

УДК 541.64:532.13:539.2

**АНИЗОТРОПИЯ ВЯЗКОСТИ И ОРИЕНТАЦИЯ В ЖИДКИХ
КРИСТАЛЛАХ
ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА ПРИ СДВИГОВОМ
ДЕФОРМИРОВАНИИ**

***Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Платонов В. А.,
Малкин А. Я., Белоусова Т. А., Ханчик О. А.,
Папков С. П.***

На базе классического подхода к анализу динамических свойств нематических жидкых кристаллов разработаны экспериментальные методы и проведена предварительная оценка анизотропных коэффициентов вязкости η_a , η_b , η_c для жидкокристаллических растворов поли-*n*-бензамида в ДМАА. Обсуждены также ориентационные эффекты, предшествующие стадии образования доменов в жидких кристаллах поли-*n*-бензамида.

Реологические свойства полимерных жидких кристаллов специфичны как по отношению к изотропным полимерным системам (расплавам и растворам), так и низкомолекулярным жидким кристаллам. В первом случае специфика определяется наличием в анизотропных растворах полимеров согласованных ансамблей макромолекул, которые в определенных условиях являются кинетическими единицами течения; во втором — особенностю полимерных жидких кристаллов по сравнению с низкомолекулярными является заторможенность релаксационных процессов, обусловленная большой длиной молекул и, как следствие этого, высокой вязкостью.

Жидкие кристаллы обладают постоянной анизотропией практически всех физических свойств. В этом отношении не является исключением и вязкость. В зависимости от ориентации большой оси молекул относительно направлений движения и градиента скорости различают три коэффициента вязкости. Это положение иллюстрирует рис. 1, заимствованный из работы [1]. При измерении различных коэффициентов вязкости молекулярная ориентация в исследуемых образцах обычно осуществляется воздействием магнитного поля. Таким образом для нематического метоксибензиденбутиланилина нашли, что $\eta_a = 41,6 \cdot 10^{-2}$, $\eta_c = 23,8 \cdot 10^{-2}$, $\eta_b = 103,5 \cdot 10^{-2} \text{ пас}$ [2]. Ориентация жидких кристаллов магнитным полем предусматривает обязательное слежение за текстурой препарата в процессе эксперимента. Это объясняется тем, что механические воздействия являются более сильными по сравнению с магнитными, поэтому сохранение первоначально заданной ориентации возможно лишь при скоростях деформации сдвига ниже критической, переход через которую контролируется оптическим методом. В связи с этим традиционные экспериментальные методы оценки анизотропии вязкости в жидких кристаллах достаточно сложны.

При использовании обычной для полимерных систем техники: ротационной или капиллярной вискозиметрии — в случае низкомолекулярных жидких кристаллов обычно регистрируется вязкость, близкая к наимень-

шней, т. е. η_e . Однако для полимерных жидкких кристаллов определяемая вязкость в широком интервале скорости может зависеть от предварительной ориентации образца, поскольку переориентация макромолекул в направлении течения более затруднена, чем в случае низкомолекулярных систем. Такой эффект для анизотропных растворов поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА описан в работе [3], когда предварительная ориентация макромолекул вдоль образующей цилиндров рабочего узла ротационного вискозиметра сохранялась в процессе течения вплоть до значительных скоростей деформации.

При измерении сдвиговой вязкости с помощью ротационного или капиллярного приборов следует ожидать постепенного снижения вязкости в результате перехода системы от разориентированного к ориентирован-

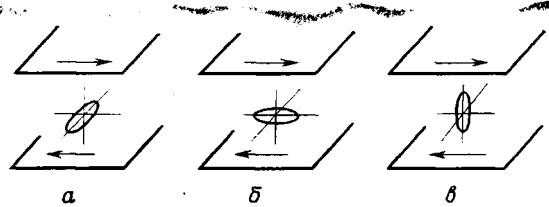


Рис. 1. Основные случаи расположения макромолекул относительно направлений скорости и градиента скорости в потоке

ному состоянию (или переориентации) с увеличением скорости деформации $\dot{\gamma}$, т. е. вследствие уменьшения гидродинамического сопротивления. Действительно, ветвь снижения вязкости с повышением $\dot{\gamma}$ неоднократно регистрировали как для низкомолекулярных [4] (менее протяженная), так и для полимерных [5] жидкких кристаллов (более протяженная по шкале $\dot{\gamma}$), причем в последнем случае предполагалось, что при очень малых скоростях анизотропные растворы ПБА могут обладать пределом текучести, т. е. свойством, типичным для вязкопластических тел. Поэтому анализ ориентационных процессов на различных ветвях кривой течения представляет непосредственный интерес.

Задачами данной работы являются: разработка метода и определение коэффициентов вязкости, соответствующих случаям *a*, *b* и *c* (рис. 1) без использования ориентирующего воздействия магнитного поля, и анализ ориентационных процессов, протекающих при деформировании и релаксации полимерных жидкких кристаллов.

В качестве объекта исследования использовали анизотропный раствор ПБА в ДМАА с 3% LiCl концентрации 11,8%, характеристики которого были подробно описаны ранее [3].

Для решения поставленных задач в работе применяли ротационный вискозиметр «Реотест», рабочий узел которого был модифицирован следующим образом. Наружный цилиндр вместе с посадочными поверхностями был заменен на стеклянный с сохранением ширины зазора $2 \pm 0,2$ мм. Одновременно с замером крутящего момента на внутреннем цилиндре, являющемся мерой продольной вязкости η_{\parallel} (большие оси макромолекул лежат вдоль направления движения), измеряли и продолжительность падения стального шарика диаметром 0,73 мм в зазоре между цилиндрами с последующим расчетом поперечной вязкости η_{\perp} по уравнению Стокса с поправкой на влияние стенок измерительной ячейки. За меру скорости деформации принимали реализуемую при определении η_{\parallel} . Учет суммарной скорости деформации сложного сдвига не проводили из-за малости изменения γ_{\perp} (в среднем в 1,5 раза) при значительном изменении γ_{\parallel} ($10^{-1} - 10^2$ сек $^{-1}$). Таким образом, величину γ_{\parallel} использовали как меру ориентации макромолекул ПБА в направлении течения, причем максимальная возможная при установившемся сдвиговом течении ориентация достигается при $\gamma_{\parallel} \geq 10$ сек $^{-1}$.

Для оценки пределов текучести в анизотропных растворах ПБА с планарной и гомеотропной текстурами и вязкости η_e было создано ори-

гиальное устройство, представляющее собой две емкости, соединенные рабочим и воздушным каналами. Течение раствора в таком вискозиметре, герметичность которого исключает возможность подсыхания раствора или высаживания полимера под действием влаги воздуха, осуществляется за счет разности уровней в сообщающихся сосудах. Разность уровней задается наклоном предметного столика микроскопа и поворотом кюветы на столике. Напряжение сдвига в такой схеме эксперимента рассчитывали через перепад давления, а скорость деформации — по скорости перемещения какого-либо репера, в качестве которого может быть выбрана неоднородность, дисинклинация и т. п.

Контроль среднеквадратичного угла разориентации макромолекул ПБА относительно направления течения ϕ осуществляли с помощью ме-

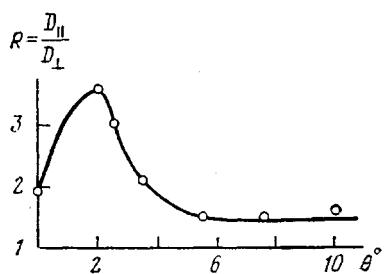


Рис. 2

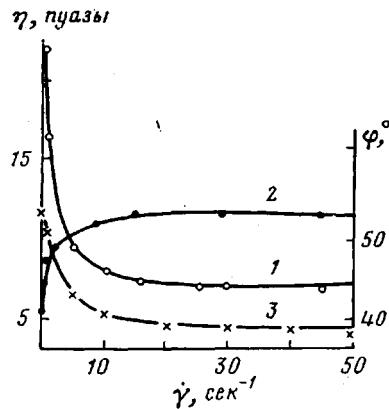


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость дихроизма π -полосы 805 см^{-1} от наклона кюветы θ относительно оптической оси спектрофотометра

Рис. 3. Зависимости η_{\parallel} (1) и η_{\perp} (2) и угла разориентации ϕ (3) от скорости деформации

тода ИК-спектроскопии — по дихроизму π -полосы 805 см^{-1} R . Методика расчета ϕ по R для растворов ПБА описана в работе [6]. Спектроскопическая кювета была приспособлена к проведению съемок спектра при различном наклоне плоскости канала относительно оптической оси спектрофотометра, что позволяло определить угол наклона макромолекул к направлению движения θ , обусловленный анизотропией вязкости.

Для оценки быстро протекающих стадий структурной релаксации на надмолекулярном уровне был использован метод малоуглового рассеяния поляризованного света. В качестве источника освещения применяли Не—Не лазер (длина волны $0,6328 \text{ мкм}$).

Первостепенное значение при решении вопроса, насколько измеряемые величины η_{\perp} и η_{\parallel} соответствуют коэффициентам вязкости η_a и η_b , имеет измерение угла наклона больших осей макромолекул к плоскости сдвига. Из приведенных на рис. 2 данных видно, что зависимость дихроизма полосы 805 см^{-1} от угла наклона плоскости кюветы относительно оптической оси спектрофотометра имеет максимум при значении аргумента $2-3^\circ$, что соответствует ориентации макромолекул перпендикулярно оптической оси прибора и, следовательно, углу наклона $\theta=2-3^\circ$. Такая величина θ значительно меньше наблюдаемой при течении низкомолекулярных жидкых кристаллов (для метоксибензилиденбутиланилина $\theta=8^\circ$), поэтому можно считать, что $\theta \approx 0$, т. е. при течении анизотропных растворов ПБА полимерные молекулы лежат в плоскости сдвига, и значения η_{\perp} и η_{\parallel} соответствуют коэффициентам η_a и η_b (при условии, конечно, что средний угол разориентации ϕ также будет близок к нулю).

Зависимость экспериментально определенных значений η_{\perp} и η_{\parallel} от $\dot{\gamma}_{\parallel}$ представлена на рис. 3. Из этих данных видно, что по мере увеличения $\dot{\gamma}_{\parallel}$ η_{\parallel} снижается, а η_{\perp} возрастает, причем при $\dot{\gamma}_{\parallel} > 10 \text{ сек}^{-1}$ темп изменения компонент вязкости со скоростью снижается, так что можно считать величины η_{\perp} и η_{\parallel} асимптотически приближающимися к некоторым предельным. Максимальные экспериментально зарегистрированные значения η_{\parallel} и $\eta_{\perp} \approx 7$ и 12 паз соответственно. Для эквивязких изотропных растворов ПБА продольная и поперечная компоненты вязкости практически одинаковы. На рис. 3 обращает на себя внимание симметричность изменения среднего угла разориентации ϕ и вязкости η_{\parallel} . Это означает, что на данном участке кривой течения изменение вязкости, регистрируемое с помощью ротационного или капиллярного приборов, определяется главным образом уменьшением среднего угла разориентации макромолекул относительно направления течения.

Таким образом, удалось зафиксировать наличие анизотропии вязкости в жидких кристаллах ПБА. Однако экспериментально определенные значения η_{\parallel} и η_{\perp} не равны строго η_e и η_a , поскольку разориентация больших осей макромолекул относительно направления течения остается достаточно высокой ($\phi \approx 30^\circ$). Сдвиговое деформирование практически никогда не приводит к более низким величинам ϕ . Тем не менее в принципе возможно достижение практически идеальной ориентации ПБА в анизотропном растворе. Речь идет о стадии деформирования, предшествующей образованию регулярных доменов [3]. Прежде чем подойти к этому вопросу, кратко опишем результаты пригодочных измерений коэффициента η_e для того, чтобы представить себе хотя бы порядок величин различных коэффициентов вязкости.

Для оценки η_e было использовано описанное в экспериментальной части устройство, рабочий узел которого представляет собой сообщающиеся сосуды. Создание в рабочем канале гомеотропной текстуры (ориентация больших осей молекул перпендикулярно подложке) не требует особых усилий. По-видимому, при использовании подложек из стекла гомеотропная текстура является термодинамически выгодной для ПБА, так как с течением времени в покоящемся препарате происходит практически полный переход планарной текстуры в гомеотропную.

Гомеотропная текстура ПБА начинает необратимо деформироваться только начиная с напряжения сдвига $\tau = 0,4 \text{ дин}/\text{см}^2$. При меньших напряжениях система нетекучая. В этом проявляется существенное отличие в гидродинамических свойствах гомеотропной и планарной текстур, поскольку в последнем случае предел текучести не был обнаружен вплоть до $\tau = 0,01 \text{ дин}/\text{см}^2$. Вязкость гомеотропной текстуры, отвечающая $\tau = -0,4 \text{ дин}/\text{см}^2$, с учетом пристенного слоя, равного $0,015 \text{ мм}$ на одном стекле, превышает 25 паз . Эта точка наиболее близка случаю η_e , так как дальнейшее повышение напряжения сдвига приводит к искажению и частичному разрушению гомеотропной текстуры. Об этом свидетельствуют, в частности, зависимости скорости течения от времени при различных напряжениях.

Сохранение постоянной нагрузки (выше $0,4 \text{ дин}/\text{см}^2$) или даже некоторое ее снижение в процессе опыта сопровождается увеличением скорости течения (уменьшением вязкости). Временный «отдых» препарата (см. гистограмму напряжений на рис. 4) не влияет на направление изменения вязкости и только при $\tau \leq 0,14-0,15 \text{ дин}/\text{см}^2$ вязкость снова начинает возрастать. Такое повышение вязкости завершается восстановлением структуры препарата. По-видимому, самоускоряющееся или самозамедляющееся течение связано с тиксотропными эффектами, т. е. с разрушением структуры во времени при напряжениях выше критического или восстановлением структуры препарата при напряжениях ниже критического. Критическое напряжение в этом случае может относиться к переходу гомеотропной текстуры в планарную при длительном нагружении.

Возвращаясь в проблеме получения идеально ориентированных препаратов на основе жидкокристаллических растворов ПБА, напомним, что необходимым условием возникновения доменов является либо деформирование планарной текстуры (предположительно с гомеотропным пристенным слоем) с очень малыми скоростями деформации, отвечающее режиму пластического течения жидкого кристалла, либо замедление потока после стационарного деформирования с малой скоростью [3]. Собственно морфология таких доменов и их ориентированное молекулярное строение были подробно рассмотрены ранее. По смыслу данного сообщения здесь целесообразно остановиться на ориентационных процессах, предшествующих их образованию.

Что касается молекулярной ориентации при стационарном течении, то этот вопрос освещен зависимостью $\varphi = f(\dot{\gamma}_{II})$, приведенной на рис. 3.

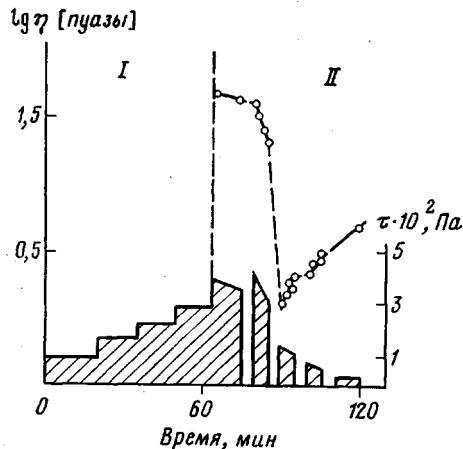


Рис. 4. Изменение вязкости гомеотропной текстуры анизотропного раствора ПБА во времени при напряжениях сдвига, указанных на графике; в области I течение отсутствует, в II – имеет место

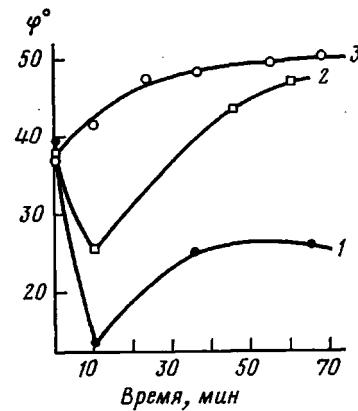


Рис. 5. Изменение угла разориентации φ во времени после течения анизотропного раствора ПБА со скоростями сдвига, равными 1 (1), 16 (2) и 90 сек^{-1} (3)

Еще раз повторяем, что при стационарном сдвиговом течении добиться идеальной ориентации практически невозможно. Однако при релаксации после прекращения медленного течения доориентация возможна. Для анализа ориентационных процессов при релаксации использовали методы ИК-спектроскопии и малоуглового рассеяния света. Первый из этих методов дает информацию о молекулярной ориентации, тогда как второй – об ориентации надмолекулярных рассеивающих центров, в качестве которых можно рассматривать агрегаты макромолекул. Обратимся к спектральным данным, приведенным на рис. 5 и представляющим собой изменение среднего угла разориентации во времени при релаксации после прекращения течения раствора в плоской кювете с зазором 0,1 мм с различными скоростями деформации.

При скорости предварительного течения менее 10 сек^{-1} процесс доориентации проходит наиболее глубоко ($\varphi < 15^\circ$), причем в этом случае, как правило, образуются домены, внешний вид которых в поляризационном микроскопе показан на рис. 6. Доменной структуре отвечает значение угла разориентации $20-25^\circ$. При более высоких скоростях предварительного течения ($10-30 \text{ сек}^{-1}$) при релаксации также наблюдается стадия доориентации, но она завершается не образованием доменов, а полной разориентацией образца. Наконец, при $\dot{\gamma} > 30 \text{ сек}^{-1}$ никакой доориентации в процессе релаксации не наблюдается, т. е. препарат сразу же после прекращения течения разориентируется.

Аналогичные результаты получены и методом светорассеяния. Не останавливаясь на деталях полученных этим методом экспериментальных данных (они более подробно описаны в работе [7]), приведем лишь обобщенную картину изменения формы H_v -дифрактограмм (поляроиды скрещены) в процессе релаксации анизотропного раствора ПБА в плоской кювете (рис. 7). Из этого рисунка видно, что на ранних стадиях релаксации практически всегда имеет место доориентация препарата (картина рассеяния трансформируется в асимметричные эллипсы), которая в зависимости от скорости предварительного течения завершается либо образованием доменов (этому соответствует дифрактограмма *a* с несколькими по-

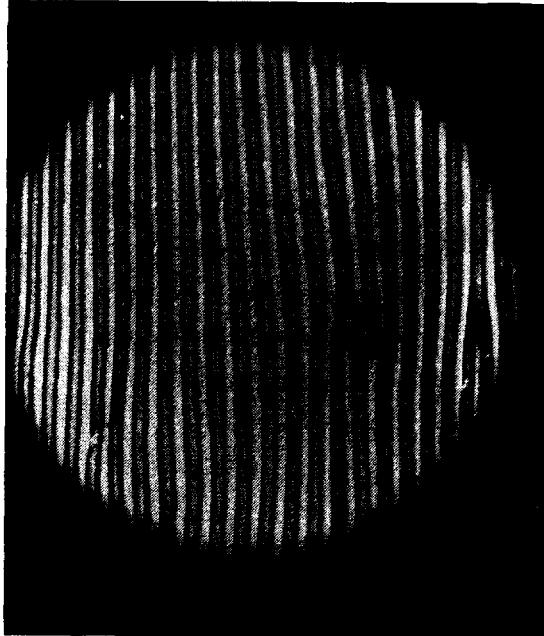


Рис. 6. Микрофотография доменной структуры анизотропного раствора ПБА в поляризованном свете (поляроиды скрещены)

рядками дифракции), либо полной разориентацией препарата (центрально-симметричное пятно *b*).

Образование доменов при деформировании неоднократно наблюдали и для низкомолекулярных жидких кристаллов. Обычно они появляются при скоростях, превышающих некоторую критическую, и исчезают при снятии гидродинамического поля. Теории гидродинамических искажений [1, 8] объясняют образование доменов при течении воздействием на молекулы моментов сил (вследствие анизотропии вязкости), заставляющих их выстраиваться под определенными (в данном сечении образца) углами к направлениям потока и градиента скорости. Сопоставление условий образования доменов в низкомолекулярных и полимерных жидких кристаллах свидетельствует об их резком отличии: в случае растворов ПБА доменное структурирование имеет место только при скоростях не выше определенной, а сами домены стабильны во времени уже после прекращения деформирования. Поэтому механизм образования доменов в жидких кристаллах ПБА существенно отличается от соответствующего механизма доменного структурирования в гидродинамических полях для низкомолекулярных термотропных жидких кристаллов.

Ответ на вопрос, почему в одном случае релаксация после прекращения течения анизотропных растворов ПБА проходит с получением раз-

ориентированного препарата, а в другом — с образованием стабильных во времени доменов, до сих пор неоднозначен. Тем не менее обсужденный ранее [3, 9] механизм образования доменов за счет проявления жидкими кристаллами ПБА пьезоэффеクトов представляется весьма перспективным. Быстрое деформирование приводит к диспергированию структурных элементов (фрагментация жидкого кристалла), что затрудняет возможность создания при релаксации высокоупорядоченных структур. хотя тенденция к доориентации препарата при остановке течения, судя по данным ИК-спектроскопического метода и метода малоуглового рассеяния света, име-

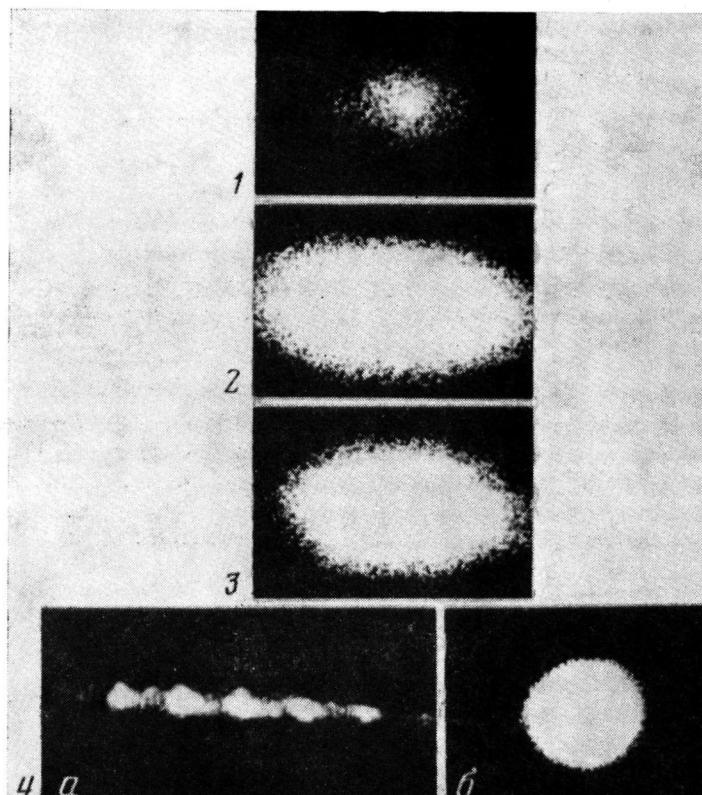


Рис. 7. Изменение H_v -дифрактограмм анизотропного раствора ПБА в процессе релаксации после прекращения установившегося течения. Продолжительность релаксации: 0 (1), 2 (2), 5 (3) и 120 мин. (4); а и б — см. в тексте

ется. При медленном деформировании (пластическом течении) энергии теплового движения недостаточно, чтобы препятствовать молекулярной поляризации. Такая поляризация может происходить по механизму пьезоэлектрического эффекта, тем более что по окончании деформирования на участке кривой течения, близком к пределу текучести, весьма вероятно освобождение большой доли обратимой (упругой) деформации. Однако высокоориентированный препарат ($\phi < 15^\circ$) оказывается неустойчивым и распадается на систему антипараллельных доменов в форме трехгранных призм с общими стенками, в которых направление молекулярной ориентации меняется.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
21 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pieranski, E. Guyon, Phys. Rev., A9, 404, 1974.
2. C. H. Gähwiller, Phys. Letters, A36, 311, 1971.
3. В. Г. Куличихин, В. А. Платонов, Л. П. Бразерман, Т. А. Белоусова, С. П. Панков, Высокомолек. соед., A18, 2656, 1976.
4. R. S. Porter, J. F. Johnson, In Rheology, ed. by F. Eirich, v. 4, N. Y., 1967, p. 317.
5. S. P. Papkov, V. G. Kulichikhin, V. D. Kalmykova, A. Ja. Malkin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1753, 1974.
6. M. B. Шаблыгин, Т. А. Белоусова, В. Г. Куличихин, С. П. Панков, Высокомолек. соед., A18, 942, 1978.
7. О. А. Ханчич, Т. А. Белоусова, А. К. Диброва, В. Г. Куличихин, А. Т. Серков, Химич. волокна, 1978, № 1, 21.
8. P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Oxford, 1974, p. 333.
9. С. П. Панков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977, стр. 240.

VISCOSITY ANISOTROPY AND ORIENTATION IN LIQUID CRYSTALS OF POLY-*p*-BENZAMIDE UNDER SHEAR STRAINING

*Kulichikhin V. G., Vasilieva N. V., Platonov V. A., Malkin A. Ya.,
Belousova T. A., Khanchich O. A., Papkov S. P.*

Summary

On the basis of classical approach to the analysis of dynamical properties of nematic liquid crystals the experimental methods have been elaborated and the preliminary estimation of the anisotropic viscosity coefficients η_a , η_b , η_c has been made for poly-*p*-benzamide liquid-crystalline solutions. The orientational effects preceded to the stage of the formation of domens in liquid crystals of poly-*p*-benzamide.
