

УДК 541.64 : 539.2 : 532.54

© 1991 г. Е. П. Плотникова, М. А. Рогунова, Р. В. Тальрозе,
В. Г. Куличихин, В. П. Шибаев

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ
НЕМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАКРИЛАТОВ**

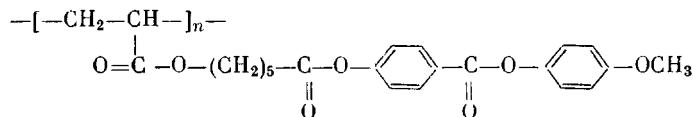
В широком диапазоне температур исследованы реологические свойства гребнеобразных нематических полиакрилатов, различающихся строением боковых мезогенных групп: серия поли(ϵ -акрилоилокси-капроилокси)- n' -метоксифенилбензоатов в интервале $M = (0,496-4,96) \cdot 10^4$ и поли-{1-[4-(4-циан-4'-бифениллокси)тетраоксикарбонил]} этилен с $M = 1,8 \cdot 10^5$. Главными особенностями реологического поведения ЖК-расплавов этих систем являются близкая к линейной зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига в области ньютоновского режима течения и отсутствие корреляции между стационарными и динамическими характеристиками материала. Рассчитаны энергии активации вязкого течения в изотропной и ЖК-областях. На величину энергии активации влияет как степень упорядочения боковых мезогенных групп, так и их природа. По характеру изменения реологических параметров с температурой обнаружен структурный переход в пределах ЖК-состояния. Этот переход интерпретируется как результат образования локальных слоевых структур вследствие конформационных превращений макромолекулярной цепи.

Ряд реологических исследований, проведенных на растворах и расплавах ЖК-систем, позволил составить общее представление о вязкоупругом поведении ЖК-полимеров и предложить вероятные механизмы их течения [1-4]. Использование в качестве объектов исследования полимеров с жесткими мезогенными группами в основной цепи, имеющих высокотемпературную область существования мезофазы, существенно сужает экспериментальные возможности изучения реологических свойств ЖК-систем. В этом отношении удобным и интересным объектом являются термотропные ЖК-полимеры с боковыми мезогенными группами, связанными с основной цепью гибкой развязкой — цепочкой метиленовых звеньев. При определенной длине развязки утрачивается взаимозависимость в поведении основных и боковых цепей. Возникающая при этом высокая автономия мезогенных групп относительно основной цепи облегчает дисперсионные и стericеские взаимодействия между ними и способствует формированию ЖК-фазы.

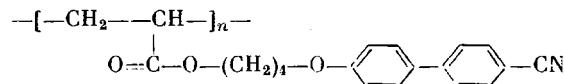
Термотропные гребнеобразные ЖК-полимеры должны сочетать вязкоупругие свойства гибкоцепных полимеров, носителем которых является полимерная цепочка, и анизотропные реологические свойства жидких кристаллов, в качестве источника которых выступают боковые мезогенные группы. Так как формирование ЖК-фазы в этом случае происходит при довольно низких температурах, представляется возможным охватить всю температурную область существования ЖК-состояния и примыкающую к ней область изотропного расплава.

В настоящей работе представлены результаты исследования реологических свойств гребнеобразных ЖК-олигомеров акрилового ряда с одинаковым строением основной полимерной цепи, но различным строением боковых мезогенных групп:

поли-(ϵ -акрилоилоксиапроилокси)- n' -метоксифенилбензоат (ПАМ)



и **поли-{1-[4-(4-циан-4'-бифенилокси) тетраоксикарбонил]} этилен (ПЦБ)**



Выбор этих полимеров обусловлен тем, что в них ранее было обнаружено [5] формирование нематической фазы во всем интервале температур между точками стеклования и прояснения. Это позволяет проследить за изменением реологических свойств указанных полимеров с изменением температуры, ММ и строения мезогенного фрагмента в рамках только нематического упорядочения мезогенных групп.

Молекулярные характеристики и температуры фазовых переходов использованных полимеров приведены в таблице. ММ и ММР определяли методами ГПХ и свегорассеяния. Степени полимеризации исследованных образцов ≤ 120 .

Для исследования реологических свойств использовали реогониометр ПИРСП-2 с рабочим узлом типа конус – плоскость, работающий в режиме постоянных скоростей деформаций $\dot{\gamma}$ и частот колебаний ω [6].

На рис. 1 представлены зависимости касательных τ и первой разности нормальных напряжений σ от $\dot{\gamma}$ для ПАМ (образец 2) и ПЦБ. Кривые течения (сплошные линии) свидетельствуют об однотипном реологическом поведении расплавов во всем исследованном диапазоне τ и $\dot{\gamma}$, независимо от их фазового состояния. Иными словами, переход системы из области ЖК-расплава в изотропную область, сопровождающийся изменением структуры расплава, не влияет на характер зависимости $\tau(\dot{\gamma})$. Как для ПАМ, так и для ПЦБ кривые течения имеют ньютоновский характер, что позволяет трактовать состояние текущего ЖК-расплава, согласно работе [7], как ситуацию с примерно близкими размерами агрегатов течения (ЖК-доменов) и одинаковой ориентацией мезогенных групп (или доменов). Однако с повышением температуры местоположение однотипных кривых течения изменяется немонотонно, что приводит к нелинейным температурным зависимостям вязкости в арениусовских координатах.

Если касательные напряжения нечувствительны к ЖК-упорядочению в боковых цепях макромолекул, то результаты измерений первой разности нормальных напряжений σ , обусловленных проявлением высокоэластических свойств расплава, демонстрируют возникновение специфических особенностей, связанных с ЖК-порядком. В то время как для изотропных полимеров в области ньютоновского режима течения справедливо соотношение $\sigma \sim \dot{\gamma}^2$, из рис. 1 видно, что для ЖК-расплава соотношение $\sigma \sim \dot{\gamma}^n$ линейное ($n=1$ для ПАМ), либо постепенно отклоняется от линейного при приближении к изотропному состоянию (для ПЦБ n растет от

Молекулярно-массовые характеристики и температура просветления ЖК-полиакрилатов

Полимер	Образец, №	Температура просветления, $T_{\text{пр}}$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_z \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n
ПАМ	1	148	4,28	4,96	7,44	1,16
	2	144	0,935	1,06	1,32	1,13
	3	138	0,439	0,496	0,921	1,13
ПЦБ *		123	—	18	—	—

* Значения ММ получены вискозиметрическим методом.

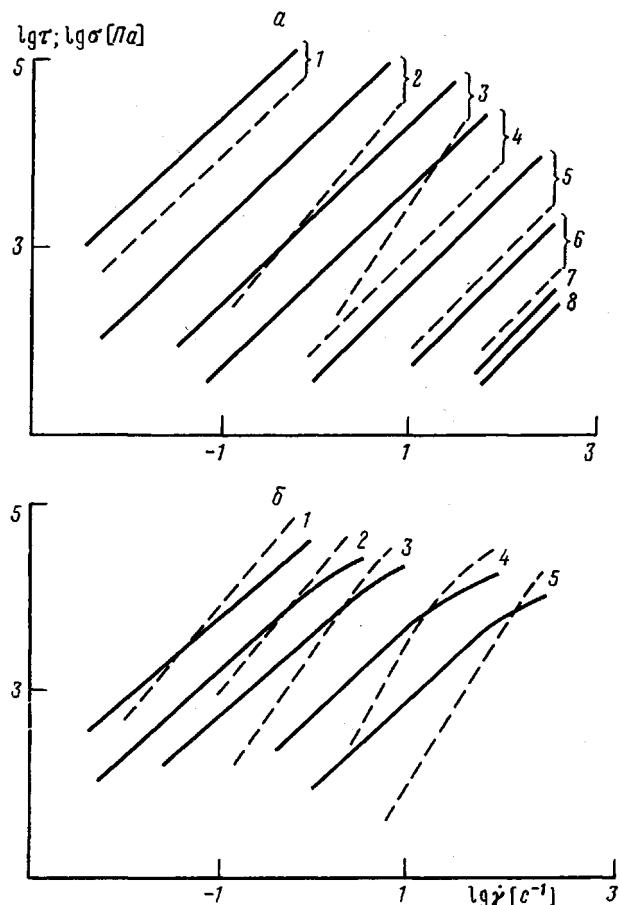


Рис. 1. Зависимости касательных (сплошные линии) и первой разности нормальных напряжений (штриховые) от скорости сдвига для ПАМ (образец 2) (а) и ПВХ (б) при различных температурах. а: $T=40$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 90 (5), 120 (6), 160 (7) и 170° (8). б: $T=90$ (1), 100 (2), 110 (3), 130 (4) и 160° (5)

1,2 до 1,5 при повышении температуры от 90 до 120°). В изотропной области нормальные напряжения для ПВХ подчиняются зависимости $\sigma \sim \dot{\gamma}^{1,7}$, для ПАМ при $T > T_{\text{пр}}$ из-за чрезвычайно малых значений нормальные напряжения измерить не удается. При высоких σ значения n существенно снижаются, и это может свидетельствовать о приближении к вынужденному релаксационному переходу в высокоэластическое состояние. В отличие от изотропных полимеров здесь начало аномалии с ростом температуры сдвинуто в область меньших σ .

Для обоих исследованных полимеров $\sigma < \tau$, хотя в случае ПВХ вследствие различного темпа роста τ и σ при некоторых значениях $\dot{\gamma}$ величины σ становятся равными, а затем и большими τ . Интервал скоростей, в котором $\sigma > \tau$, возрастает с уменьшением температуры, т. е. с повышением степени порядка ЖК-фазы.

Из сказанного выше следует вывод о том, что по сравнению с τ нормальные напряжения являются характеристикой, более чувствительной как к наличию ЖК-упорядоченности, так и к ее изменению при переходе к изотропному расплаву. Наблюдаемые различия между τ и σ следует, по-видимому, интерпретировать, имея в виду анизотропию вязкости ЖК-системы [8], которая определяется химическим строением мезогенного фрагмента и изменяется с изменением температуры.

Полезную информацию о структуре и реологических свойствах системы дает сопоставление экспериментальных данных, полученных в стаци-

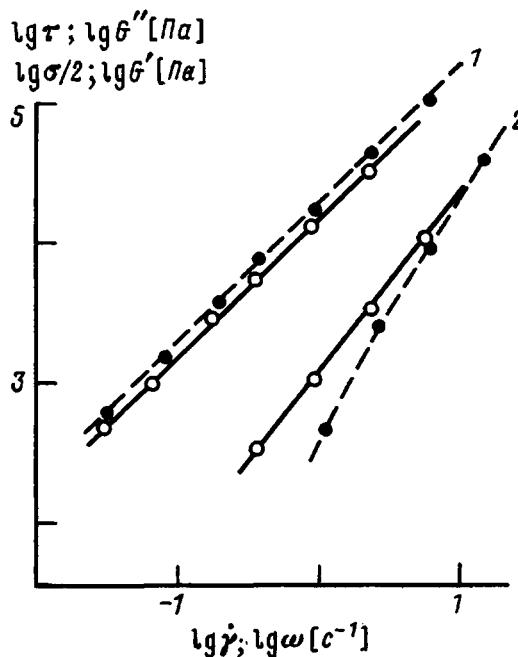


Рис. 2. Сопоставление зависимостей τ (1) и $\sigma/2$ (2) от $\dot{\gamma}$ (сплошные линии) с частотными зависимостями G'' (1) и G' (2) (штриховые) для ПАМ (образец 2). Амплитуда деформации 20%. $T=50^\circ$

онарном и динамическом режимах сдвигового деформирования (рис. 2). Для ПАМ (образец 2) наблюдается хорошая корреляция τ и модуля потерь G'' при 50° . Слабая зависимость модуля от амплитуды деформации позволила использовать для проведения такой корреляции значения G'' только при одной амплитуде.

Несколько иная ситуация наблюдается для упругих характеристик — удвоенного динамического модуля упругости G' и σ : здесь, очевидно различие углов наклона зависимостей $2G'(\omega)$ и $\sigma(\dot{\gamma})$. Если для $\sigma(\dot{\gamma})$ тангенс угла наклона необычно мал (~ 1), то для зависимости $2G'(\omega)$ он вдвое выше, т. е. приближается по величине к обычно наблюдаемому для гибкоцепенных полимеров значению, равному двум. Причины такого поведения не очень понятны, но могут быть связаны с тем, что ориентация мезогенных групп проявляется только в длинновременных экспериментах, тогда как в динамическом режиме деформирования ответственным за вязкоупругую реакцию остается клубок, образованный гибкой основной цепью.

Перейдем к рассмотрению влияния ММ гребнеобразных ЖК-полимеров на их вязкость на примере ПАМ. Из приведенных на рис. 3 зависимостей $\lg \eta$ от $\lg M$ видно, что зависимость $\eta(M)$ для изотропного расплава выражается степенной формулой $\eta \sim M^\alpha$ с показателем $\alpha=1,3$.

Известно, что значение α , близкое к единице, отвечает условиям, при которых отсутствует флюктуационная сетка зацеплений. Появление последней приводит к величинам $\alpha=3,4-3,5$. Полученное значение α свидетельствует о том, что изученный диапазон ММ соответствует состоянию, далекому от формирования флюктуационной сетки.

Переход полимера в нематическое состояние не ведет к сколько-нибудь существенному изменению α , во всяком случае в области высокотемпературной ЖК-фазы. Возможно, при коротких главных цепях нематическое упорядочение боковых групп «не чувствуется», ибо основной конформацией макромолекулы остается клубок. Кроме того, для алкиленароматических полизифиров отмечены даже отрицательные значения α в той области ММ, где меняется характер ориентации мезогенных групп в потоке [9]. Аналогичная закономерность известна и для некоторых других

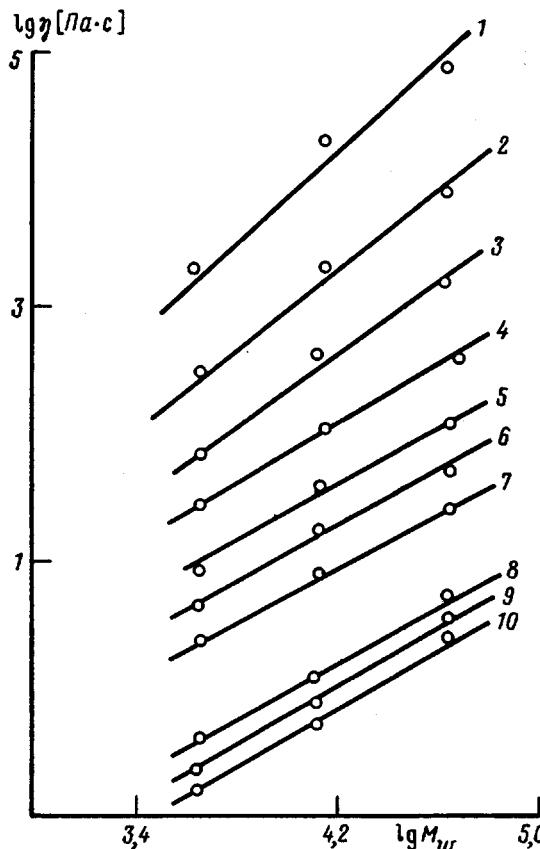
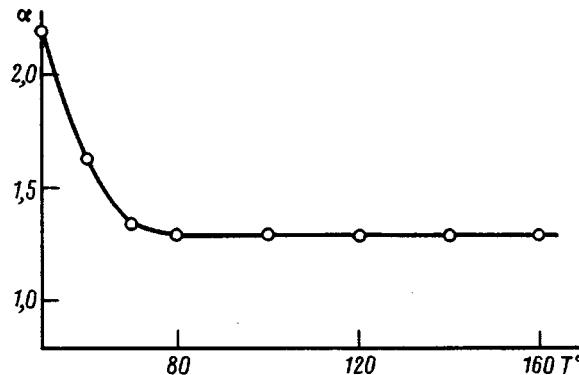


Рис. 3. Зависимость вязкости расплава ПАМ (образец 2) от ММ при 50 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6), 110 (7), 150 (8), 160 (9) и 170° (10)



Рись 4. Изменение с температурой показателя степени α в зависимости $\eta(M)$ для ПАМ

термотропных нематических полимеров [10]. Возможно, в исследованном узком диапазоне ММ мы видим некую локальную ситуацию, не отражающую общего вида зависимости $\eta(M)$.

Однако анализ рис. 3 позволяет обнаружить заметное повышение α в области $<80^\circ$. Соответствующая зависимость $\alpha(T)$ приведена на рис. 4. Несомненно, такое изменение α связано с процессами структурной перестройки, возможно, в рамках нематического состояния.

На изменение свойств расплавов в температурном ряду указывает также температурная зависимость вязкости (рис. 5). Очевидно, что реоло-

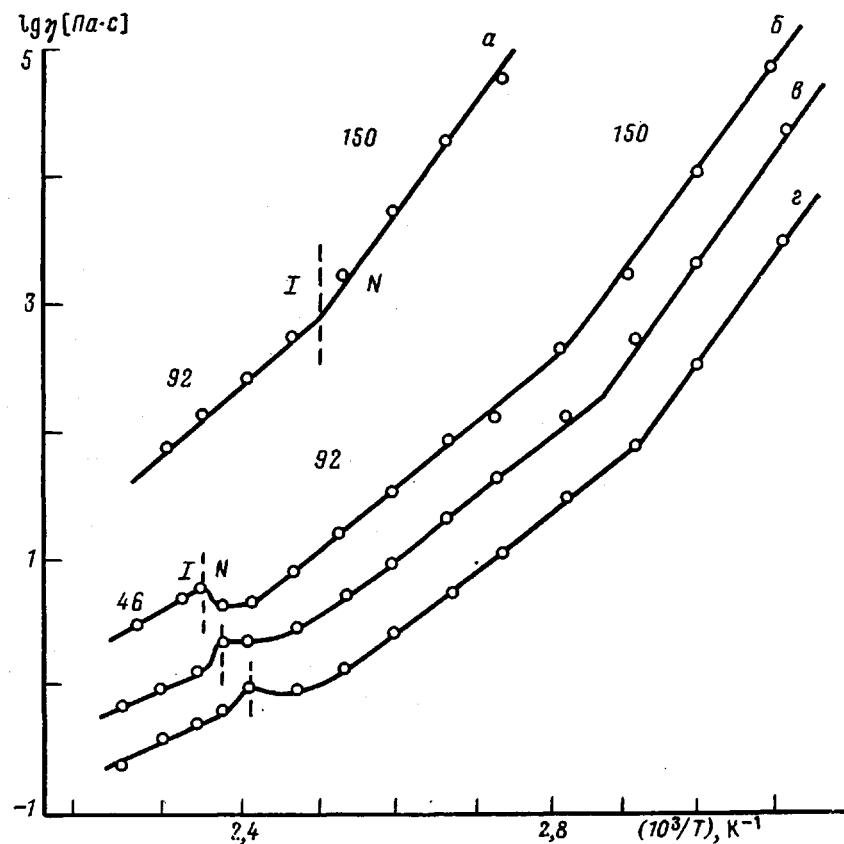


Рис. 5. Температурная зависимость вязкости расплавов ПЦБ (а) и ПАМ с $M \cdot 10^{-4} = 4,96$ (б), 1,06 (с) и 0,496 (д). Цифры у кривых соответствуют энергиям активации вязкого течения (кДж/моль). I – изотропная фаза, N – нематическая

гические характеристики расплавов гребнеобразных полимеров чувствительны не только к фазовым переходам ЖК – изотропный расплав, но и к переходам в пределах ЖК-состояния. В области этих переходов, зависимости $\lg \eta - 1/T$ претерпевают либо изломы, либо на них даже появляются максимумы, которые могут быть связаны с инверсией анизотропной и изотропной фаз [7], при этом положение изломов и максимумов на температурной шкале зависит от ММ.

Хорошо видно, что полимеры с разными мезогенными группами характеризуются различными величинами энергии активации E вязкого течения как в изотропном, так и в ЖК-расплавах, причем для ПЦБ значения E в соответственных состояниях, как правило, выше. Причины различия связаны, по-видимому, с дополнительным вкладом диполь-дипольных взаимодействий циансодержащих мезогенных фрагментов в энергию взаимодействия.

Переход изотропного расплава в ЖК-состояние, сопровождающийся упорядочением мезогенных групп, приводит к возрастанию E . В области ниже $70-80^\circ$, где имеет место отклонение зависимости $\sigma(\dot{\gamma})$ от линейной и растут значения α в зависимости $\eta(M)$, наблюдается также дальнейшее увеличение E .

Эти результаты указывают на то, что в ПАМ наряду с фазовым переходом нематик – изотропный расплав имеется еще один структурный переход, обнаруживаемый по изменению реологических характеристик. Как уже говорилось выше, данные рентгеноструктурного анализа показывают, что в интервале между T_c и T_{np} полимер находится в нематическом состоянии; следовательно, этот переход не может быть интерпретирован как изменение структурного типа мезофазы. Вместе с тем он не является

релаксационным, поскольку из динамических данных следует, что температура, которой соответствует излом на зависимости $\lg G'' - 1/T$, практически не зависит от частоты колебаний.

Таким образом, температурные зависимости вязкости и модуля потерь, а также нормальные напряжения свидетельствуют об изменении структурного состояния полимера в пределах нематического состояния. Не исключено, что вследствие конформационных превращений главной цепи в ПАМ при низких температурах появляются локальные слоевые структуры, которые не регистрируются оптическим и рентгеноструктурным методами, но приводят к повышению энергии активации вязкого течения в этой области температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onogi S., Asada T. // *Reology*. V. 1./Ed. by Astarita G., Marrucci G., Nicolais L. N. Y. 1980. P. 127.
2. Куличихин В. Г., Петрова Д. В., Ханчик О. А., Диброва А. К., Коган Е. Г. // Хим. волокна. 1985. № 2. С. 42.
3. Asada T., Onogi S. // *Polymer Engng Rev.* 1983. V. 3. № 2-4. P. 323.
4. Wissbrun K. F. // *J. Rheol.* 1981. V. 25. № 6. P. 619.
5. Mousa A. M., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Plate N. A. // *Polymer Bull.* 1982. V. 6. № 8. P. 485.
6. 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.
7. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
8. Volkov V. S., Kulichikhin V. G. // *J. Rheol.* 1990. V. 34. № 3. P. 281.
9. Куличихин В. Г., Билибин А. Ю., Антипов Е. М., Забугина М. П., Хохлов П. И., Плотникова Е. П., Скородюдов С. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
10. Blumstein A., Thomas O., Kumar S. // *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.* 1986. V. 24. № 1. P. 27.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
21.09.90

Ye. P. Plotnikova, M. A. Rogunova, R. V. Tal'roze,
V. G. Kulichikhin, V. P. Shibaev

FEATURES OF PHEOLOGICAL BEHAVIOR OF RELATIVELY LOW-MOLAR MASS COMB-SHAPED NEMATIC POLYACRYLATES

Summary

Rheological properties of comb-shaped nematic polyacrylates with side mesogenic groups of different structure: poly(ϵ -acryloyloxyacryloyloxy)-n'-methoxyphenyl benzoates having $M = (0.496-4.96) \cdot 10^4$ and poly{1-[4-(4-cyano-4'-biphenyloxy)tetraoxycarbonyl]}ethylene having $M = 1.8 \cdot 10^5$ have been studied in the wide temperature range. The dependence of the first difference of normal stresses on the shear rate close to the linear one in the region of the Newton's flow regime and the absence of the correlation between stationary and dynamic characteristics of a material are the main features of the rheological behavior of LC melts of systems under study. The activation energies of the viscous flow in isotropic and LC regions have been calculated. The activation energy value is shown to depend both on the degree of ordering of side mesogenic groups and on their nature. The structural transition in limits of the LC state is discovered from the character of the change of rheological parameters with temperature. This transition is interpreted as a result of formation of local layer structures because of the conformational transformations of the macromolecular chain.