

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНО-ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА

*В. Г. Кулличихин, В. А. Платонов, Л. Н. Браверман,
Т. А. Белоусова, В. Ф. Поляков, М. В. Шаблыгин,
А. В. Волохина, А. Я. Малкин, С. П. Панков*

Исследована взаимосвязь между условиями деформирования и структурообразованием в жидкокристаллах поли-*n*-бензамида (ПБА). Использование комплекса физико-химических методов позволило показать, что ориентация макромолекул в потоке может быть различной для разных участков кривой течения. Если деформирование осуществляется при напряжениях, близких к пределу текучести, то остановка потока сопровождается доориентацией макромолекул, завершающейся образованием доменов правильной формы. С учетом электромагнитной природы доменов рассмотрены их структурные особенности.

Жидкокристаллические (ЖК) системы хорошо ориентируются во внешних полях: магнитном, электрическом, механическом. В ряде случаев ориентационные процессы завершаются структурированием жидкокристаллов с образованием доменов правильной формы [1]. В этом отношении не являются исключением и лиотропные полимерные жидкие кристаллы, в частности растворы поли-*n*-бензамида (ПБА) в диметилацетамиде (ДМАА) с LiCl [2]. Поведение этих растворов в постоянном магнитном поле было изучено ранее [3, 4], причем показано, что молекулы ПБА обладают положительной диамагнитной анизотропией, т. е. располагаются большими осями вдоль вектора напряженности поля.

Эффект влияния механического поля на ориентационные превращения в ЖК системах известен для низкомолекулярных соединений [5] и может быть суммирован следующим образом: конкретной текстуре отвечают определенные реологические характеристики. Предварительные данные, полученные для анизотропных растворов ПБА [6], также свидетельствуют о том, что в определенных условиях деформирования они претерпевают структурообразование, приводящее к образованию доменов. По-видимому, должна существовать взаимосвязь между комплексом специфических реологических эффектов, детально исследованных для растворов ПБА [7], и структурообразованием при деформировании в различных условиях. К этой задаче тесно примыкает исследование механизма течения полимерных систем — одна из центральных проблем физической химии полимеров. Изучение этих вопросов и составляет цель настоящей работы.

В качестве объектов исследования использовали нейтрализованные и отфильтрованные поликонденсационные растворы ПБА* в ДМАА с 3% LiCl при концентрации полимера до 12%. Для данного образца ПБА молекулярная масса, рассчитанная по [8], составляла 23 500, а концентрация раствора при переходе его в ЖК состояние при 20°–5,5%. Таким образом, наиболее часто используемые растворы ($c=9$ –12%) были заведомо анизотропными, а учитывая предлагаемый в [9] критерий «степени анизотропии», — полностью анизотропными, т. е. не содержащими неупорядоченной фазы.

* Авторы благодарят В. Д. Калмыкову и Г. И. Кудрявцева (ВНИИВ) за представление образца ПБА.

Данные рентгенографических исследований, необходимые для обсуждения полученных результатов, были заимствованы главным образом из работ [2, 4]. Для поляризационно-оптических наблюдений использовали микроскоп МИН-8, а для молекулярно-оптических – ИК-спектрофотометр УР-10. В этих экспериментах раствор помещали в плоскую кювету прямоугольной формы с подложками из силикатного стекла или КВг при толщине слоя 0,05–0,20 мм. Оптическая ось прибора была перпендикулярна плоскости ячейки, которая заполнялась протоком вдоль большой оси. Измерения оптических характеристик проводили как в потоке (интервал градиента скорости $\dot{\gamma} 10^{-2}$ – 10^2 сек $^{-1}$), так и после остановки установившегося течения. В ряде случаев при спектроскопических исследованиях анизотропный раствор ориентировали в магнитном поле по методике, описанной в [4].

Реологические эксперименты выполняли с помощью различных ротационных приборов типа вискозиметра Хейнца [10] с рабочими узлами цилиндр – цилиндр; для малых скоростей сдвига — с помощью прибора с промежуточным цилиндром [11], а для больших — капиллярного вискозиметра АКВ-2. Использование комплекса приборов для измерения вязкости позволило реализовать диапазон $\dot{\gamma} 10^{-1}$ – 10^4 сек $^{-1}$.

Кроме традиционных замеров вязкости, проводили также реооптические и теплофизические измерения при деформировании растворов ПБА. В первом случае использовали реооптиметр, созданный в лаборатории реологии ИНХС АН СССР на базе координатно-синхронного поляриметра КСП-7 [12]. Рабочий узел представляет собой два коаксиальных цилиндра, причем в торцах наружного (неподвижного) находится окошки, совмещенные с зазором толщиной 1 мм и высотой 15 мм. Пучок поляризованного белого света проходит через слой раствора в зазоре, анализатор, оптическая ось которого находится под углом 90° к соответствующей характеристике поляризатора, и регистрирующее устройство (фотоумножитель и самописец). В этих экспериментах реализовали одну скорость деформации 1,5 сек $^{-1}$, но различную продолжительность деформирования и «отдыха» после остановки вращения внутреннего цилиндра.

Для изучения тепловых эффектов при сдвиговом деформировании растворов ПБА использовали калориметрическое устройство оригинальной конструкции [13], работающее на дифференциальной схеме. Диапазон $\dot{\gamma} 1$ – 10^2 сек $^{-1}$.

Структура анизотропных растворов в покое. Рентгенограммы жидких кристаллов ПБА, кроме диффузного рассеяния, отвечающего среднему межцепному расстоянию, содержат три меридиональных рефлекса, отвечающих отражению от одной и той же плоскости. Такая картина свидетельствует о наличии в анизотропном растворе агрегатов, в которых соседние макромолекулы расположены параллельно с правильными взаимными сдвигами вдоль цепи. Таким образом, в состоянии покоя характер укладки элементарных звеньев в микрообъеме можно считать «псевдосмектическим». Образованию истинной смектической (слоевой) структуры препятствует полидисперсность макромолекул, а также, по-видимому, слишком короткие молекулярные участки, в которых наблюдается односторонний взаимный сдвиг.

Отсутствие четкого слоевого порядка отражается на свойствах растворов, в частности оптических, согласно которым изученные растворы в покое ведут себя подобно нематическим жидким кристаллам. Это означает, что в тонких слоях (при окрещенных поляроидах) жидкие кристаллы ПБА образуют поля различной цветности, соответствующие определенной ориентации макромолекул, без образования конфокальных доменов, характерных для смектических мезофаз. Тем не менее регистрируемая рентгенографическим методом фиксация относительного расположения мономерных звеньев различных макромолекул вносит специфику в ЖК структуру анизотропных растворов ПБА. Поэтому можно считать, что на уровне мономерных звеньев порядок смектический, а на молекулярном и надмолекулярном — нематический. Взаимное расположение мономерных звеньев различных макромолекул сохраняется при ориентации в магнитном поле [4], поэтому можно ожидать, что такой же порядок будет иметь место и в определенных режимах деформирования анизотропных растворов. Отсюда следует предположение о возможности агрегатного течения полимерных жидких кристаллов с сохранением внутри агрегатов определенного порядка в укладке макромолекул.

Прежде чем перейти к анализу структурообразования при деформировании анизотропных растворов, отметим два обстоятельства, характерных

для ориентационных модификаций их структуры. Первое относится к возможности сочетания в одном препарате различных текстур, в частности плоских и гомеотропных (совокупности областей с ориентацией больших осей макромолекул параллельно и перпендикулярно подложке соответственно). Это можно видеть на рис. 1, где представлены микрофотографии участка анизотропного раствора ПБА. Темная матрица, в которой распределены анизотропные капли (рис. 1, *a*), не является изотропной, поскольку она обладает двулучепреломлением при наклоне образца относительно оптической оси микроскопа (рис. 1, *б*). Такой эффект возникает в результате расположения длинных осей макромолекул перпендикулярно подложке. Можно полагать (согласно [14]), что образующаяся текстура зависит

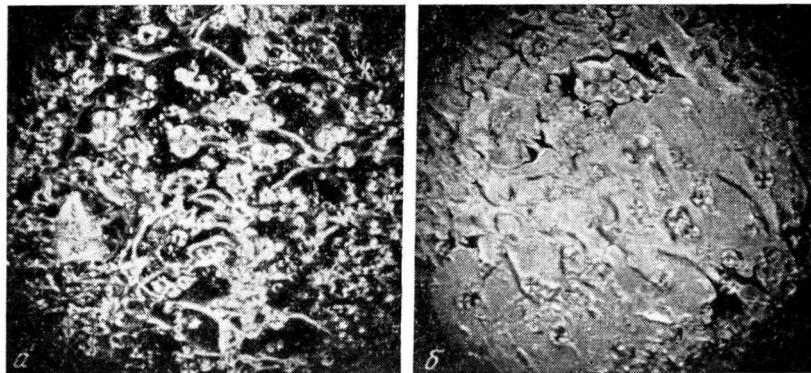


Рис. 1. Участок анизотропного раствора ПБА (поляризованный свет, скрещенные поляроиды):

а — анизотропные капли в гомеотропной матрице; *б* — то же при наклоне препарата относительно оптической оси микроскопа

от природы и состояния подложки, причем при использовании в качестве подложки металлов, как правило, образуется плоская текстура.

Второе обстоятельство, типичное для жидких кристаллов, связано с сильным влиянием на ориентационные и релаксационные (после снятия внешнего воздействия) процессы пристенного слоя. Наиболее отчетливо это видно по возвращении макромолекул в первоначальное положение после поворота их в магнитном поле на 90° [4]. Этот эффект обнаруживается даже на слоях толщиной до 1 мм и может играть заметную роль при гидродинамических течениях жидкого кристалла.

Оценку толщины пристенного слоя можно сделать из экспериментальных данных по многократной переориентации анизотропного раствора ПБА (концентрация 12%) в магнитном поле, которая заключалась в следующем. Если вектор напряженности магнитного поля \vec{H} совпадал с направлением течения при заполнении плоской кюветы толщиной 0,1 мм со стеклами из КВг, то величина дихроичного отношения π -полосы 805 см^{-1} (R_{805}) составляла 0,02 (щель перпендикулярна \vec{H}). При повороте препарата на 90° R_{805} изменялось от ~50 до предельного (в состоянии переориентации) значения 0,32. Возвращение образца в исходное положение приводит к изменению R_{805} от ~3 (в новом положении) до первоначальной величины 0,02. Разность $\Delta R_{805} = (0,32 - 0,02)$ возникает в результате неполной переориентации за счет пристенного слоя, в котором при повороте относительно \vec{H} существует набор молекулярных ориентаций от 0 до 90° . Учитывая, что это соответствует $R_{805} = 1$, из аддитивного суммирования получили толщину пристенного слоя (на одном стекле) 0,015 мм или 15% от толщины зазора.

Структурные изменения при деформировании анизотропных растворов. Кривая течения ЖК раствора ПБА ($c=9,5\%$) приведена на рис. 2. Из этих данных видно, что при $\dot{\gamma} < (15-30) \text{ сек}^{-1}$ существует участок неограниченного увеличения вязкости. Вторая ветвь неньютоновского течения

(при малых $\dot{\gamma}$) неоднократно наблюдалась для низкомолекулярных жидкокристаллов. Наиболее подробно этот эффект на примере *n*-азоксианизола был исследован Портером и Джонсоном [15]. По их мнению, на твердых поверхностях измерительного узла образуется адсорбционный слой ЖК, толщина которого возрастает с уменьшением $\dot{\gamma}$, что приводит к нарушению полей ориентации, скорости и напряжения сдвига в слое препарата и вследствие этого — к увеличению вязкости. Впоследствии Нарашимхан и Эринген [16] в развитие микрополярной гидродинамической теории ЖК обосновали возможность появления такого эффекта, а также (что аналогично)

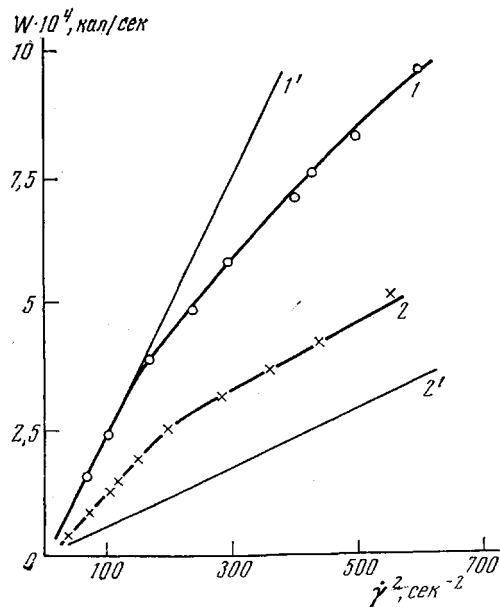
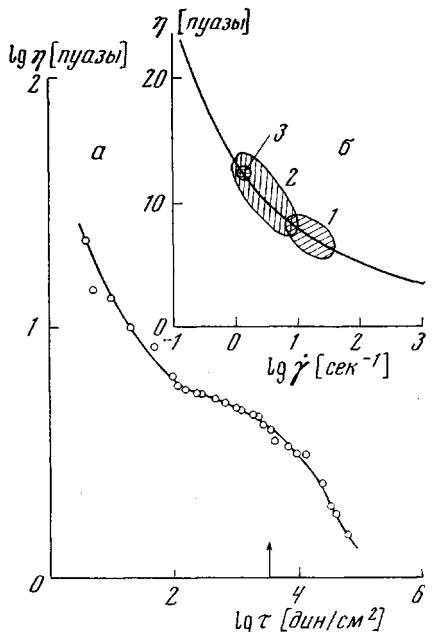


Рис. 2. Полная кривая течения анизотропного раствора ПБА при 20° (a). Начальный участок кривой, протяженность которого ограничена стрелкой, крупным планом в координатах $\eta - \lg \dot{\gamma}$ (б); заштрихованные области отвечают реализованным в теплофизических (1), молекулярно-оптических (2) и реооптических (3) экспериментах

Рис. 3. Зависимость мощности теплового потока от квадрата скорости сдвига для 5% (1) и 11,5% (2) растворов ПБА. Прямые 1' и 2' соответствуют тепловыделению тех же растворов с квазиньютоновской вязкостью $\eta = 35,3$ (1') и $7,9$ (2') пузаз

предсказали зависимость вязкости от величины зазора рабочего узла вискозиметра. Проблема взаимосвязи измеряемой сдвиговой вязкости с ориентационными перестроениями в пристенном слое и текущем объеме ЖК освещена также в обзоре [17].

Полиамидные ЖК, обладая всем комплексом свойств, присущих низкомолекулярным системам, отличаются от последних интенсивностью проявления тех или иных эффектов. Это объясняется большой длиной молекул, что благоприятствует типичному для полимеров структурообразованию даже в изотропных растворах и резко замедляет процессы перехода из одного состояния в другой. Для наполненных полимерных систем (а к ним с некоторыми оговорками можно отнести и лиотропные ЖК) характерно существование предела текучести τ_t , т. е. напряжения, ниже которого материал деформируется только упруго. В другой области физики (также близко примыкающей к физике ЖК) — пластическом деформировании твердых монокристаллов, известен эффект повышения вязкости с уменьшением скорости деформации. Для выяснения механизма течения анизотропных растворов ПБА при малых $\dot{\gamma}$ реооптические и теплофизические эксперименты провели при скоростях, отвечающих участку возрастания

ния вязкости (интервалы $\dot{\gamma}$, соответствующие различным сериям экспериментов, на рис. 2 заштрихованы). Рассмотрим вначале данные теплофизических исследований.

В общем случае тепловой поток W , выделяемый в единицу времени за счет вязкого трения, пропорционален произведению $\eta \cdot \dot{\gamma}^2$. В координатах $W-\dot{\gamma}^2$ зависимость $W=f(\dot{\gamma})$ для ньютоновских жидкостей должна выражаться прямой с тангенсом угла наклона, равным вязкости. Это положение выполняется для изотропных растворов ПБА и отклонения от линейности наблюдаются в области неニュтоновского течения (рис. 3, кривая 1), связанного с разрушением полимерной надмолекулярной структуры. Принципиально иным оказывается поведение анизотропных растворов, для которых абсолютная величина W аномально зависит от $\dot{\gamma}$ (рис. 3, кривая 2). Главным образом это касается участка низких скоростей ($\dot{\gamma} < 15 \text{ сек}^{-1}$), где зависимость $W=f(\dot{\gamma}^2)$ нелинейна. Здесь наблюдается качественная аналогия с видом функции $\eta=f(\dot{\gamma})$. Различия касаются лишь абсолютных значений вязкости, рассчитанных как на нелинейной, так и линейной ветвях зависимости $W=f(\dot{\gamma}^2)$, по сравнению с величинами, определенными с помощью ротационного вискозиметра. Ширина зазора в обоих случаях примерно одинакова, но материалы, из которых изготовлены цилиндры, различны (меди в теплофизических и сталь в вискозиметрических экспериментах). Возможно по этой причине η , рассчитанная из калориметрических данных для свежезагруженного раствора, выше, чем определенная в прямом эксперименте. Если же раствор достаточно долго выдерживать в узле калориметра, то постепенно расчетные и экспериментальные кривые $\eta=f(\dot{\gamma})$ сходятся и в пределе (через 4–5 сут.) количественно совпадают [13]. Объяснение в этом случае может быть лишь одно: в растворе протекают текстурные перестройки (интенсивность которых зависит от природы металла), приводящие к изменению ориентации больших осей молекул относительно потока. Поскольку при загрузке задается ориентация макромолекул вдоль образующей цилиндров, то естественно связать наблюдаемые (по шкалам скорости деформации и времени) изменения вязкости с переходом от перпендикулярной к параллельной оси течения ориентации.

Положение о необычной ориентации больших осей макромолекул при течении с низкими $\dot{\gamma}$ подтверждается реооптическими изменениями*. Если раствор в покое характеризуется интенсивностью пропускания I_0 (скрещенные поляроиды расположены под углом 45° к потоку), то через 60 сек. после начала течения поле гаснет и не просветляется при синхронном повороте поляроидов. Такой эффект может наблюдаться в случае, если большие оси макромолекул лежат вдоль образующей цилиндров. Учитывая одинаковую ориентацию молекул в пристенном слое в данном и предыдущем экспериментах, можно предположить, что немаловажную роль в ее реализации при течении играет принцип работы измерительного узла, когда пристенный слой на наружном цилиндре остается неподвижным, а на внутреннем движется (относительно зазора) с реализацией линейного профиля скоростей и возможностью «подстраивания» структурных элементов текущего объема раствора в текстуре пристенного слоя. Таким образом, деформирование в переходной области в совокупности с «поперечной» потоку ориентацией макромолекул в пристенном слое приводит к необратимому перемещению агрегатов, молекулярная ориентация внутри которых перпендикулярна направлению перемещения. В случае параболического распределения скоростей в зазоре, как будет видно из последующего изложения, складывается иная ситуация.

Структурная релаксация по прекращению деформирования. Необычны релаксационные процессы, протекающие в анизотропных растворах после

* Эти измерения были выполнены в лаборатории реологии ИНХС АН СССР, возглавляемой проф. Г. В. Виноградовым, при участии А. И. Исаева, которым авторы выражают искреннюю благодарность.

прекращения сдвигового течения (рис. 4). Интенсивность их прохождения зависит от продолжительности деформирования t , вернее от степени ориентации структурных элементов, достигнутой при течении. Если световое поле затемнялось не полностью ($t < 60$ сек.), то при релаксации наблюдается обычное восстановление начальной интенсивности свечения. Если же при деформации световой поток падал до нуля, то при восстановлении («отдыхе») происходит аномальный рост интенсивности свечения, превышающей I_0 , а затем постепенное снижение с выходом на $I/I_0 \approx 1$.

«Сверхориентация» по прекращению течения регистрируется и в ИК-спектрах анизотропных растворов. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 5 для предварительного течения в плоской кювете с $\dot{\gamma} = 1$ сек $^{-1}$. Полоса 805 см $^{-1}$ связана, по-видимому, с продольными

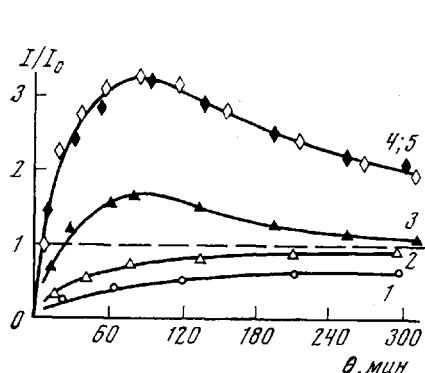


Рис. 4

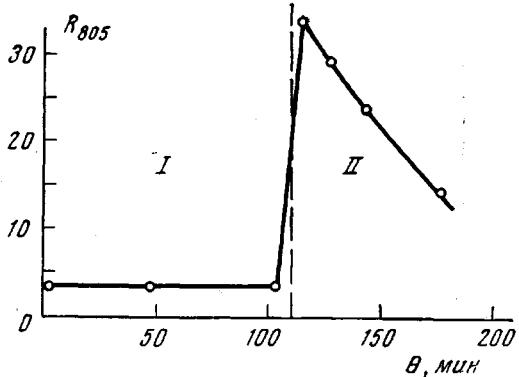


Рис. 5

Рис. 4. Изменение интенсивности проходящего через анизотропный раствор поляризованного света (поляроиды скрещены) в процессе релаксации после деформации в течение 10 (1), 30 (2), 300 (3), 600 (4) и 1800 (5) сек. со скоростью сдвига 1,5 сек $^{-1}$

Рис. 5. Изменение дихроизма полосы 805 см $^{-1}$ при течении с $\dot{\gamma} = 1$ сек $^{-1}$ (I) и после его остановки (II)

колебаниями фрагмента цепи, содержащего фенильное кольцо с двумя заместителями в *пара*-положении [18]. При течении значение дихроичного отношения R_{805} составляет 3–5, т. е. в условиях параболического профиля скоростей и «продольной» текстуры пристенного слоя реализуется преимущественная ориентация больших осей вдоль стационарного потока. После герметизации кюветы дихроизм резко возрастает, достигая в максимуме значений 30–50, а затем постепенно снижается до первоначальных величин. Этот эффект зависит от скорости предварительного течения, причем при $\dot{\gamma} > 50$ сек $^{-1}$ остановка течения уже не вызывает «всплеска» дихроизма.

Полученные результаты можно суммировать следующим образом: 1) вязкость анизотропных растворов ПБА зависит от текстуры как основного объема раствора, так и пристенного слоя; 2) при деформировании с различными $\dot{\gamma}$ происходит изменение текстуры, возможно, зависящее от однородности поля сдвига; 3) если течение осуществляется при скоростях, близких соответствующим пределу текучести, то остановка течения сопровождается кооперативными ориентационными процессами.

Совокупность экспериментальных данных позволяет отдать предпочтение механизму пластического течения анизотропных растворов ПБА в области малых $\dot{\gamma}$. Не обсуждая сейчас тонких особенностей процесса (перемещение микрообъемов по плоскостям скольжения, прогрессирующее увеличение числа дефектов и др.), заметим, что в этом случае практически невозможна переориентация макромолекул относительно оси течения, но возможно усиление первоначальной ориентации за счет обсуждаемого ниже доменного структурирования. Под разрушением объемной жидкокристаллической матрицы (терминология предыдущих работ [19]) подразу-

мевается появление в ней дефектов, обеспечивающих перемещение друг относительно друга участков ЖК. С этим же связывается и возможность существования в анизотропных растворах ПБА предела текучести. С увеличением $\dot{\gamma}$ ликвидация сплошных контактов между соседними микрообъемами облегчает их ориентационное перестроение в потоке. Глубина процесса переориентации, а следовательно и вязкость, будут соответствовать определенной скорости. При таком рассмотрении пристенный слой является возмущающим фактором, препятствующим ориентационным перестроениям макромолекул. В этом проявляется аналогия гипотез Портера — Джонсона и «пластического течения». Различие же заключается в том, что при $\dot{\gamma} < (10-15) \text{ сек}^{-1}$ конкуренции между ориентацией молекул в пристенном слое и объеме раствора вообще не существует, поскольку при пластическом деформировании ориентация остается заданной при подготовке

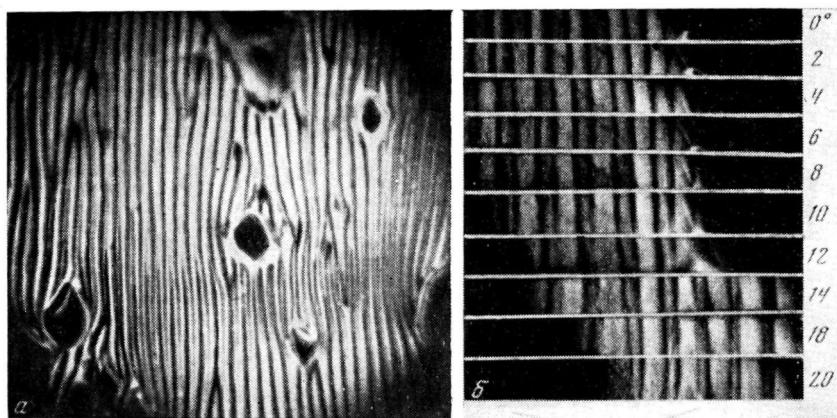


Рис. 6. Домены в поляризованном свете при продольном (а) и поперечном (б) наклонах препарата. Цифры означают угол наклона относительно горизонтальной плоскости

образца к испытаниям (именно поэтому темнеет поле в реооптических экспериментах). Такая конкуренция существенна лишь в узком интервале $\dot{\gamma}$ между 10 и 50 сек^{-1} и приводит к деформации изгиба ЖК. Выше 50 сек^{-1} течение осуществляется агрегатами макромолекул с преимущественной молекулярной ориентацией вдоль потока. До скоростей $10^{3,5} \text{ сек}^{-1}$ размер агрегатов течения изменяется мало и только при больших $\dot{\gamma}$ наблюдается аномалия вязкости, обусловленная уменьшением размеров структурных единиц течения, а также реакцией на внешнее воздействие изотропной полимерной сетки [7].

Причина «сверхориентации» при замедлении течения может быть понята из следующего. При медленном торможении потока (а этому условию отвечает предварительное деформирование с низкими скоростями) система постепенно проходит спектр скоростей деформации вплоть до тех, которым отвечает предел текучести. В этих условиях раствор проявляет значительную упругость. Поскольку жидкие кристаллы обладают электрическими и магнитными свойствами (о последних упоминалось в начале работы), упругое деформирование может приводить к пьезоэлектрическим или магнитострикционным эффектам, связанным с поляризацией электрических (или магнитных) диполей, что отражается в доориентации макромолекул после снятия внешнего воздействия. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что прекращение медленного течения, как правило, завершается возникновением в препарате чередующихся темных и светлых полос, направленных вдоль предварительного потока. Моменту проявления полос соответствует уже не максимальное значение дихроизма,

а величина R_{805} на нисходящей ветви кривой $R_{805}=f(\theta)$ (рис. 5). Таким образом, доориентация при торможении потока является лишь первой стадией ориентационного структурирования, вслед за которой следует образование доменов, имеющих более сложную по сравнению с предельно ориентированным состоянием структуру.

Структура доменов в жидкых кристаллах ПБА. Морфологические особенности доменов могут быть выявлены из следующих экспериментальных данных. Во-первых, как уже отмечалось [6], доменная структура рассеивает свет подобно дифракционной решетке, давая до 14 порядков дифракции. Оценка ширины доменов из прямых оптических наблюдений и по уравнению Брэгга приводит к удовлетворительному совпадению при условии учета показателя преломления данной среды. С увеличением зазора кюветы размер доменов практически линейно возрастает, причем при толщине слоя $\geq 0,25$ мм домены не образуются вообще.

Во-вторых, наблюдение доменов при наклоне препарата вдоль и поперек полос приводит к картинам, показанным на рис. 6. В первом случае (рис. 6, а) ребра доменов последовательно входят в фокальную плоскость микроскопа, что может свидетельствовать об их чередовании у верхнего и нижнего стекол ячейки. Поэтому вверху (или внизу) микрофотографии видны ребра только у верхнего (или нижнего) стекла, а в середине — совокупность тех и других. При поперечном наклоне (рис. 6, б) происходит смещение четных полос относительно нечетных. При этом суммарная толщина полос остается постоянной, а доля одной из составляющих все время уменьшается. Такое поведение соответствует системе трехгранных призм, соприкасающихся гранями с ребрами, выходящими к поверхности стекол. Угол при вершине призмы (с учетом пристенного слоя) оценивается в 60° , что отвечает гексагональной упаковке, и не изменяется при варьировании толщины препарата. По этой причине шаг дифракционной решетки с увеличением толщины слоя линейно возрастает.

Предлагаемая модель структуры подтверждается и наблюдением оптических свойств твердых пленок, полученных из «полосатых» препаратов. При соблюдении определенных мер предосторожности в процессе удаления растворителя домены удается сохранить. Пленка приобретает форму слабо гофрированного листа, причем вершины гофр соответствуют ребрам призмы. Пленка расщепляется вдоль доменов и имеет максимальную яркость при расположении больших осей доменов под углом 45° по отношению к скрещенным поляроидам.

Электронограммы «доменных» пленок * показывают, что предпочтительной ориентацией макромолекул является продольная (вдоль доменов). Однако широкие дужки рефлексов, как и упомянуто выше максимальное просветление препарата при повороте его на определенный угол относительно поляроидов, свидетельствуют о существовании дисперсии молекулярной ориентации при сохранении основным продольного направления.

Причину снижения фактора молекулярной ориентации в доменах можно объяснить на основании гипотезы о пьезоэлектрических (или магнитных) доменах в жидких кристаллах. В сегнетоэлектриках (ферромагнетиках) энергетически выгодной является структура с антипараллельным расположением протяженных участков одинаковой электризуемости (намагниченности) [20]. В переходных слоях направление электрических (магнитных) моментов непрерывно изменяется от прямого к обратному. Хотя сегнетоэлектрики и жидкие кристаллы существенно различны, тем не менее возможность проявления в анизотропных системах пьезоэлектрических эффектов неоднократно обсуждалась в литературе [21]. Исходя из сказанного выше, для доменов ПБА можно предложить структуру, схематически изображенную на рис. 7. Стрелки здесь отражают направление ди-

* Авторы выражают благодарность за проведение этих экспериментов М. М. Иовлевой и С. И. Бандуряну.

полярных моментов, которые могут несколько отличаться от большой оси молекул. Этот факт, а также существование переходных слоев, приводят к снижению степени молекулярной ориентации в условиях совершенствования доменной структуры. По-видимому, толщина переходных участков в случае полимерных жидкких кристаллов является достаточно большой, поскольку существующая в ней «гомеотропная часть» приводит к затемненности ребер доменов при различных поворотах и наклонах препарата относительно поляроидов.

Необычным (по сравнению с низкомолекулярными ЖК) в гипотетической структуре доменов ПБА является большая роль, отводимая электрическим (или магнитным) характеристикам в противовес чисто гидродинамическим причинам. Это основывается на положении о специфичности

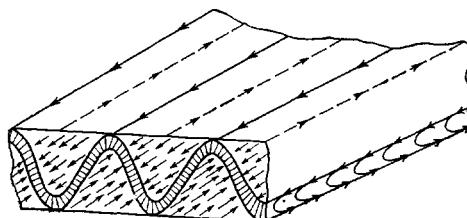


Рис. 7. Схематическое изображение структуры доменов ПБА (пояснения в тексте)

электромагнитных свойств полимерных ЖК по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Действительно, суммирование дипольных моментов мономерных единиц в макромолекуле и молекулярных в агрегате может привести к гигантским брутто-величинам. Более того, полимерные ЖК, как это показано на примере растворов полипептидов [22], «чувствуют» положительный и отрицательный электроды при ориентации в электрическом поле, т. е. имеют разноименные заряды на концах молекул (агрегатов). Таким образом, большая длина молекул с одной стороны приводит к повышению вязкости и замедленности релаксационных процессов, но с другой — способствует выявлению уникальных электромагнитных свойств. Несомненно, что в экспериментальных исследованиях этих эффектов делаются лишь первые шаги. Поэтому в какой-то мере некоторые возможные причины появления регулярных доменов могут быть преувеличены, а другие (в частности, анизотропия вязкости и микроупругости [23]) преуменьшены. Дальнейшие исследования в этой области должны уточнить высказанные в работе предварительные гипотезы.

Заключение. Предлагаемая структура доменов позволяет связать в единое целое те структурно-ориентационные процессы, которые протекают в анизотропных растворах ПБА по прекращению медленного сдвигового течения. В этих условиях происходит переход системы в область низких скоростей (ниже предела текучести), где деформирование будет только упругим и по смыслу ориентирующим. При этом начинается и формирование доменов, что в совокупности с предыдущим эффектом способствует доориентации макромолекул в направлении предварительного течения. В дальнейшем формирование переходных слоев приводит к снижению фактора молекулярной ориентации. Во взаимосвязи с гипотезой пластического течения такая схема удовлетворительно объясняет особенности структурного поведения анизотропных растворов ПБА при деформировании и «отдыхе».

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Чистяков, Л. К. Вистинь, Кристаллография, 19, 195, 1974.
2. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.

3. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. В. Грибанов, С. П. Папков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 645, 1973.
 4. В. А. Платонов, Г. Д. Литовченко, Т. А. Белоусова, Л. П. Милькова, М. В. Шаблыгин, В. Г. Куличихин, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 221, 1976; Химич. волокна, 1975, № 4, 36.
 5. J. Pochan, P. Erhardt, W. C. Richards, Liquid Cryst., Ordered Fluids, Ed. R. S. Porter, J. F. Johnson, v. 2, N. Y., 1974, p. 449.
 6. В. А. Платонов, О. А. Ханчин, Т. А. Белоусова, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., Б17, 726, 1975.
 7. В. Г. Куличихин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. Я. Малкин, Высокомолек. соед., Б15, 256, 1973; А16, 169, 1974.
 8. С. П. Папков, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., Б15, 757, 1973.
 9. М. В. Шаблыгин, Т. А. Белоусова, В. Г. Куличихин, В. А. Платонов, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 951, 1976.
 10. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы, «Машиностроение», 1968, стр. 177.
 11. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, А. Я. Малкин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Л. И. Гудим, Высокомолек. соед., Б14, 244, 1972.
 12. Г. В. Бережная, Диссертация, 1973.
 13. В. Ф. Поляков, А. Я. Малкин, В. А. Арутюнов, Н. В. Васильева, В. А. Платонов, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., А18, 2134, 1976.
 14. L. T. Greagh, A. R. Kmetz, Molec. Cryst. Liquid Cryst., 24, 59, 1973.
 15. R. S. Porter, J. F. Johnson, J. Phys. Chem., 66, 1826, 1962.
 16. M. N. L. Narasimhan, A. C. Eringen, Molec. Cryst. Liquid Cryst., 29, 57, 1974.
 17. Э. Л. Аэрро, А. Н. Булыгин, Гидромеханика, 7, 107, 1973.
 18. L. H. Gan, P. Blais, D. J. Garrison, T. Suprunchuk, D. M. Wiles, J. Appl. Polymer Sci., 19, 69, 1975.
 19. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, А. В. Волохина, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 590, 1976.
 20. Л. Ф. Ландай, Е. Т. Либшиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959, стр. 205.
 21. R. B. Meyer, Phys. Rev. Letters, 22, 18, 1969.
 22. E. Iisuka, T. Keira, A. Wada, Molec. Cryst. Liquid Cryst., 23, 43, 1973.
 23. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974, p. 151.
-