

УДК 541.64:532.135

САМООРГАНИЗАЦИЯ, ИНИЦИИРОВАННАЯ СДВИГОВЫМ ТЕЧЕНИЕМ СМЕСЕЙ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2023 г. И. В. Гуменный^а, А. Я. Малкин^{а,*}, В. Г. Куличихин^а

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр. 29, Россия

*e-mail: alex_malkin@mig.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 24.10.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Методом аналитической сканирующей электронной микроскопии исследовано структурообразование при деформировании смеси расплавов термопластичного полимера (полисульфон) и жидкокристаллического полимера. Вязкость последнего при высокой скорости сдвига существенно меньше вязкости термопласта. Исследование проводили при задаваемом объемном расходе в условиях течения через капилляр с низкой и высокой скоростью деформирования. Основным результатом проведенных наблюдений было установление эффекта самоорганизации, выражающимся в разделении фаз и образовании областей повышенной концентрации ЖК-полимера в термопластичной матрице. Такая система представляет собой эмульсию, и при переходе от большого диаметра цилиндра капиллярного вискозиметра к малому диаметру установленного на его дне капилляра образуется конический сходящийся поток. Такая геометрия деформирования приводит к возникновению продольного течения с образованием струй (волокон) в объеме экструдата и поверхностного слоя из ЖК-полимера. Эффективная вязкость смеси понижена по сравнению с вязкостью термопласта, что определяется самоорганизацией ЖК-полимера.

DOI: 10.31857/S2308112023700335, EDN: UZGXIA

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, используемые для самых различных целей, в подавляющем большинстве случаев представляют собой многокомпонентные системы, часто включающие смеси различных полимеров. Классическим примером являются ударопрочные пластики, полимеры, в которые вводятся высокопрочные волокна и т.д. Рассмотрению и обобщению экспериментальных данных и теоретических представлений, посвященных принципам и результатам создания различных смесевых композиций, их реологическим свойствам и термодинамике, посвящены многочисленные публикации и обзоры, начиная с ранних работ [1–4]. Особый интерес в этой области представляют полимерные смеси, в которых в качестве второго компонента использовали полимеры, образующие жидкокристаллическую фазу [5–14]. Несмотря на длительную предысторию, исследование полимерных смесей продолжает привлекать внимание исследователей, что во многом определяется появлением новых термостойких полимеров, причем в данном случае смешение преследует цель не только повышения их технических характеристик, но и улучшения технологических свойств при переработке таких полимеров [15–21].

Естественным элементом исследований полимерных смесей является изучение их морфологии [14, 17, 22, 23], поскольку очевидно, что существует непосредственная связь между морфологией полимерных композиций и их свойствами, а в процессе переработки, при изготовлении конечных изделий, происходит образование тех или иных структур, определяющих свойства этих изделий [24]. Среди различных структурных методов изучения полимерных смесей наибольшую популярность приобрела электронная микроскопия, так что практически ни одна публикация, посвященная смесям, не обходится без более или менее выразительных снимков, на которых видны структурные элементы смеси, образованные составляющими их компонентами, которые появились вследствие фазового разделения термодинамически несовместимых полимеров в смеси. Между тем, это — не более, чем иллюстрации, которые мало что говорят о более тонких структурных особенностях распределений в пространстве компонентов смеси и их изменениях, происходящих вследствие деформаций при течении смесей.

В этом отношении принципиальный интерес может представить метод аналитической сканирующей электронной микроскопии. Он основан на спектроскопии оже-переходов между элек-

тронными оболочками атомов при образовании вакансий во внутренних оболочках и последующих перемещениях электронов с испусканием детектируемой избыточной энергии, которое происходит до перехода вакансии на внешнюю оболочку. Существенно, что измеряемый спектр переходов не зависит от возбуждающего излучения и полностью определяется структурой энергетических уровней электронных оболочек. При этом спектр испускания чрезвычайно чувствителен к структуре электронной оболочки и индивидуален для любого элемента. Метод аналитической сканирующей электронной микроскопии чувствителен к минимальному содержанию конкретных элементов и обладает исключительно высоким пространственным разрешением. Тем самым данный метод в сочетании со сканирующей просвечивающей или отражательной электронной микроскопией позволяет получать не только качественную, но и количественную информацию относительно распределения тех или иных элементов в различных сечениях исследуемого образца.

Метод аналитической электронной спектроскопии нашел применение не только для определения элементного состава и “ловли” чужих атомов в материалах, но и структурных особенностей материала, искажающих структуру спектров. В современной практике этот метод чрезвычайно широко используется в высокотехнологичных производствах керамик и стекол [25], а также металлов и сплавов [26]. Однако он остается практически неизвестным в приложении к полимерам. Причина довольно очевидна: большинство полимеров представляют собой углеводороды и поэтому их химические составы близки, что не позволяет идентифицировать индивидуальные соединения.

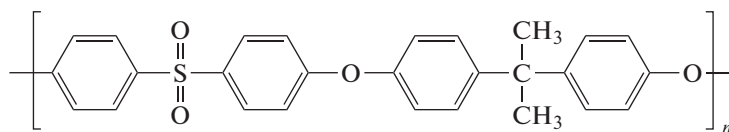
В настоящей работе предпринята попытка использования метода аналитической электронной

микроскопии для наблюдений за структурными превращениями при течении смеси полимеров, которые, в частности, приводят к формированию самоорганизованной структуры вследствие фазового разделения, инициированного деформированием. Для этой цели использованы смеси полимеров, каждый из которых может быть идентифицирован по индивидуальному содержанию атомов — маркеров. В нашем случае были выбраны полисульфон и ЖК-сополимер. В первом случае маркером является атом серы, во втором — избыточное содержание атомов кислорода в полимерной цепи.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

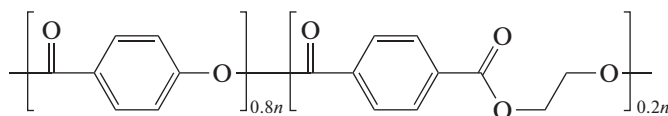
Образцы

В качестве основного объекта исследований была использована смесь полисульфона с жидкокристаллическим полимером. Эта композиция описана в литературе и ее используют в прикладных целях как термостойкий высокопрочный материал, в котором ЖК-полимер играет роль усиливающего компонента смеси. Такая смесь удобна для проводимых в данной работе исследований, поскольку оба компонента переходят в текучее состояние в одном и том же интервале температур, порядка 260°C. Все эксперименты проводили при 280°C, при которой аморфный полисульфон образует изотропный расплав, а ЖК-полимер находится в анизотропном состоянии. Оба компонента заметно различаются по вязкости. Однако это различие зависит от скорости (или напряжения) сдвига, возрастаая при увеличении скорости деформации. Полисульфон представлял собой промышленный продукт, выпускаемый Научно-производственным объединением “Пластик” (Москва) под торговой маркой ПСФ-150. Его химическая формула показана ниже.



Молекулярные характеристики использованного образца полисульфона таковы: ММ калибровали по ПС-стандарту, были получены следующие значения основных параметров: $M_n = 3.2 \times 10^4$, $M_w = 5.6 \times 10^4$ и $M_w/M_n = 1.73$.

ЖК-полимер представлял собой промышленный продукт, выпускаемый под торговой маркой Rodrun LC5000 (“Unitika Co”, Japan). Это термотропный сополимер, состоящий из 80 мол. % *n*-гидроксibenзойной кислоты и 20 мол. % полиэтилентерефталата. Химическую формулу ЖК-полимера можно представить как



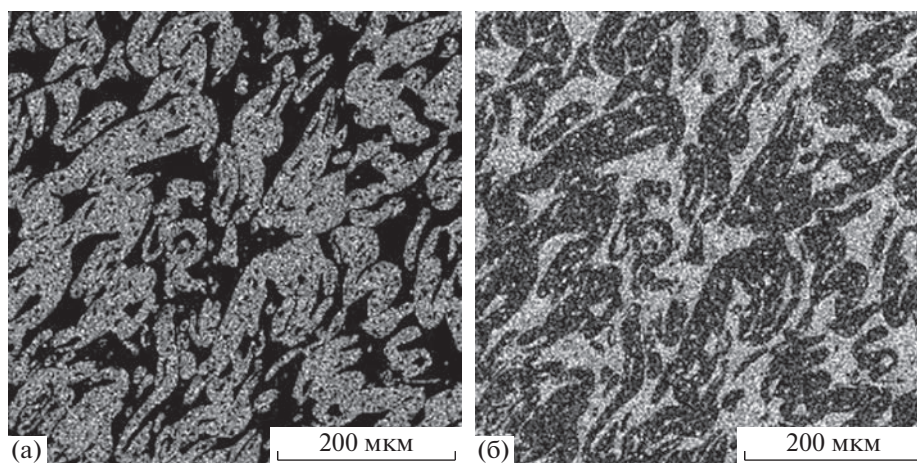


Рис. 1. Карта распределения полисульфона (белые области) (а) и ЖК-полимера после приготовления смеси (б).

Детальное описание данного полимера можно найти в публикации [27]. Также необходимо отметить, что рассматриваемый ЖК-полимер является нематиком и при выбранной температуре эксперимента он находится в ЖК-фазе, а при охлаждении переходит в застеклованную ЖК-фазу с высокой внутренней ориентацией молекул.

В нашей ранней работе [28] была исследована смесь этих полимеров, состоящая из примерно равного содержания обоих компонентов. В настоящей работе рассмотрена смесь иного состава, в которой доминирующая роль принадлежит полисульфону, образующему матрицу, а ЖК-полимер формирует волокнообразную структуру. Массовое соотношение компонентов полисульфон : ЖК-полимер составляет 70 : 30 (или соотношение компонентов по объемному содержанию 73 : 27).

Присутствие в смеси полисульфона детектируется по сигналу, относящемуся к атомам серы, а ЖК-полимера — по атомам кислорода.

Методика эксперимента

Смесь заданного состава готовили на смесителе “Polydrive R600 Haake” производства “Thermo Electron Scientific” (Germany) смешивая компоненты в расплаве при 280°C. Полная длительность смешения составляла 120 мин, что вполне достаточно для достижения равномерного смешения. На микрофотографиях видно, что выбранный режим смешения приводит к получению однородной смеси на масштабе размеров порядка 10 мкм (рис. 1), что существенно меньше размера капилляра (1000 мкм), так что смесь можно рассматривать как гомогенную.

Это же подтверждается количественной оценкой распределения компонентов. В работе [28] равномерность смешения при выбранном режиме приготовления смеси была подтверждена фу-

рье-анализом распределений компонентов, который показал, что распределение серы и кислорода характеризуется “белым шумом”. Полученная смесь по своей структуре представляет собой эмульсию ЖК-полимера в матрице полисульфона.

Реологические свойства обоих компонентов измеряли обычными реологическими методами, используя технику как капиллярной вискозиметрии (на приборе “Rosand RH10” производства фирмы “Malvern Panalytic Co”, GB), так и ротационной реометрии (на приборе “Haake Mars 60” производства фирмы “Thermo Fisher Scientific”, Germany, Karlsruhe).

Результаты измерений получены в области скоростей сдвига от 0.02 до 10 с⁻¹ и приведены на рис. 2.

Кроме того, на ротационном реометре измеряли частотные зависимости компонент динамиче-

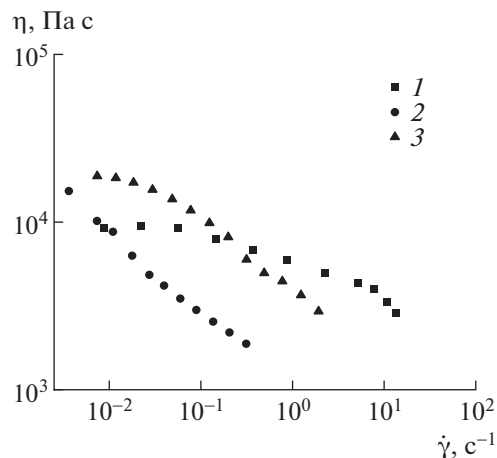


Рис. 2. Кривые течения полисульфона (1), ЖК-полимера (2) и их смеси (73 : 27) (3), полученные на ротационном реометре.

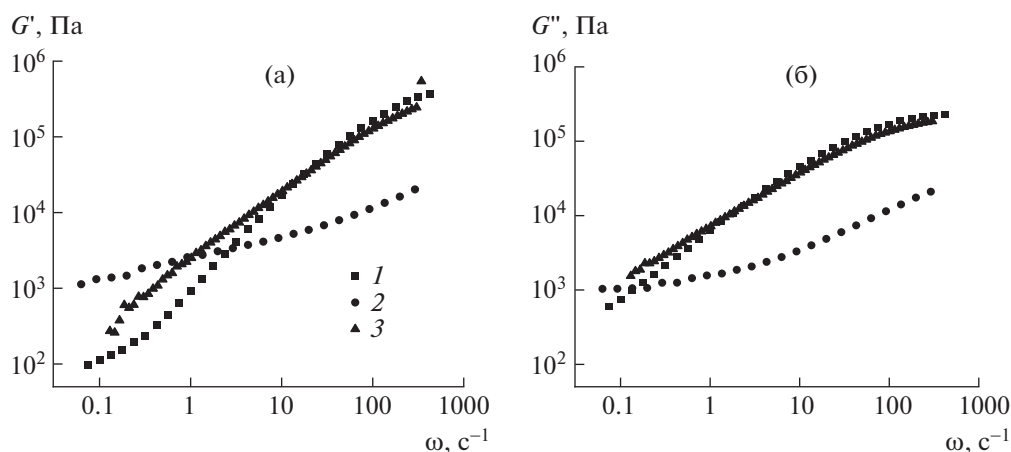


Рис. 3. Частотная зависимость модуля накопления (а) и потерь (б) для полисульфона (1), ЖК-полимера (2) и их смеси (73 : 27) (3).

ского модуля — модуля упругости $G'(\omega)$, модуля потерь $G''(\omega)$ в линейной области вязкоупругого поведения расплавов. Последнее контролировали, проводя измерения, варьируя амплитуду деформации. На рис. 3 представлены экспериментальные данные, относящиеся к области достаточно малых амплитуд, при которых измеряемые значения компонент модуля не зависят от задаваемой амплитуды. Область исследованных частот составляет 0.1–420 рад/с.

Основные эксперименты, составляющие суть данной работы, проводили, исследуя морфологию экструдатов, полученных на капиллярном вискозиметре “Rosand RH10” при использовании капилляра длиной 32 мм и диаметром 1 мм. Эксперимент состоял в том, что смесь загружали в камеру капиллярного вискозиметра и выдавливали через этот капилляр при заданной скорости движения плунжера в камере вискозиметра (т.е. заданном объемном расходе). Дно цилиндра при переходе от цилиндра к капилляру было плоским, хотя в отдельных экспериментах использовали искусственно изготовленный конусообразный переход от широкой части прибора к капилляру, имитирующий известный эффект образования заходного конуса у входа в капилляр и образования вихрей вокруг него [14, 29].

Далее образцы экструдатов срезали вдоль струи или поперек сечения и исследовали наружные поверхности экструдатов, а также поверхности срезов, определяя концентрацию компонентов методом аналитической сканирующей электронной микроскопии. Анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа “MIRA 3 LMU” (“Tuscanu”, Czech), оборудованного детектором для получения спектра оже-электронов. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 10 эВ.

Для сравнения брали образцы, полученные при минимальном объемном расходе ($1.9 \text{ см}^3/\text{с}$) и максимальном расходе ($49 \text{ см}^3/\text{с}$), что соответствовало скоростям сдвига на стенке капилляра (определяемому как $(4Q/\pi R^3)$) примерно как 20 и 450 с^{-1} , т.е. различие было 22-кратным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно на рис. 1, начальное состояние структуры смеси определяется статистическим распределением ЖК-полимера в матрице полисульфона. Деформирование меняет картину. На рис. 4 показано распределение ЖК-полимера в сечении экструдата после протекания через капилляр с различной скоростью — при медленном и высокоскоростном деформировании. Как видно, картина существенно изменяется, а именно происходит разделение компонентов (фаз) с четко выраженным формированием отдельных концентрированных островков (рис. 4а) и далее — непрерывной сетки (рис. 4б), что является прямым проявлением самоорганизации, в которой сдвиговые напряжения служат движущей силой данного процесса. Исследуемые расплавы полимеров, как обычно, являются вязкоупругими средами. Это, в частности, приводит к тому, что при сдвиговом течении появляются не только касательные, но и нормальные напряжения, т.е. возникают также нормальные (по отношению к направлению потока) силы, обусловленные упругостью полимерного расплава [30], что способствует образованию вихрей и “выталкивает” поток по направлению к стенкам канала.

Следует также заметить, что при высоких скоростях экструзии происходит искажение формы экструдата (сечение становится не круглым, а де-

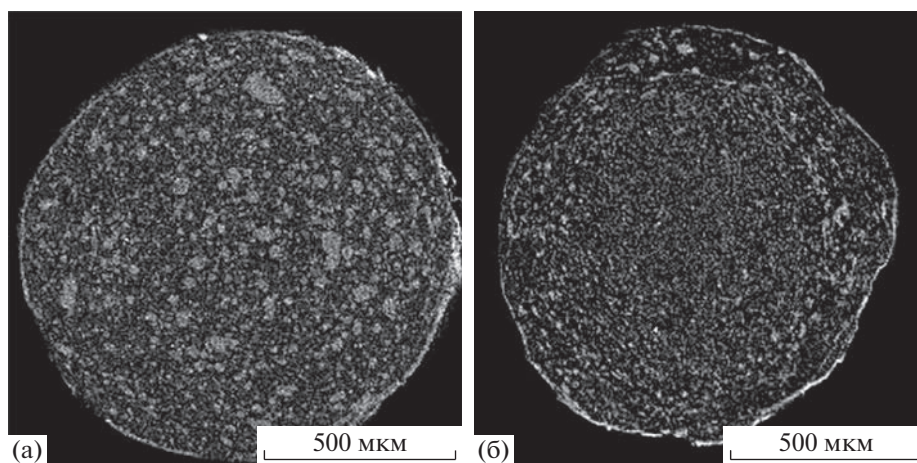


Рис. 4. Распределение ЖК-полимера (белые области) в поперечном сечении экструдата, полученном при минимальной (а) и максимальной (б) скорости сдвига.

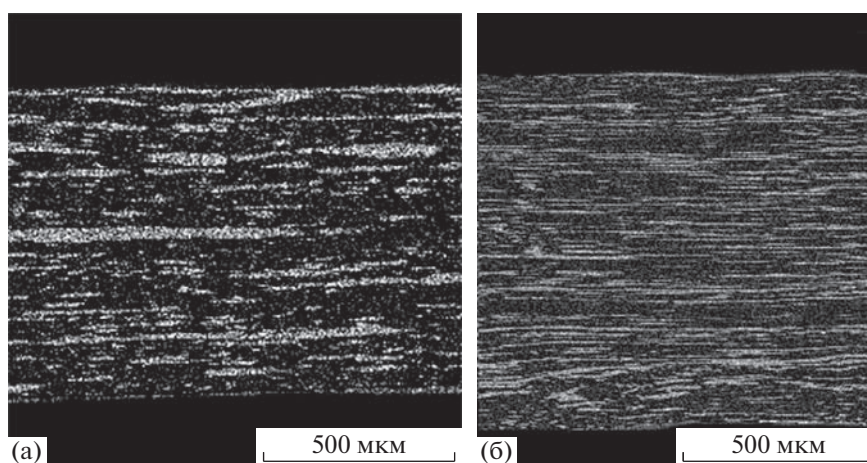


Рис. 5. Морфология продольных сечений экструдата — образование фибрилл ЖК-полимера (белые точки) в матрице полисульфона при низкой (а) и высокой (б) скорости течения.

формируется), что обусловлено наступлением упругой неустойчивости.

При перетекании расплава из широкого цилиндра в узкий капилляр в заходном конусе изменяется радиус сечения потока, что приводит к появлению продольного течения и растягивающих напряжений. Они действуют на весьма значительной длине капилляра, вызывая вытягивание капель эмульсий. Данное явление хорошо известно и описано в виде наглядных фотографий и результатов теоретических расчетов деформации капель эмульсий при течении (например, работы [31, 32]). На рис. 5 показано, каким образом эти явления (самоорганизация и продольное течение) выражаются в формировании морфологии смеси.

Волокна образуются в тех областях, в которых в сечении экструдата наблюдается повышенная концентрация ЖК-фазы, которые на самом деле являются сечениями образовавшихся волокон.

На рис. 4 и 5 представлены качественные картины фазового распределения компонентов в потоке и демонстрируют в целом достаточно случайный характер такого распределения с образованием областей, где преобладает ЖК-фаза. Количественное радиальное распределение концентрации ЖК-фазы показано на рис. 6 (верхняя часть). Максимумы на кривой соответствуют положению ориентированных полос ЖК-полимера.

Также важной особенностью полученных результатов является образование поверхностного (пристенного) слоя, состоящего исключительно из ЖК-полимера (рис. 7), что следует из анализа

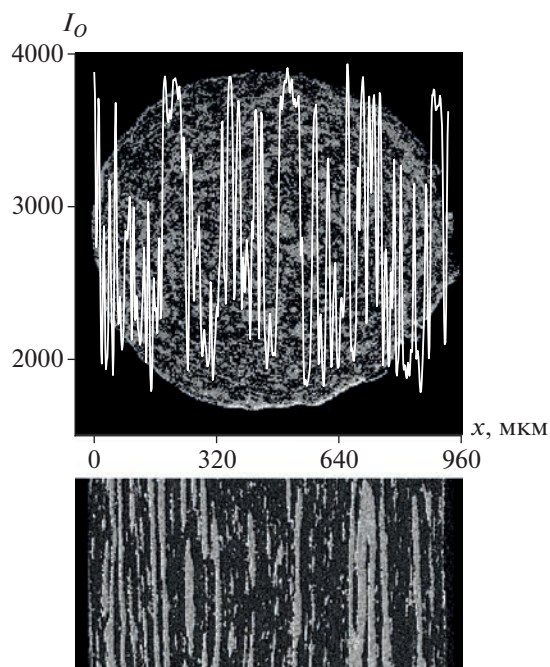


Рис. 6. Соответствие между распределением ЖК-полимера в сечении экструдата (вверху) и ЖК-волокна в продольном сечении (внизу). Относительная интенсивность сигнала получена при анализе характеристического излучения кислорода.

как продольных сечений (рис. 7а), так и непосредственно из анализа поверхности (рис. 7б).

Еще в ранней работе [14] формирование поверхностного слоя из ЖК-полимера при течении смесей связывали с образованием заходного конуса и “выдавливанием” ЖК-полимера на его поверхность. Эта концепция была подтверждена прямым анализом структуры смеси в области входа капилляра с искусственно созданной моделью

сходящегося течения при замене плоского входа на конический. На рис. 8 приведены результаты анализа среза химического состава такого сходящегося потока. На этом рисунке ясно видно, что ЖК-полимер смещается к поверхности, так что происходит самоорганизация поверхностного слоя, полностью состоящего из этого полимера. И в данном случае движущей силой, скорее всего, является упругость расплава и, как следствие возникновение, нормальных напряжений. Таким образом, полученные результаты относятся к классу явлений, характеризующихся как самоорганизация и/или переходы, возникающие под воздействием внешних напряжений [33].

Следует подчеркнуть, что основные структурные эффекты, представленные выше, в принципе аналогичны данным, полученным в работе [29], но новые результаты дают расширенное представление о роли соотношения фаз и механизме образования поверхностного слоя на сходящемся потоке.

Заметим также, что введение ЖК-полимера в термопластичную матрицу приводит к резкому снижению кажущейся вязкости, особенно ярко выраженному при высоких скоростях сдвига. Это явление может быть связано либо с пристенным скольжением по маловязкому слою ЖК-полимера, либо с объемным течением, преимущественно в волокнах ЖК-полимера и практически недеформируемой высоковязкой матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом аналитической электронной сканирующей микроскопии показано, что при сдвиговом деформировании однородной смеси расплавов двух полимеров — термопластичного полисульфона и анизотропного ЖК-полимера

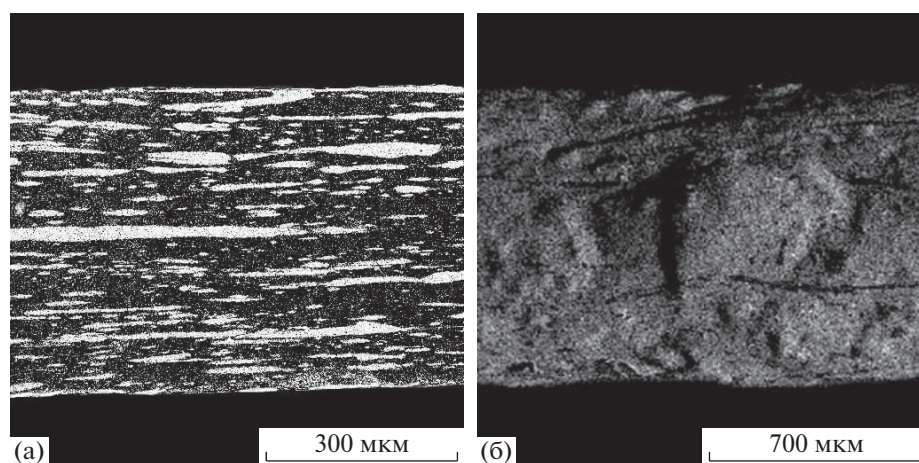


Рис. 7. Изображения образования поверхностного (пристенного) слоя из ЖК-полимера (белые точки) в поперечном сечении (а) и на поверхности (б).

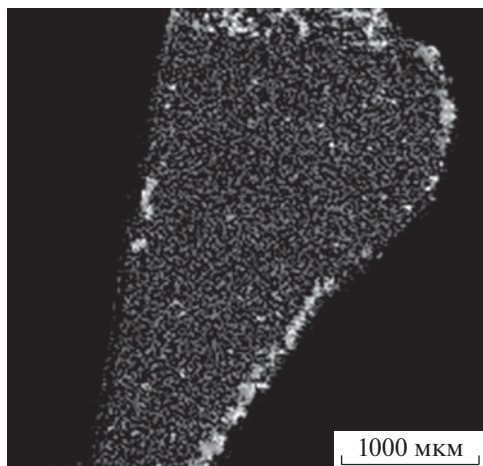


Рис. 8. Структура потока при течении в области заходного конуса. Серые точки — полисульфон, белые точки — ЖК-полимер.

происходит самоорганизация системы, приводящая к фазовому разделению. Это способствует формированию волокнистой структуры ЖК-полимера как следствие растяжения капель и миграции его на поверхность экструдата. Эффективная (кажущаяся) вязкость смеси резко снижается, что обусловлено, скорее всего, ролью маловязких слоев ЖК-полимера в пристенной области и/или в объеме смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-38-90010).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plochocki A.P. Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 11. P. 618.
2. Scott C.E., Macosko C.W. Polym. Bull. 1991. V. 26. № 3. P. 341.
3. Utracki L.A., Kanial M.R. Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 2. P. 96.
4. Isayev A.I., Modic M. Polym. Compos. 1987. V. 8. № 3. P. 158.
5. Siegmann A., Dagan A., Kenig S. Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1325.
6. Isayev A.I., Viswanathan R. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 36. № 8. P. 1585.
7. Lin Q., Jho J., Yee A.F. Polym. Eng. Sci. 1993. V. 33. № 13. P. 789.
8. Brostow W., Sterzynski T., Triouleyre S. Polymer. 1996. V. 37. № 9. P. 1561.
9. Turek D., Simon G., Tiu C., Tiek-Siang O., Kosior E. Polymer. 1992. V. 33. № 20. P. 4322.
10. Rath T., Kumar S., Mahaling R.N., Das C.K., Yadav S.B. J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. № 6. P. 3721.
11. Pisharath S., Hu X., Wong S.-C. Compos. Sci. Technol. 2006. V. 66. № 15. P. 2971.
12. Semakov A.V., Kantor G.Ya., Vasil'yeva O.V., Dobrosol I.I., Khodyrev B.S., Kulichikhin V.G. Polym. Sci. U.S.S.R. 1991. V. 33. № 1. P. 160.
13. Kulichikhin V.G., Platé N.A. Polym. Sci. U.S.S.R. 1991. V. 33. № 1. P. 1.
14. Kulichikhin V.G., Vasil'eva O.V., Litvinov I.A., Antipov E.M., Parsamyan I.L., Platé N.A. J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 2. P. 363.
15. Polymer Blends Handbook, Ed. by L.A. Utracki (Kluwer Academic Publishers, USA, 2003). <https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4>
16. Sadiku-Agboola O., Sadiku E.R., Adegbola A.T., Bi-otidara O.F. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 02. № 01. P. 30.
17. Utracki L.A. High Temp. Polym. Blends. 2014. V. 2014. P. 14.
18. Włoch M., Datta J. in *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites*, Ed. by S. Thomas, C. Sarathchandran, and N. Chandran (Elsevier Inc., 2020), pp. 19–29. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816957-5.00002-1A>
19. Gumyusenge A., Tran D.T., Luo X., Pitch G.M., Zhao Y., Jenkins K.A., Mei J. Science. 2018. V. 362. № 6419. P. 1131.
20. Nyamweya N.N. Future J. Pharm. Sci. 2021. V. 7. № 1. P. 18.
21. Graziano A., Jaffer S., Sain M. J. Elastomers Plast. 2018. V. 51. № 4. P. 291.
22. Sadiku-Agboola O., Rotimi E.R., Taoreed A.A., Frank B.O. Mater. Sci. Appl. 2011. V. 2. № 1. P. 30.
23. Vuksanović M.M., Jančić Heinemann R. in *Compatibilization of Polymer Blends*, Ed. by A.R. Ajitha and S. Thomas (Elsevier Inc., 2020), doi, pp. 299–330. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816006-0.00010-4>
24. Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya. Polymers. 2022. V. 14. P. 1262.
25. Cookman J., Conroy M., Bangert U. *High Resolution Analytical Electron Microscopy of Ceramics and Glasses*, in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Ed. by M. Pomeroy (Vol. 1, Elsevier Inc., 2021), pp. 600–617. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00064-3>
26. Yen H.-W. *Advanced Characterization of Nanostructure in Steels*, in *Encyclopedia of Material: Metals and Alloys*, Ed. by F. Caballero (Vol. 2, Elsevier Inc., 2022), pp. 250–289.
27. Saengsuwan S., Bualek-Limcharoen S., Mitchell G.R.I., Olley R.H. Polymer. 2003. V. 44. № 11. P. 3407.
28. Malkin A.Ya., Gumennyi I.V., Aliev A.D., Chalykh A.E., Kulichikhin V.G. J. Mol. Liq. 2021. V. 344. P. 117919.
29. *Rheological Phenomena in Focus*, Ed. by D.V. Boger and K. Walters, (Elsevier, 1993), pp. 53–68.
30. Malkin A.Ya., Isayev A.I. *Rheology: Concepts, Methods, and Applications* (ChemTec. Toronto, 4th ed., 2022).
31. Minale M. Rheolog. Acta. 2010. V. 49. № 8. P. 789.
32. Kravchenko I.V., Patlazhan S.A., Sultanov V.G. J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1556. P. 012061.
33. Malkin A.Ya., Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 290. 102381.