

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИЭФИРОМ

© 2000 г. А. К. Терёшин, О. В. Васильева, Н. Н. Авдеев,
Г. Н. Бондаренко, В. Г. Куличихин

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

Поступила в редакцию 21.12.1999 г.
Принята в печать 12.01.2000 г.

Исследовали реологические свойства бинарных смесей ПЭТФ с термотропным ЖК-полиэфиром на основе анализа физико-химических процессов, протекающих в расплаве на межфазной границе компонентов смеси. В качестве ЖК-полиэфира выбран сополимер ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты. Оптическим интерференционным микроскопическим методом обнаружена ограниченная совместимость компонентов и оценена растворимость полиэфира в ПЭТФ. Наличие межфазного слоя оказывает существенное влияние на реологические свойства смесей. Методом капиллярной вискозиметрии установлено, что вязкость смесей во всем диапазоне концентраций выше аддитивных значений с максимумом при содержании ЖК-полиэфира ~70 мас. %. Анализ ИК-спектров смесей позволяет предположить, что в расплаве на межфазной границе протекают реакции межцепного обмена.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени изучено большое количество смесей термопластов с термотропными ЖК-полиэфирами. Практический интерес к таким смесям определяется способностью ЖК-полиэфиров ориентироваться при течении и формировать жидкие нити в матрице термопласта, что приводит к снижению вязкости смеси и эффекту армирования после охлаждения расплава [1–5].

При подборе компонентов таких композитов важно обеспечение определенного уровня межфазного взаимодействия. Один из путей решения данной проблемы – увеличение сродства компонентов смеси при наличии сходных функциональных групп и фрагментов в цепях смещиваемых полимеров. Смесь ПЭТФ с ЖК-сополиэфиром ПЭТФ и *n*-оксибензойной кислоты (СПЭФ) служит примером такой системы. СПЭФ содержит фракции, обогащенные этилентерефталатом [6], что дополнительно способствует увеличению сродства между СПЭФ и ПЭТФ.

Для полиэфиров характерны реакции межцепного обмена (трансэтерификации). Протекание

таких реакций в самом ПЭТФ изучено в работе [7] для смеси обычного и дейтерированного полимера методом малоуглового рассеяния нейтронов. Химическая реакция между ПЭТФ и СПЭФ может привести к потере мезоморфизма СПЭФ и растворению его в матрице ПЭТФ [8]. Реакции трансэтерификации наблюдали и в других системах, например смеси СПЭФ с поликарбонатом [9] (методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹H). Образование блок-сополимеров и их улучшенная совместимость зарегистрированы методом ДСК для системы полибутилентерефталат–жидкокристаллический полифенил-4,4'-иленсебацинат [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПЭТФ (промышленный образец, $M = 2 \times 10^4$, $T_c = 82^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 258\text{--}262^\circ\text{C}$ и термотропный ЖК-полиэфир – сополимер полиэтилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты (**ОБК**) с мольным соотношением ОБК и этилентерефталата 0.65 : 0.35. Образец с удельной вязкостью $\eta_{\text{уд}} = 0.67$ дL/g (в $\text{CF}_3\text{COOH} + \text{CHCl}_3$) получен из НИИХимволокно (Санкт-

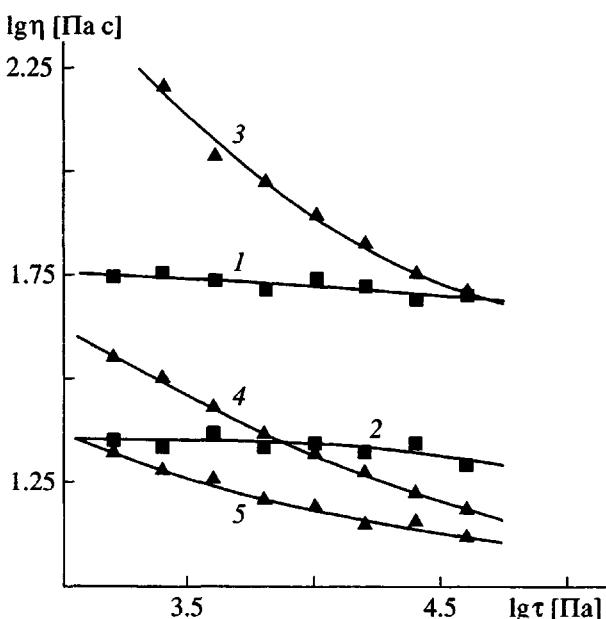


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для ПЭТФ (1, 2) и с ПЭФ (3–5). $T = 270$ (1, 2, 4), 260 (3) и 280°C (5). 1 – первое продавливание, 2 – третье.

Петербург). Температура размягчения сополимера составляет 190 – 195°C , температура разложения (по данным ДСК) 340°C , переход к полностью нематическому расплаву происходит при $T > 265^\circ\text{C}$ [11].

Гранулы полимеров сушили при 70°C в вакууме в течение 1 суток. Смеси готовили путем трехкратного продавливания предварительно смешанных гранул через капилляр микровискозиметра (диаметр $d_k = 0.515$ мм, отношение длины к диаметру $L/d_k = 19$) при 270°C и напряжении сдвига на стенке капилляра $\tau = 2.69 \times 10^4$ Па ($Ig \tau = 4.43$). Суммарное время пребывания полимеров при 270°C составляло 15 мин. Выбор температуры обусловлен тем, что при этой температуре, во-первых, близки вязкости смешиаемых полимеров, что способствует лучшему диспергированию, и, во-вторых, относительно низка скорость термодеструкции ПЭТФ [12]. Содержание СПЭФ в смеси составляло 5–90 мас. %. Для корректности сравнения реологических свойств смесей и исходных полимеров последние также подвергали трехкратному продавливанию в указанных выше условиях.

Реологические исследования проводили на капиллярном микровискозиметре постоянных напряжений сдвига МВ-3М в диапазоне напряжений сдвига $\tau = 10^3$ – 10^5 Па при 270°C на капилляре с диаметром $d_k = 0.515$ мм и $L/d_k = 19$. Диффузионные процессы на межфазной границе исследовали оптическим интерференционным микроскопическим методом, основанным на возникновении интерференционной картины в тонких пленках, помещенных в клиновой зазор между двумя полупрозрачными стеклами [13]. В случае контакта двух пленок с разными показателями преломления в поле зрения появляются две системы интерференционных полос, эволюция формы которых на межфазной границе дает информацию о взаимной диффузии компонентов. Использование интерференционного метода для смесей, содержащих ЖК-полимеры, впервые было описано в работе [14]. ЖК-расплав СПЭФ для данной методики является сильно рассеивающей (непрозрачной) средой, поэтому получена только интерференционная картина, касающаяся растворимости СПЭФ в ПЭТФ.

ИК-спектры исходных полимеров и смесей получали на спектрофотометре "Specord M-82". Образцы готовили в виде таблеток с КBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При 270°C в исследованной области напряжений сдвига ПЭТФ характеризуется ньютоновским поведением (рис. 1, кривая 1). СПЭФ при 260 – 280°C проявляет заметную аномалию вязкости (кривые 3–5). Энергия активации течения СПЭФ при этом составляет ~ 30 кДж/моль, что характерно для полностью нематического расплава подобных полиэфиров [11]. Процедура трехкратного повторного измерения вязкости ПЭТФ при 270°C приводит к заметной деструкции полимера (вязкость снижается на ~ 0.4 – 0.5 порядка, хотя расплав остается ньютоновским). Вязкость СПЭФ в тех же условиях практически не изменяется, и кривая течения совпадает с исходной. Деструкционные процессы, происходящие при смешении полимеров, могут существенно замаскировать истинную зависимость вязкости от содержания компонентов и возможные химические процессы на межфазной границе, поэтому кинетику изменения вязкости исследовали в изотермических условиях.

На рис. 2 показаны зависимости вязкости ПЭТФ и СПЭФ от времени выдержки в рабочем узле вискозиметра при 270°C . Видно, что вязкость ПЭТФ в этих условиях начинает снижаться через 2 ч от

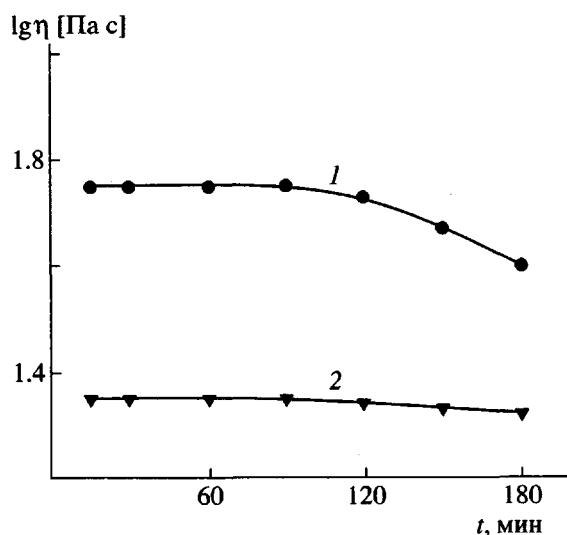


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости (при $\lg \tau = 3.9$) от времени выдержки при 270°C для ПЭТФ (1) и СПЭФ (2).

начала эксперимента, тогда как вязкость СПЭФ остается постоянной.

Можно выделить две характерные области концентраций СПЭФ, в которых реологические свойства смесей (рис. 3) оказываются различными – до 10 и выше 10%. Первая область характеризуется ньютоновским поведением с незначительной аномалией вязкости. Основной вклад в течение вносит ПЭТФ, являющийся матрицей, а капли ЖК-полиэфира ведут себя подобно частичкам инертного наполнителя. При возрастании концентрации СПЭФ (вторая область) аномалия вязкости увеличивается. Степень аномалии вязкости, т.е. показатель n в степенном законе течения для смесей, содержащих 30–90% СПЭФ, превышает аналогичный показатель для исходного ЖК-полиэфира (рис. 4), достигая максимума при $c_{\text{СПЭФ}} \sim 70$ %. Для гетерофазных систем существенный вклад в реологическое поведение смесей вносит наличие межфазных границ [15] и возможные межфазные явления.

Вязкость смесей при малых напряжениях сдвига (кривая 1 на рис. 5) во всем диапазоне концентраций оказывается выше значений, вычисленных по правилу логарифмической аддитивности (штриховая линия на том же графике). Обсуждаемая зависимость имеет экстремальный характер с максимумом при $c_{\text{СПЭФ}} \sim 70$ мас. %. При больших напряжениях сдвига положение максимума сохраняется, хотя отклонение от аддитивности менее выражено (рис. 5, кривая 2).

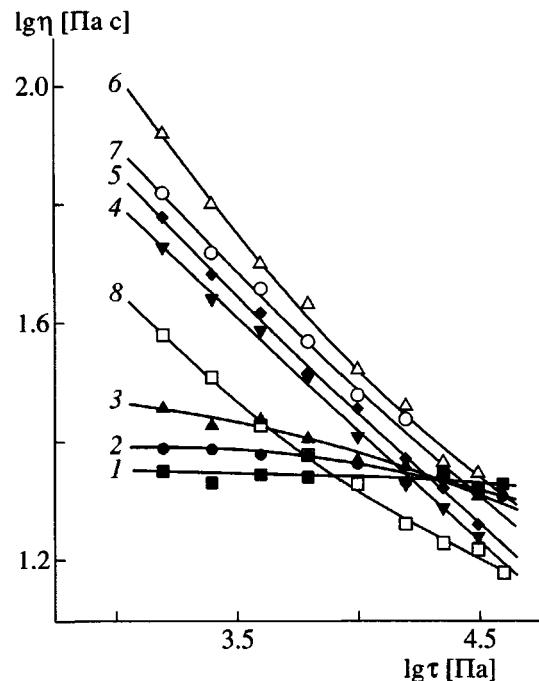


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для чистых полимеров и смесей при 270°C : 1 – ПЭТФ, 2–7 – смеси с 5 (2), 10 (3), 30 (4), 50 (5), 70 (6) и 90% СПЭФ (7); 8 – СПЭФ.

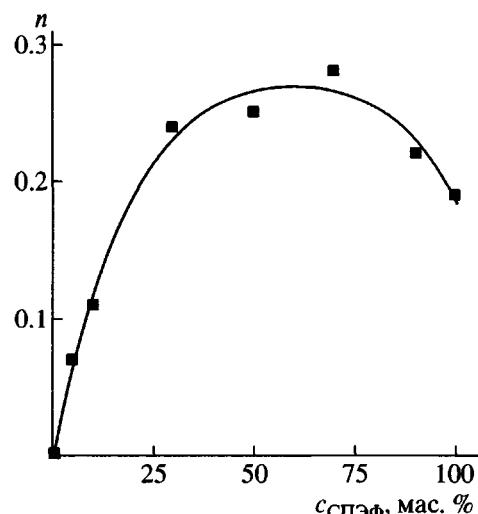


Рис. 4. Концентрационная зависимость степени аномалии вязкости, выраженной как $n = -\Delta \lg \eta / \Delta \lg \tau$.

Зная изменение вязкости во времени для индивидуальных компонентов, целесообразно исследовать влияние времени выдержки смеси в вискозиметре на ее реологические характеристики. Полученная эволюция кривой течения для смеси состава 50 : 50 представлена на рис. 6. На началь-

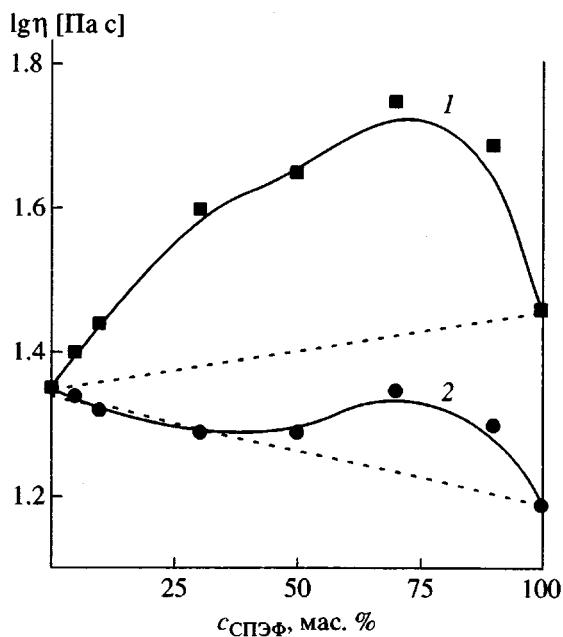


Рис. 5. Концентрационная зависимость вязкости смесей при 270°C и $\lg \tau = 3.36$ (1) и 4.5 (2).

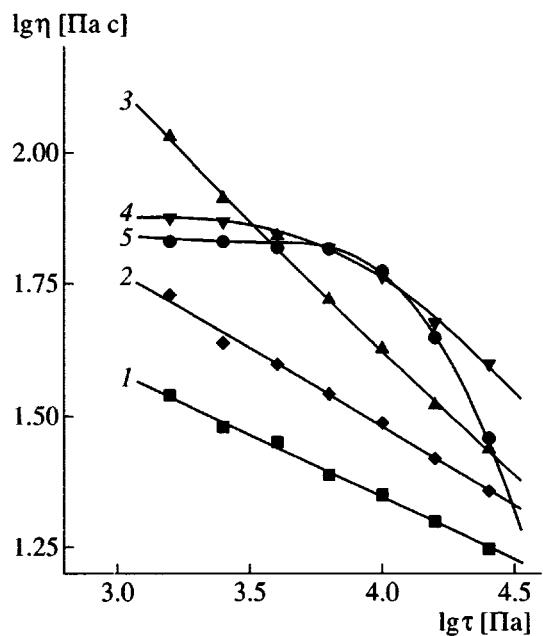


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для смеси 50 : 50 при выдержке в вискозиметре при 270°C в течение 15 (1), 45 (2), 75 (3), 105 (4) и 135 мин (5).

ной стадии термообработки происходит рост вязкости и степени аномалии вязкости смеси во всем диапазоне напряжений сдвига (кривые 1–3). Возможно, это связано с увеличением протяженнос-

ти межфазного слоя и увеличением его влияния на макрореологические свойства смеси. При дальнейшей термообработке (> 75 мин) характер кривой течения принципиально изменяется. Она становится подобной традиционной кривой течения изотропных расплавов гибкоцепочных полимеров (кривые 4, 5). Такое поведение, по-видимому, связано с дальнейшим ростом межфазного слоя и уменьшением межфазного натяжения; это приводит к увеличению коалесценции капель дисперсной фазы, наблюдаемой в оптический микроскоп. В таких условиях снижается степень дисперсности расплава смеси и уменьшается вклад межфазных границ в аномально-вязкое поведение.

Непосредственное исследование границы между компонентами подтверждает наличие межфазного слоя и увеличение его протяженности во времени. Интерферограмма этой системы представлена на рис. 7а. С левой стороны – непрозрачный СПЭФ, справа – прозрачный ПЭТФ. Интерференционные полосы в ПЭТФ при приближении к межфазной границе искривляются. Изменение интерференционной картины свидетельствует о проникновении СПЭФ в ПЭТФ. Временная зависимость толщины межфазного слоя позволяет сделать вывод о преобладании диффузионных процессов на первой стадии контакта полимеров ($t < 20$ мин). Концентрация СПЭФ в приграничной области ПЭТФ составляет ~10 об. %, толщина межфазного слоя ~30 мкм. При более длительной выдержке (рис. 7б) кривизна интерференционных полос начинает резко увеличиваться, что может быть связано с изменением структуры материала вследствие протекания химических процессов.

С целью определения характера химических изменений в исследуемых смесях при температуре переработки были изучены ИК-спектры исходных полимеров и их смесей. Для сравнения, кроме смеси 50 : 50, приготовленной смешением в расплаве, была взята механическая смесь порошков полимеров с тем же соотношением компонентов.

Спектры образцов ПЭТФ и СПЭФ существенно различны. Наличие несимметрично замещенных фенильных колец в *n*-оксибензойной кислоте приводит к сильному обогащению области неплоских деформационных колебаний C–H при фенильном кольце в спектре СПЭФ по сравнению со спектром ПЭТФ (см. полосы 728, 760, 725, 685 cm^{-1} на рис. 8, спектры *a*, *b*). Различия наблюдаются и в области поглощения валентных колебаний связей C=C в фенильных кольцах (1600–1500 cm^{-1}). Полосы валентных колебаний в фенильных кольцах обычно оказываются очень чувствительными к возможности сопряжения π-элек-

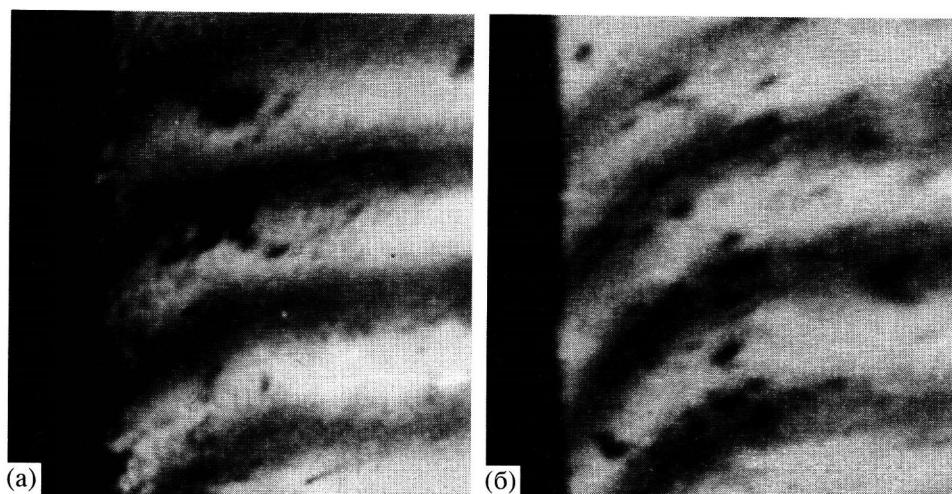


Рис. 7. Интерференционные картины на межфазной границе СПЭФ–ПЭТФ при 290°C при выдержке 15 (а) и 45 мин (б).

тронной плотности кольца с соседними группами. Качественных различий в спектрах ПЭТФ и СПЭФ в области поглощения $\nu_{C=O}$ не наблюдается, однако интенсивности полос в спектрах СПЭФ существенно выше.

Таким образом, указанные выше различия в спектрах образцов ПЭТФ и СПЭФ позволяют оценить изменения, происходящие в образцах смесей этих полимеров при термообработке.

Качественные различия в спектрах смесей порошков и смесей, полученных в расплаве, хорошо видны на спектрах рис. 8 (спектры *в* и *г*). Спектры механических смесей этих образцов представляют собой простое наложение спектров ПЭТФ и СПЭФ. В спектрах же термообработанных образцов заметно расщепление полос $\nu_{C=O}$ (1700–1740 cm^{-1}) на три полосы, что может указывать на нарушение локальной симметрии в узлах CO-Ph-CO; появление новых слабых полос в области 450–470 cm^{-1} , что скорее всего связано с появлением новых конформаций в узлах $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$; уширение и расщепление полос 680 и 760 cm^{-1} , относящихся к колебаниям $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ в фенильном кольце СПЭФ; изменение характера поглощения δ_{CH_2} в области 1450 cm^{-1} .

Из этих наблюдений можно заключить, что в результате термообработки происходят структурные изменения в цепях макромолекул компонентов. Попытка количественно оценить относительные интенсивности некоторых полос представлена в таблице. Для проведения таких оценок необходимо иметь внутренний стандарт, т.е. такую полосу поглощения, которая практически не

меняет свою интенсивность при любых изменениях структуры цепи. Наиболее пригодной для этой цели кажется полоса 728 cm^{-1} . Она относится к неплоским деформационным колебаниям C–CH в фенильном кольце, которая присутствует как в спектрах

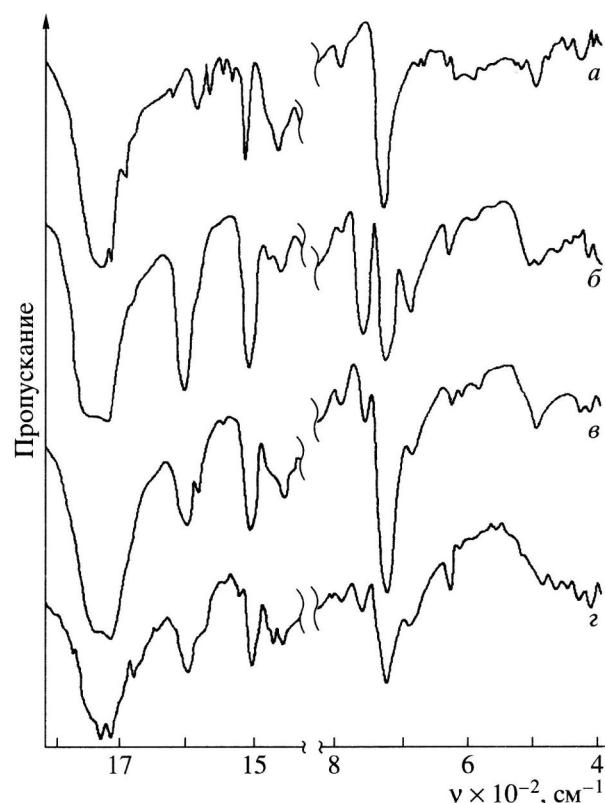


Рис. 8. ИК-спектры пропускания ПЭТФ (а), СПЭФ (б), механической смеси 50 : 50 (в), смеси 50 : 50 после термообработки (г).

Абсолютные и относительные интенсивности характерных полос в ИК-спектрах ПЭТФ, СПЭФ и их смесей

Оптическая плотность	ПЭТФ	СПЭФ	Смесь порошков	Смесь из расплава
$\nu_{C=O} 1720 \text{ см}^{-1}$				
D	0.21	0.32	0.35	0.25
D/D ₁₄₅₅	2.72	5.13	3.80	3.48
$\nu_{C=C_{as}}(\text{Ph}), 1600 \text{ см}^{-1}$				
D	0.03	0.246	0.140	0.130
D/D ₁₄₅₅	0.385	3.968	1.522	1.831
$\nu_{C=C_s}(\text{Ph}), 1504 \text{ см}^{-1}$				
D	0.112	0.188	0.151	0.135
D/D ₁₄₅₅	0.385	3.968	1.522	1.831
$\nu_{C-O}, 1244-1255 \text{ см}^{-1}$				
D	0.217	0.321	0.333	0.238
D/D ₁₄₅₅	2.782	5.177	3.620	3.352
$\nu_{C-O}, 1092 \text{ см}^{-1}$				
D	0.211	0.260	0.300	0.218
D/D ₁₄₅₅	2.710	4.194	3.261	3.070
$\nu_{C-O}, 1012 \text{ см}^{-1}$				
D	0.173	0.299	0.275	0.192
D/D ₁₄₅₅	2.220	5.068	2.989	2.704
$\delta_{C-H}(\text{Ph}), 728 \text{ см}^{-1}$				
D	0.185	0.174	0.269	0.185
D/D ₁₄₅₅	2.372	2.806	2.924	2.605

ПЭТФ, так и в спектрах СПЭФ и имеет приблизительно одинаковую интенсивность. В таблице также приводятся отношения оптических плотностей некоторых полос поглощения к плотности полосы $\delta_{CH_2}(1455 \text{ см}^{-1})$, присущей только этилентерефталатному компоненту.

Из таблицы видно, что спектральные характеристики термообработанных смесей явно приближаются к аналогичным характеристикам ПЭТФ, т.е. наибольшие изменения вследствие протекания трансэтерификации происходят в макромолекулах

ЖК-полиэфира. С этой точки зрения можно более обоснованно объяснить эволюцию формы кривых течения смесей с увеличением продолжительности термообработки (рис. 6). Переход от формы кривой течения, характерной для ЖК-полимеров, к форме кривой течения, типичной для изотропных расплавов, может быть связан с изотропизацией системы в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе СПЭФ-ПЭТФ в условиях переработки образуется диффузионный межфазный слой. Его свойства и объемная доля таковы, что он вносит заметный вклад в реологические характеристики расплавов. При высокой температуре в межфазном слое начинают протекать процессы переэтерификации. Термодинамические и кинетические аспекты формирования фазовой макроструктуры материала, очевидно, в значительной степени определяются как непосредственно наличием межфазного слоя в качестве третьей фазы, так и опосредованно через изменение межфазного напряжения (адгезии между дисперсной фазой и матрицей).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулничихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
2. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Par-samyan I.L., Plate' N.A. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 38. P. 173.
3. Blizzard K.G., Baird D.G. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 653.
4. La Mantia F.P., Valenza A., Paci M., Magagnini P.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 583.
5. Weiss R.A., Huh W., Nicolais L. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 9. P. 684.
6. Quach L., Volksen W., Herbold R., Economy J. // Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 1. P. 307.
7. Kugler J., Gilmer J.M., Wiswe D., Zachman H.-G., Hahn K., Fisher E.W. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 1116.
8. Friedrich K., Hess M., Kosfeld R. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. P. 251.
9. Белоусов С.И., Годовский Ю.К., Шифрина Р.Р., Кузьмина Ю.В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Смеси полимеров". Казань, 1990.

10. Paci M., Barone C., Magagnini P.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1987. № 1. P. 307.
11. Васильева О.В., Акулин Ю.И., Хохлов П.И., Забу́гина М.П., Стрелец Б.Х., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1461.
12. Роговин З.А. Основные химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1974. Т. 2.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
14. Куличихин В.Г., Авдеев Н.Н., Семаков А.В., Платэ Н.А. // Изв. РАН. Сер. 1994. № 11. С. 1861.
15. Котомин С.В., Антонов С.В., Куличихин В.Г., Кербер М.Л. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1191.

Effects of Interphase Interaction on the Rheological Properties of Poly(ethylene terephthalate)–Polyester Blends

A. K. Tereshin, O. V. Vasil'eva, N. N. Avdeev, G. N. Bondarenko, and V. G. Kulichikhin

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

Abstract—The rheological properties of poly(ethylene terephthalate) (PETP) blends with a thermotropic liquid-crystalline (LC) polyester were studied by analyzing physicochemical processes occurring at the interphase boundary between components in the melt. The LC polyester was represented by a PETP-*p*-hydroxybenzoic acid copolymer. The results of optical interference microscopic measurements revealed limited compatibility of the blend components and allowed the solubility of polyester in PETP to be estimated. Rheological properties of the blends depend to a significant extent on the interphase boundary layer. Data of the capillary viscometry measurements indicate that the blend viscosity, exceeding the additive value in the entire range of concentrations studied, reaches maximum at a polyester content of ~70 wt %. Analysis of the IR absorption spectra of the blends suggests that interchain exchange reactions take place at the interphase boundaries in the melt.