

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИ-бис-ТРИФТОРЭТОКСИФОСФАЗЕНА С СОПОЛИМЕРАМИ¹

© 1998 г. Е. К. Борисенкова*, Г. Б. Васильев*, В. Г. Куличихин*, Д. Р. Тур**

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

**** Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28**

Поступила в редакцию 13.05.98 г.
Принята в печать 21.05.98 г.

Исследовано влияние совместимости, фазового состояния компонентов и состава смесей поли-бис-трифтортретоксифосфазена с его сополимерами, содержащими боковые додекафтогептоксигруппы, на реологические свойства смесей. Предложены два критерия, чувствительные к совместимости компонентов – вязкость и напряжение срыва. Совместимые смеси характеризуются положительным отклонением вязкости от аддитивных значений и слабым ростом напряжения срыва с увеличением содержания сополимера. В области инверсии фаз наблюдается минимум вязкости и резкий скачок напряжения срыва. Масштаб изменения этих параметров зависит от содержания длинных фторалкоксигрупп в сополимерах, определяющих совместимость компонентов. Изменение фазового состояния одного из компонентов смеси резко меняет ее реологическое поведение. Если матрицей является мезофазный компонент, наблюдается вязкопластичное поведение смеси (наличие предела текучести), когда же в смеси преобладает изотропный компонент, она течет как вязкоупругая жидкость со срываем при высоких напряжениях сдвига.

Смешение полимеров является одним из наиболее эффективных способов модификации существующих промышленных пластиков. Огромное число работ и монографий посвящено описанию свойств смесей термопластов, включая ЖК-компоненты [1, 2]. В цитируемых работах даны обобщения результатов исследований влияния состава смесей, соотношения вязкостей компонентов, уровня их совместимости, напряжения сдвига и других факторов на реологические свойства, морфологию и механические характеристики полимерных материалов. Это позволяет оптимизировать условия их переработки и расширить области применения.

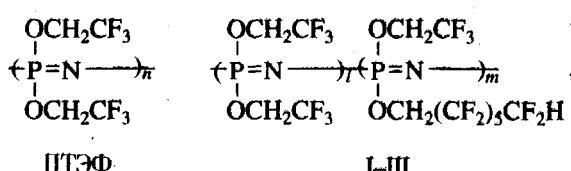
Однако известно сравнительно мало данных по влиянию фазового состояния компонентов смеси на реологические свойства. Редким исключением является работа [3], в которой показано, что изменение фазового состояния, например переход от изотропной дисперсной фазы к ЖК-фа-

зе, может оказывать сильное влияние на реологию и морфологию, а, следовательно, и на механические свойства материала.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава, фазового состояния компонентов, а также их совместимости на реологические свойства смесей поли-бис-трифтогорэтоксифосфазена (ПТЭФ) с его сополимерами, содержащими боковые долекафтогрептокси группы (ДДФГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали смеси ПТЭФ с сополимерами I-III, содержащими 5, 7.5 и 10 мол. % групп ДДФГ соответственно.



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33848c).

где $1 : m = 9 : 1$ (I), $17 : 3$ (II) и $4 : 1$ (III).

Объекты исследования

Смесь	Состав смеси ПТЭФ : сополимер, мол. %	Содержание групп ДДФГ, мол. %	
		в сополимере	в смеси
Ia	90 : 10	5	0.5
Iб	80 : 20	5	1.0
Iв	40 : 60	5	3.0
IIа	93.3 : 6.7	7.5	0.5
IIб	86.7 : 13.3	7.5	1.0
IIв	60 : 40	7.5	3.0
IIг	33.3 : 66.7	7.5	5.0
IIIа	95 : 5	10	0.5
IIIб	90 : 10	10	1.0
IIIв	69.7 : 30.3	10	3.0
IIIг	50 : 50	10	5.0
IIIд	25.4 : 74.6	10	7.5

Состав смесей представлен в таблице.

Сополимеры получали замещением атомов хлора в полидихлорфосфазене двумя алкоголятами – трифторметилом натрия и додекафторметилом натрия. Особенность этих объектов со-

стоит в том, что направленное изменение химической структуры, а именно, введение в ПТЭФ длинных групп ДДФГ, приводит к резкому сокращению температурной области мезофазного состояния, вплоть до ее полного исчезновения. Кроме того, с помощью варьирования структуры сополифосфазенов и температуры можно достичь как вязкопластического поведения, присущего ЖК-полимерам, так и псевдопластического, характерного для линейных гибкоцепных полимеров [4].

Смеси получали совместным растворением ПТЭФ и соответствующего сополимера в общем растворителе – ацетоне при суммарной концентрации 1.0 г/дл с последующим “жестким” осаждением десятикратным объемом дистиллированной воды. Выпавшую в осадок смесь отфильтровывали и сушили на воздухе и в вакууме до постоянной массы. Соотношение компонентов подбирали таким образом, чтобы содержание групп ДДФГ в смесях было равно аналогичному содержанию групп ДДФГ в сополимерах. Это давало возможность сопоставить реологическое поведение смесей и сополимеров, ранее подробно исследованных в работе [4].

Реологические свойства смесей изучали на капиллярном микровискозиметре МВ-3М при 250 и 225°C. В первом случае оба компонента находились в одинаковом фазовом состоянии (изотропный расплав), а во втором в разных (ПТЭФ – в мезофазном состоянии, а сополимеры – в изотропном). Температуры фазовых переходов кристалл-мезофаза T_1 и мезофаза–изотропный расплав $T_{из}$ определяли на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler-TA 400” по стандартной методике в режиме нагревания и охлаждения со скоростью 10 град/мин.

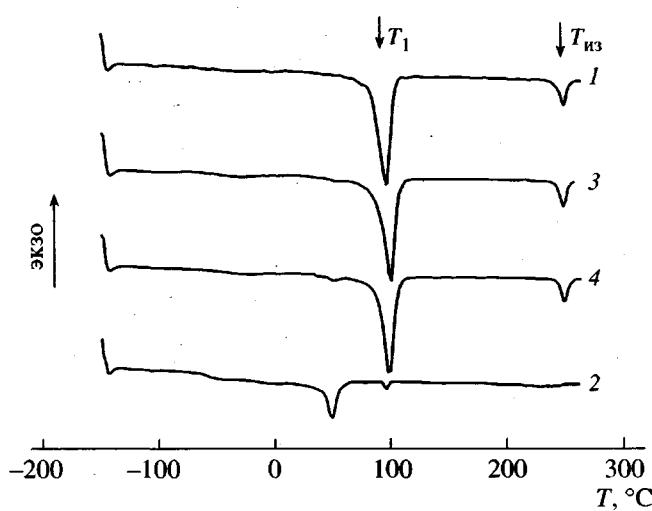


Рис. 1. Термограммы ПТЭФ (1), сополимера I (2), смесей Ia (3) и Ib (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термограммы ПТЭФ, сополимера I и их смесей Ia и Ib. На термограмме ПТЭФ (кривая 1) наблюдается два эндопика. Первый пик при 95°C соответствует переходу T_1 , второй, при 250°C отвечает переходу $T_{из}$. Для сополимера I (кривая 4) переход T_1 смещается к 47°C, а слабый пик $T_{из}$ наблюдается при ~100°C. Термограмма смеси Ia (кривая 2), может свидетельствовать о частичной совместности компонентов, так как переходы T_1 и $T_{из}$ соответствуют переходам ПТЭФ. Переход T_1 для сополимера в смесях практически не регистрируется. Однако при детальном рассмотрении термограммы можно отметить наличие небольшого плеча в этой температурной области. По-видимому, метод

ДСК в данном случае является недостаточно чувствительным, чтобы обоснованно судить о совместности компонентов смеси. Для смеси Iб (кричая 3) характерны два перехода T_g : при 47 и 96°C, т.е. в этом случае сополимер в смеси выделяется в самостоятельную фазу. Очевидно, полного совмещения в смеси можно ожидать при содержании сополимера менее 10%. Об этом свидетельствуют данные работы [5], посвященной анализу совместности тех же объектов методом оптической интерференционной микроскопии. Для всех трех смесей этой серии $T_{iz} \sim 246°C$, т.е. соответствует T_{iz} ПТЭФ.

Рассмотрим рёологическое поведение смесей ПТЭФ с сополимером I при 250°C, когда оба компонента находятся в изотропном состоянии (рис. 2). Для всех систем характерно наличие двух участков на кривой течения: псевдоинуюновского и вертикального, характеризующего "срыв" (скольжение образца относительно измерительных поверхностей). Видно, что меньшей вязкостью обладает ПТЭФ. Введение в него 5 мол. % длинных боковых групп ДДФГ приводит к росту вязкости в этих условиях в ~5 раз. Напряжение срыва также увеличивается от 6.3×10^3 для ПТЭФ до 2.5×10^4 Па для сополимера, т.е. почти в 4 раза.

Попытаемся проанализировать влияние частичной растворимости сополимеров в ПТЭФ на величины напряжения "срыва" τ_{cp} и вязкости. Априори будем полагать, что для несовместимых компонентов τ_{cp} должно определяться τ_{cp} матрицы, т.е. в области инверсии фаз должен наблюдаться скачок характерного напряжения. Соответствующие данные представлены на рис. 3. Если для области составов, примыкающих к сополимеру I такой подход оправдан ($\tau_{cp} \approx \text{const}$), то в случае, когда ПТЭФ является матрицей, происходит небольшой рост τ_{cp} . До 30%-ного содержания сополимера темп роста τ_{cp} достаточно низок: τ_{cp} увеличивается всего в 1.25 раза. По-видимому, в этой области составов сказывается роль частичной совместности компонентов.

О повышенном взаимодействии компонентов в смесях с малым содержанием сополимера свидетельствует положительное отклонение вязкости от аддитивных значений. Чем меньше содержание групп ДДФГ в сополимере, тем до больших его концентраций в смеси сохраняется положительное отклонение вязкости. Эти данные подтверждаются также прямым экспериментальным исследованием совместности этих полимеров [5], а именно, увеличение содержания групп ДДФГ в сополимере приводит к ухудшению их совместности с ПТЭФ.

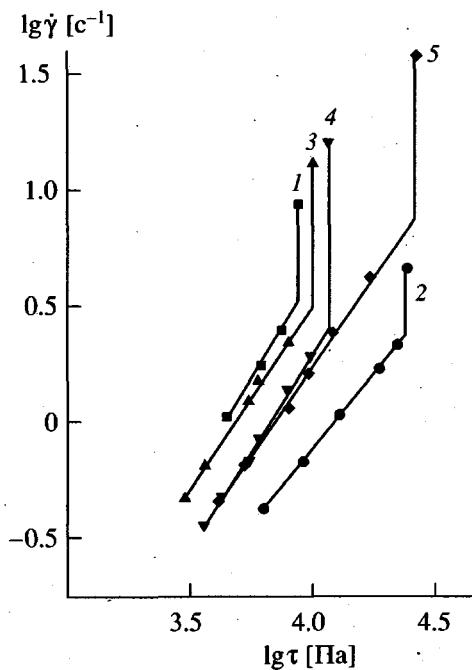


Рис. 2. Кривые течения ПТЭФ (1), сополимера I (2) и их смесей Ia (3), Ib (4), Ic (5). $T = 250^\circ\text{C}$.

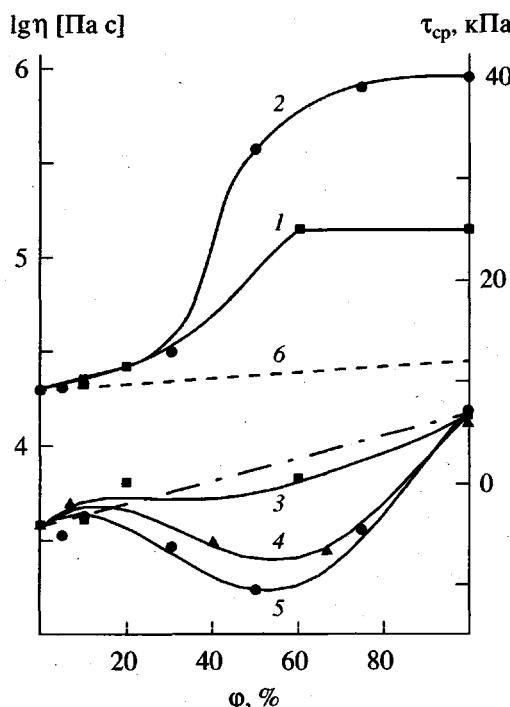


Рис. 3. Зависимость τ_{cp} (1, 2) и вязкости (3–5) от содержания сополимера ϕ в смеси для смесей серии I (1, 3), III (2, 5) и II (4); 6 – аддитивная линия концентрационной зависимости τ_{cp} для смеси ПТЭФ с сополимером, содержащим 1 мол. % групп ДДФГ.

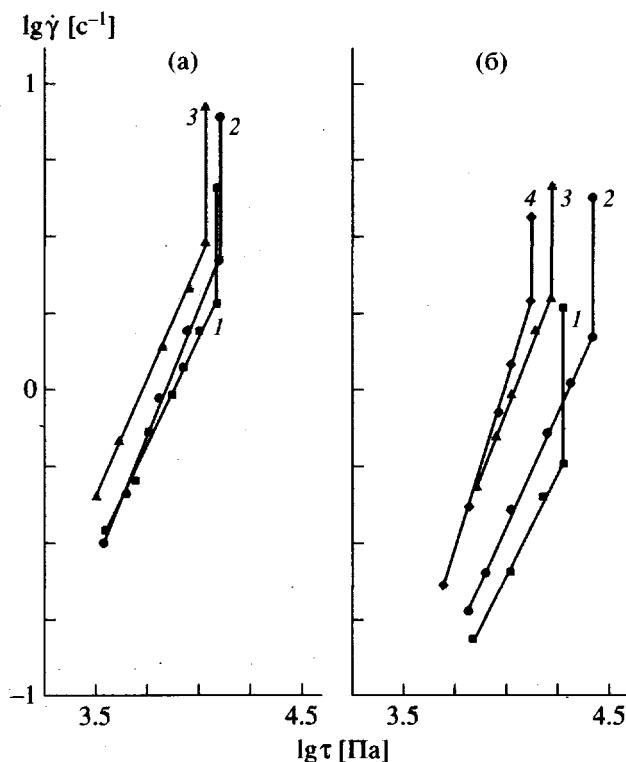


Рис. 4. Кривые течения исследованных смесей при 250°C. а – сополимер с 1 мол. % групп ДДФГ (1), смеси Iб (2) и IIIб (3); б – сополимер с 3 мол. % групп ДДФГ (1), смеси IVб (2), Vб (3) и IIIв (4).

За пределами приведенных концентраций наблюдается отрицательное отклонение вязкости, косвенно свидетельствующее о несовместимости компонентов. Глубина этого отклонения возрастает с увеличением содержания групп ДДФГ в сополимере, что подтверждает положение об увеличении физико-химических различий полимеров, обусловленных растущим количественным различием состава. Резкое изменение τ_{cp} , по-видимому, отражает инверсию фаз, когда ответственным за реологическую ситуацию вблизи стенки канала становится сополимер. Чем больше несовместимость компонентов смеси (серия I → серия III), тем больше скачок τ_{cp} . При больших концентрациях сополимера напряжение срыва достигает постоянного значения, соответствующего τ_{cp} сополимера. Таким образом, о совместимости компонентов смеси и в какой-то степени об области инверсии фаз можно судить не только по концентрационной зависимости вязкости, но также и по резкому изменению зависимости τ_{cp} от концентрации.

На рис. 4а представлены кривые течения смесей ПТЭФ с сополимерами I и III. Содержание со-

полимеров подобрано таким образом, что количество групп ДДФГ в смеси одинаково и составляет 1 мол. %. Здесь же показана кривая течения сополимера, содержащего 1 мол. % групп ДДФГ. Видно, что τ_{cp} смесей близко к τ_{cp} сополимера, т.е. оно определяется не количеством сополимера в смеси, а суммарным содержанием групп ДДФГ, отражающим совместимость компонентов. Однако для смесей и сополимеров, содержащих ≥ 3 мол. % групп ДДФГ τ_{cp} различно (рис. 4б). Это обусловлено тем, что смеси с таким содержанием сополимера находятся за пределами области совместимости.

Снижение температуры эксперимента всего на 25° (от 250 до 225°C) резко меняет реологическое поведение смесей. Причина заключается в том, что при 225°C компоненты смесей находятся в разных фазовых состояниях (ПТЭФ – в мезофазе, а сополимеры – в изотропном расплаве).

На рис. 5 на примере композиций серии I показана трансформация формы кривых течения с увеличением содержания сополимера. Сам мезофазный ПТЭФ, как уже отмечалось ранее [6], имеет S-образную форму кривой течения, характерную для структурированных систем. Левая ветвь отвечает пределу текучести τ_{tt} , отражающему прочность структурного каркаса, образованного мезофазными доменами. Правая же ветвь соответствует разрушению структуры с формированием кинетических единиц течения, размер которых может зависеть от действующего напряжения сдвига.

Малые добавки сополимера (кривые 2 и 3) в изотропном состоянии заметно не нарушают структуру ПТЭФ, и τ_{tt} остается тем же. Однако правая ветвь кривой течения закономерно смещается влево, в область меньших вязкостей. Это объясняется введением маловязкого изотропного сополимера, снижающего вязкость системы после разрушения структурного каркаса мезофазного ПТЭФ.

Когда содержание сополимера превышает содержание ПТЭФ (область инверсии фаз), форма кривых течения становится существенно иной (кривая 4). Вместо предела текучести появляется неильтоновская ветвь, а в области высоких τ происходит “срыв”, характерный для изотропного состояния исследованных объектов. Напряжения срыва смеси и чистого сополимера почти совпадают. Отличие между кривыми 4 (смесь IV) и 5 (сополимер I) заключается в большей степени

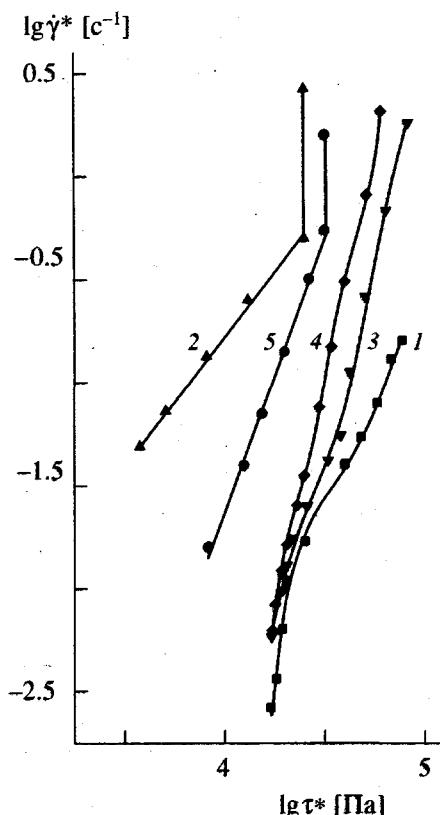


Рис. 5. Кривые течения ПТЭФ (1), сополимера I (2) и их смесей Ia (3), Ib (4) и Ib (5). $T = 225^\circ\text{C}$.

аномалии вязкости у смеси по сравнению с сополимером. Действительно, смесь при большом содержании сополимера ведет себя подобно наполненной системе, причем в роли частиц наполнителя выступают высоковязкие капли мезофазного ПТЭФ.

Аналогичная картина наблюдается и для смесей с другими сополимерами. На рис. 6 представлены кривые течения смесей с сополимером II (содержание групп ДДФГ 7.5 мол.%) при 225°C . Здесь можно сделать тот же вывод: если матрицей является мезофазный компонент, смесь проявляет вязкопластичное поведение; когда в смеси преобладает изотропный компонент, система течет как вязкоупругая жидкость со срывом при высоких скоростях сдвига. Когда содержание компонентов приближается к 50%, предел текучести снижается, прочность структуры ослабевает, а при высоких напряжениях сдвига наблюдается "срыв". Это означает, что исследованная система проявляет двойственную реологическую реакцию, обусловленную наличием структурного каркаса и "нормальным" вязкоупругим поведени-

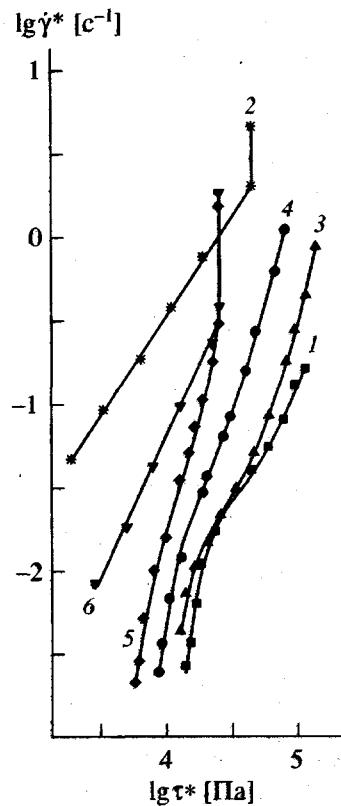


Рис. 6. Кривые течения ПТЭФ (1), сополимера II (2) и их смесей Па (3), Пб (4), Пв (5) и Пг (6). $T = 225^\circ\text{C}$.

ем, включая и потерю контакта с измерительной поверхностью, при высоких напряжениях сдвига.

Таким образом, реологическое поведение смесей ПТЭФ с его сополимерами зависит от трех факторов: фазового состояния компонентов смеси, определяемого их природой и температурой эксперимента; концентрации групп ДДФГ в сополимере, влияющей на совместимость; содержания компонентов.

Для смесей полифосфатов наряду с концентрационной зависимостью вязкости соответствующая зависимость напряжения срыва может рассматриваться как критериальная, позволяющая обоснованно судить о частичной совместимости компонентов, фазовом расслоении и области инверсии фаз. Не исключено, что обнаруженный критерий может быть общим и для других систем с изменяющейся фазовой природой одного из компонентов.

Авторы выражают благодарность С.А. Купцову за проведение ДСК-измерений и Н.Н. Авдееву за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Utracki L.A. // Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology.* Munich, Vienna, New York: Hanser, 1989.
2. *Платэ Н.А., Куличихин В.Г. // Материаловедение.* 1997. Т. 1. № 1. С. 30; № 2. С. 16.
3. *Куличихин В.Г., Габриелян С.Ж., Борисенкова Е.К., Кербер М.Л., Хайретдинов Ф.Н., Парсамян И.Л., Литвинов И.А. // Высокомолек. соед. А.* 1992. Т. 34. № 8. С. 125.
4. *Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
5. *Авдеев Н.Н., Новикова Д.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 11. С. 1757.
6. *Куличихин В.Г., Борисенкова Е.К., Тур Д.Р., Баранчева В.В., Константинов И.И., Антипов Е.М., Древаль В.Е., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А.* 1989. Т. 31. № 8. С. 1636.

Rheological Behavior of Poly(*bis*-trifluoroethoxyphosphazene)–Copolymer Blends

E. K. Borisenkova*, G. B. Vasil'ev*, V. G. Kulichikhin*, and D. R. Tur**

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

** *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract—Rheological properties of the blends of poly(*bis*-trifluoroethoxyphosphazene) with its copolymers containing side dodecafluoroheptoxy groups were studied and the effects of the blend composition and the component compatibility and phase state on these properties were established. The viscosity and breakdown stress of the blends are sensitive to the compatibility of their components. Compatible blends exhibit a positive deviation of the viscosity from additive values and a weak growth in the breakdown stress with increasing copolymer content. In the region of phase inversion, the viscosity exhibits a minimum, where the breakdown stress shows a sharp jump. The extent of variation of these values depends on the content of long fluoroalkoxy groups in the copolymer, determining the compatibility of components. A change in the phase state of either component sharply alters the rheological behavior of the blend. If the matrix is formed by a mesophase component, the blend exhibits viscoplastic properties (showing the yield stress), while the blends with dominating isotropic component flow as viscoelastic fluids and exhibit a breakdown at sufficiently large shear stresses.