирджа-нов М.Х., Шерматов Д.С. // Тез. докл. Респ. науч.-техн. конф. "Проблемы физики прочности и пластичности". Душанбе: Сино, 1995. С. 40.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.

## The Effect of Phase Heterogeneity on the Rheological Properties of Melted Copolymers and Structural-Mechanical Parameters of Related Extruded Materials

Kh. M. Abdullaev\*, Sh. T. Tuichiev\*, M. K. Kurbanaliev\*, and V. G. Kulichikhin\*\*

\* Tajik State University,

pr. Rudaki 17, Dushanbe, 734025 Tajikistan

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

**Abstract**—The flowability diagrams of homogeneous and heterogeneous melts of the copolymers between poly(ethylene terephthalate) and acetoxybenzoic acid were studied. The results confirmed that there are two temperature regions on the diagrams, corresponding to different structures of the copolyester melts: a low-temperature region, with high-melting crystallites occurring in a nematic liquid-crystal (LC) phase, and a high-temperature region, corresponding to the formation of a homogeneous nematic LC melt. It is shown that an anomaly in the  $\log \dot{\gamma} - \log \tau$  plot and a temporal instability of the viscosity of the heterogeneous melt are caused by the development of processes involving crystallization and misorientation of the structural elements. The flow curves of the LC melt are typical of the viscoplastic systems and show a tendency to limited flowability with decreasing temperature. Materials extruded from a homogeneous melt exhibit a much higher level of molecular orientation and strength as compared to those of the extrudates obtained from a heterophase melt. The effect of high-melting crystallites, leading to the structural disordering and decreasing strength of the extruded material, increases with the proportion of mesogenic fragments in the chain.