

УДК 541.64:532.135

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П.

Обзор

Описаны вязкостные, вязкоупругие и высокоэластические свойства жидкокристаллических растворов и расплавов полимеров. Главной особенностью реологического поведения этих систем является зависимость измеряемых характеристик от ориентации препарата, практически отсутствующая для изотропных систем. Это приводит к резкому изменению реологических свойств при переходе из изотропного состояния в жидкокристаллическое. Особенно наглядно изменение механизма течения анизотропных растворов и расплавов полимеров проявляется в наличии предела текучести и в существовании максимума вязкости при определенной концентрации и температуре. Кроме того, необычными эффектами для изотропных полимерных систем являются наблюдаемые в жидкокристаллическом состоянии отрицательное значение первой разности нормальных напряжений, зависимость реологических свойств от термической и механической предистории, отсутствие количественной корреляции между результатами динамических и стационарных сдвиговых экспериментов.

К настоящему времени в мировой научной литературе накопился огромный материал не только по общим вопросам получения и описанию жидкокристаллических (ЖК) полимерных систем [1—4], но и по анализу особенностей их поведения, в частности реологического. Подход к рассмотрению реологических свойств ЖК-полимеров исходит из двух равноправных источников: сложившегося комплекса представлений относительно реологии растворов и расплавов гибкоцепных полимеров [5—7] и особенностей проявления вязкостных и упругих свойств низкомолекулярных жидких кристаллов [8, 9]. Поэтому естественно соотносить все, что касается реологии ЖК-полимеров с аналогичными свойствами или гибкоцепных полимеров, или низкомолекулярных жидких кристаллов.

Между тем существует принципиальное различие в проявлении реологических свойств полимерных и низкомолекулярных жидких кристаллов. Оно обусловлено тем, что, хотя в обоих случаях первопричиной макроскопических механических свойств анизотропной системы являются релаксационные характеристики отдельных молекул, для низкомолекулярных систем важна локальная ситуация на уровне молекулярных размеров, а в ЖК-полимерах никогда не удается избежать доминирующей роли кооперативных явлений. Это связано с общей проблемой разделения микро- и макрорелаксационных свойств, характерного для полимеров и отсутствующего в низкомолекулярных веществах.

Следовательно, в реологии жидкокристаллических полимерных систем существует две в известной мере самостоятельные задачи: оценка молекулярной подвижности как меры локальных релаксационных свойств системы и определение ее макроскопических реологических характеристик. Если первая из этих задач, как и в случае низкомолекулярных жидких кристаллов, важна с точки зрения предсказания эффектов ориентации и переориентации, связанных с действием электромагнитных полей [10], то вторая имеет определяющее значение для количественного описания течения ЖК-полимеров в процессах формирования из них волокон и пленок. Впро-

чем, как будет видно из дальнейшего изложения, эти задачи тесно связаны между собой.

Первые систематические работы по реологии жидкокристаллических систем на основе синтетических полимеров появились чуть более десяти лет тому назад [11]. С тех пор опубликованы десятки работ, посвященных этой теме. Появились и первые попытки обобщений [4, с. 253; 12].

Цель данного обзора — систематизация знаний в этой области науки с тем, чтобы выявить общие и специфические закономерности реологического поведения жидкокристаллических полимерных систем по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами и изотропными растворами и расплавами полимеров. Определение места, которое занимают ЖК-системы в реологии полимеров, позволяет по-новому взглянуть на давно известные характеристики гибкоцепных полимеров и провести «реологическую» ранжировку общего круга структурированных полимерных систем.

Основные известные экспериментальные данные, касающиеся реологических свойств ЖК-полимеров, как, впрочем, и любых других текучих материалов, относятся к их вязкости η . Именно результаты вискозиметрических измерений составляют абсолютное большинство и основу систематических реологических исследований ЖК-полимерных систем. Вязкоупругие и эластические характеристики ЖК-полимеров изучены еще недостаточно. Тем не менее часть этого материала включена в обзор, поскольку характеристики вязкоупругости и высокоэластичности дают дополнительную информацию, отражающую структурные особенности ЖК-полимеров, и имеют принципиальное значение для построения как молекулярно-кинетических, так и феноменологических теорий анизотропных полимерных систем.

Прежде чем приступить к изложению основного материала обзора, следует сказать несколько слов о жидкокристаллическом состоянии вообще.

Жидокристаллическое состояние полимеров. Напомним, что жидкокристаллическое состояние — это термодинамически равновесное фазовое состояние, характеризуемое постоянной анизотропией структуры и свойств в результате одномерного или двумерного упорядочения. Как правило, ЖК-системы деформируются пластически (текут), сохранив анизотропию структуры, что и определяет их название.

Известны три основных типа структуры жидких кристаллов: нематический, смектический и холестерический. Различаются эти структуры по характеру упорядоченности и, следовательно, по числу параметров порядка, которые необходимы для описания структуры.

Нематические жидкие кристаллы обладают только одним ориентационным параметром порядка. Смектические (слоевые) жидкие кристаллы имеют два уровня порядка: ориентационный в каждом слое и позиционный между слоями, а отсюда один ориентационный и один трансляционный параметры порядка. Холестерические жидкие кристаллы в общем случае являются разновидностью нематических и характеризуются наличием надмолекулярной спирали, образованной плоскостями, в пределах которых сохраняется нематический порядок, а направление преимущественной молекулярной ориентации при переходе от плоскости к плоскости изменяется на небольшой угол.

В зависимости от пути перевода системы в ЖК-состояние различают термотропные и лиотропные жидкие кристаллы. В первом случае образование ЖК-фазы достигается изменением температуры индивидуального вещества, а во втором — введением растворителя. Таким образом, существуют ЖК-расплавы и растворы полимеров, различающиеся по числу компонентов системы. В литературе по низкомолекулярным системам к лиотропным жидким кристаллам относят те, образование мезофазы в которых возможно только в присутствии растворителя. Это, как правило, амфи菲尔ные вещества биологического происхождения, фосфолипидные мембранны и т. п. [13, с. 55]. В случае полимерных ЖК-систем к лиотропным жидким кристаллам стали относить и растворы жесткоцепных полимеров, способных, в принципе, и к термотропным переходам. Среди низкомолекулярных систем аналогов такого поведения нет, хотя широко используемые

смеси нематиков в той области составов, где они неограниченно совместимы, также можно отнести к анизотропным растворам.

По-видимому, целесообразно сохранить термин «лиотропный жидкий кристалл» за теми системами, которые переходят в анизотропное состояние только в присутствии растворителя, т. е. за амфи菲尔ными соединениями. Системы же, содержащие полимер и различающиеся числом компонентов, следует называть жидкокристаллическими расплавами или растворами, не принимая за критерий путь перехода в жидкокристаллическое состояние, т. е. по шкале температур или по шкале концентраций.

Причины образования ЖК-порядка в полимерах следует искать в существенной анизотропии формы макромолекул и анизотропии взаимодействий между ними. Для жесткоцепных полимеров более важной представляется анизотропия формы, хотя наличие анизотропных сил притяжения повышает вероятность перехода в жидкокристаллическое состояние [14]. Теории, описывающие переход в анизотропное состояние [15–17], в качестве основной причины появления жидкокристаллической фазы в полимерах принимают энтропийный фактор, т. е. снижение степеней свободы макромолекул к перестройкам с увеличением их жесткости. Тогда, начиная с определенной величины равновесной жесткости цепи (выраженной, например, в терминах персистентной длины), более выгодной оказывается упорядоченная укладка макромолекул друг относительно друга, нежели их хаотическое расположение. Такой полимер потенциально способен к переходу в жидкокристаллическое состояние как в расплаве, так и в растворе. Однако условия перехода и особенности структуры ЖК-фазы зависят от способа увеличения жесткости макромолекул, а следовательно, и от механизма их гибкости.

Обычно рассматривают свободносочлененный и персистентный механизм гибкости [17]. В первом случае гибкость обусловлена наличием гибких «шарниров», соединяющих жесткие мезогенные группы, во-втором — она равномерно «распределена» вдоль контура цепи. С некоторыми допущениями к свободносочлененному типу гибкости можно отнести ситуацию, реализуемую в алифатически-ароматических полиэфирах [18] и полиамидах [19, 20], состоящих из жестких блоков (обычно конденсированных ароматических ядер), разделенных гибкими метиленовыми последовательностями. Ко второму типу ЖК-полимеров относятся ароматические полiamиды *пара*-структурь, полиамидгидразиды, полибензоксазолы и т. д. [21].

Отмечается [17], что для персистентной модели жидкокристаллическое упорядочение в растворе происходит при существенно больших концентрациях полимера и сопровождается установлением значительно меньших величин параметра порядка в анизотропной фазе, чем для свободносочлененной модели макромолекулы той же персистентной длины. В последнем случае важную роль в образовании жидкокристаллической фазы играет анизотропия формы не всей макромолекулы, а лишь ее жесткого участка [80]. Эта величина может быть достаточно большой для перехода системы в жидкокристаллическое состояние, несмотря на то, что макромолекула в целом в пределе может иметь конформацию клубка.

Хотя возможность образования полимерных ЖК-систем теоретически была выяснена в середине 50-х г. [15], в ходе экспериментальных исследований переход полимеров в анизотропное состояние рассматривался как довольно экзотический случай, присущий главным образом макромолекулам биологического происхождения и их синтетическим аналогам [22]. После синтеза ароматических полiamидов *пара*-структурь было найдено, что они также могут образовывать полимерные ЖК-системы [23, 24]. Впоследствии количество синтетических полимеров, в которых был найден переход в ЖК-состояние в растворе или в расплаве, резко возросло, причем в их перечень входят полимеры различных химических классов [25], включая и такой типично гибкоцепной полиолефин, как поли-4-метилпентен-1 [26].

Чтобы завершить обсуждение типов полимерных жидкых кристаллов, следует упомянуть так называемые гребнеобразные полимеры [2, 27], в которых низкомолекулярные мезогенные группы через боковые алифа-

тические ответвления присоединены к гибкой полимерной цепи. В таких полимерах жидкокристаллический порядок образуют боковые группы, которые благодаря значительному удалению от основной цепи обладают высокой автономией, а следовательно, и способностью к кооперативному взаимодействию. ЖК-порядок в таких полимерах может иметь нематический, смектический и холестерический характер.

Таким образом, оказалось, что полимерные ЖК-системы широко распространены в природе и технике и неизбежно должны стать предметом активного изучения. В этом отношении реологические методы оказались весьма полезными, поскольку они позволяли решать не только «свои», механические проблемы, но и более общие физико-химические. Дело в том,

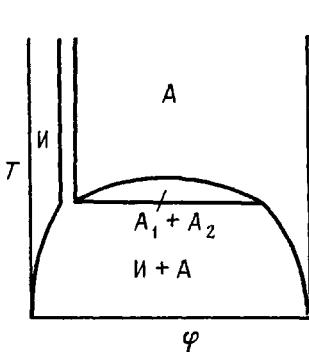


Рис. 1

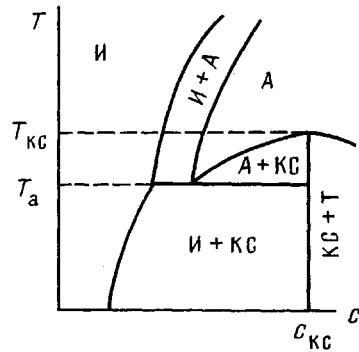


Рис. 2

Рис. 1. Теоретическая диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер - растворитель. Пояснения в тексте

Рис. 2. Участок диаграммы состояния раствора ароматического поламида в серной кислоте. Пояснения в тексте

что, хотя реология не занимается изучением ни структурных, ни термодинамических свойств, реологические характеристики чувствительны к структуре и тесно связаны с фазовым состоянием исследуемого объекта. Поэтому фазовые диаграммы полимерных систем могут быть приняты за основу при рассмотрении реологических свойств полимерных ЖК-систем. Вопрос о фазовых диаграммах полимерных жидкокристаллов подробно рассматривался в работах [1, с. 40; 28, 29]. Поэтому здесь будут приведены ограниченные сведения, необходимые для понимания реологических свойств ЖК-полимеров.

Для ЖК-расплавов полимеров существует область температур, в которой реализуется анизотропное состояние. Изменение характерных температурных точек плавления (перехода в жидкокристаллическую фазу) и просветления (образования изотропного расплава) может быть вызвано варьированием ММ и ММФ полимера.

Для растворов возможные фазовые состояния описываются комбинацией концентраций и параметров взаимодействия Флори - Хаггинаса, т. е. фазовыми диаграммами. Общий вид теоретической фазовой диаграммы для системы жесткоцепной полимер - растворитель приведен на рис. 1 [15]. Характерным для этой диаграммы является наличие области смеси изотропной И и анизотропной А фаз, узкой при малых величинах параметра взаимодействия χ (высоких температурах T) и широкой при больших χ (низких T).

Существование области твердых растворов, обнаруженной во многих экспериментальных исследованиях, в частности для растворов ароматических полiamидов в минеральных кислотах, — наиболее существенное отличие экспериментальных фазовых диаграмм от результатов теоретических построений. В последние годы доказано [30-32], что твердая фаза в таких растворах представляет собой кристаллосольват полимера с растворителем, и диаграмма состояния описывает положения равновесий кристаллосольват — изотропный раствор, кристаллосольват — жидкокристаллическая

фаза и жидкий кристалл — изотропная жидкость. Схематически это изображено на рис. 2. При температурах выше T_a по мере увеличения концентрации раствор проходит области изотропного состояния, смеси изотропной и анизотропной фаз и жидкокристаллического состояния. В интервале температур между T_a и T_{lc} после анизотропного состояния раствор попадает в область смеси жидкокристаллической фазы и кристаллосольваты. При температурах ниже T_a по мере повышения концентрации можно непосредственно перейти от изотропного раствора к кристаллосольвату.

Различным областям фазовой диаграммы отвечают определенные реологические свойства растворов, обусловленные особенностями структуры той или иной фазы. Проследим эти свойства, начиная с крайней левой области диаграммы, т. е. области изотропного состояния.

Вязкостные свойства изотропных растворов мезофазогенных полимеров. Хотя область изотропных растворов и не относится непосредственно к основной теме данного обзора, все же для полноты картины следует кратко остановиться на особенностях вязкостных свойств растворов таких полимеров, которые при концентрировании способны к выделению жидкокристаллической фазы. При этом из рассмотрения исключается область разбавленных растворов жесткоцепных полимеров, тем более, что для этого случая существуют и хорошо разработанные теории и обстоятельства экспериментальные исследования [33—35]. Но переход в область полуразбавленных растворов, где появляются контакты между макромолекулами, для этих систем изучен еще недостаточно.

При повышении содержания полимера в растворе на зависимостях приведенной вязкости от концентрации появляется перелом, положение которого по оси концентраций зависит от жесткости макромолекул [36, 37]. Связывая эффект аномального повышения η_{sp}/c с началом контактирования жестких цепей (с учетом их взаимопроникновения), из чисто геометрических соображений можно получить оценочные значения сегмента Куна, не очень отличающиеся от полученных в прямых экспериментах [37]. Концентрация, отвечающая началу резкого повышения η_{sp}/c означает переход от разбавленных растворов полимеров к полуразбавленным или умеренно концентрированным. Для растворов жесткоцепных полимеров эта концентрация очень низка (0,15—0,25 г/дл) и поэтому выявляется уже при определении характеристической вязкости.

По мере дальнейшего повышения концентрации полимера в растворе плотность межмолекулярных контактов увеличивается с формированием непрерывной физической сетки флуктуационного характера. Узлы такой сетки образованы в результате локального трения участков макромолекул и (или) энергетического взаимодействия по функциональным группам. В этом вопросе прослеживается аналогия с природой узлов «сетки зацеплений» — понятия, широко используемого для объяснения реологических свойств гибкоцепных полимеров [5—7]. О завершении формирования флуктуационной сетки часто судят по выходу зависимости вязкости от концентрации (в логарифмических координатах) на линейный участок. Концентрацию, при которой это происходит, обозначают через c_{kp} . При концентрациях выше c_{kp} , но ниже c^* (c^* отвечает образованию анизотропной фазы), зависимость $\eta(c)$ для гибко- и жесткоцепных полимеров описывается степенной формулой вида $\eta \sim c^\beta$. Величина β уменьшается по мере повышения жесткости цепи от пяти-шести для гибкоцепных полимеров до трех-четырех для жесткоцепных [1, 38]. В то же время известно [11, 39], что показатель степени α в формуле, связывающей вязкость и ММ жесткоцепных полимеров в эквивалентных растворах ($\eta \sim M^\alpha$), достигает шести-восьми. (Для гибкоцепных полимеров универсальное значение этого показателя 3, 4.) Полученные экспериментальные данные хорошо соответствуют выводам недавно разработанной Доем теории изотропных растворов полимеров с палочкообразными молекулами [40], согласно которой $\eta \sim c^3 M^6$.

При рассмотрении зависимости $\eta(c)$ для изотропных растворов жесткоцепных и гибкоцепных полимеров возникает общий вопрос о факторах, определяющих вязкость. В наших исследованиях [41] для этой цели ис-

пользовали метод построения обобщенных концентрационных зависимостей вязкости, подобный предложенному ранее для растворов гибкоцепных полимеров [42, с. 252; 43]. Использование в качестве основных объектов исследования растворов жесткоцепных полимеров позволило выявить те отличия в молекулярных и надмолекулярных характеристиках, которые обычно завуалированы при исследовании растворов гибкоцепных полимеров.

Не останавливаясь на различных этапах приведения, сформулируем конечный результат: при концентрациях ниже и выше c_{kp} вязкость определяют различные параметры. Если для области разбавленных растворов как жесткоцепных, так и гибкоцепных полимеров достаточно традиционных гидродинамических характеристик, входящих в уравнение Хаггинса

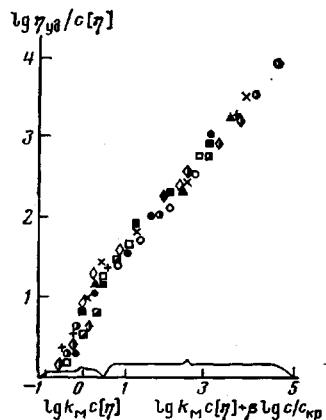


Рис. 3

Рис. 3. Обобщенная концентрационная зависимость вязкости растворов полимеров. Разные точки отвечают различным полимерам, среди которых самым гибкоцепным является поликаапронид, а самым жесткоцепным — поли-*n*-бензамид

Рис. 4. Различные варианты расположения молекулы жидкого кристалла в поле сдвига. Пояснения в тексте

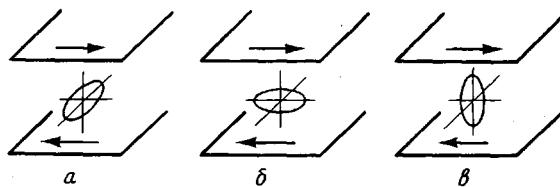


Рис. 4

или Мартина, т. е. константы Хаггинса или Мартина и безразмерного произведения $c[\eta]$, то для концентрированных растворов к ним добавляется новый фактор $(c/c_{kp})^\beta$. Введением этого фактора удается учесть влияние сетки межмолекулярных контактов на вязкость. Важно, что природа контактов может быть различной, но если они флуктуационные, то их плотность растет с увеличением концентрации подобным образом. Тогда при учете для области $c > c_{kp}$ параметра $(c/c_{kp})^\beta$ удается привести индивидуальные кривые $\eta(c)$ к единой зависимости (рис. 3).

Все это свидетельствует об общности форм представления концентрационных зависимостей вязкости, природы определяющих ее факторов и, как следствие, о едином механизме течения изотропных растворов полимеров различного типа. До концентрации c^* аналогия в реологическом поведении гибкоцепных и жесткоцепных полимеров наблюдается не только в отношении зависимости $\eta(c)$, но и всего комплекса свойств, включая и такие нелинейные эффекты, как форма зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и способы построения обобщенных характеристик вязкостных свойств, что было продемонстрировано для растворов поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и полибензоксазола [44]. Иное положение складывается для области жидкокристаллических растворов.

Анизотропия вязкости. Дальнейшее увеличение концентрации жестких молекул в объеме раствора приводит к реорганизации флуктуационной сетки межмолекулярных контактов в систему жидкокристаллических доменов. Таким образом, переходим к следующей области фазовой диаграммы — области жидкокристаллических растворов. Изменение структуры приводит к катастрофическому изменению реологических свойств системы. Прежде всего это обусловлено анизотропией вязкости — явлением, широко

распространенным в физике жидких кристаллов, но не играющим сколько-нибудь заметной роли в реологии гибкоцепных полимеров. Под анизотропией вязкости подразумевается зависимость коэффициентов внутреннего трения от взаимного расположения больших осей молекул, направления движения и градиента скорости. В общем случае имеются три варианта таких положений, иллюстрируемых рис. 4 [45], причем для низкомолекулярных жидких кристаллов максимальен коэффициент η_a и минимальен η_b [46].

Измерение анизотропных коэффициентов вязкости требует специальной техники, позволяющей создавать, выдерживать во время опыта и контролировать молекулярную ориентацию. Чаще всего для ориентирования молекул жидких кристаллов используют магнитное поле. При применении обычной для полимеров техники ротационной или капиллярной реометрии

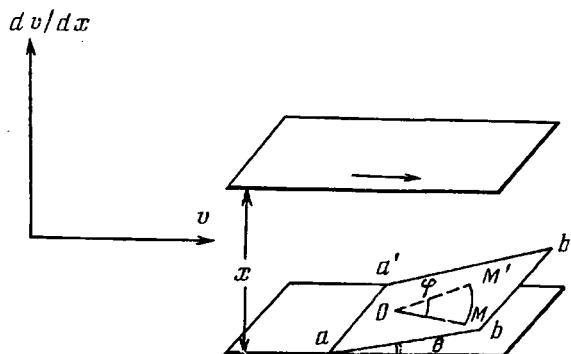


Рис. 5. Реальное положение плоскости $aa'b'b'$, в которой лежит молекула жидкого кристалла OM при течении, относительно направлений скорости v и градиента скорости dv/dx

вследствие существенной молекулярной ориентации в направлении движения измеряются значения вязкости, близкие к η_b . Тем не менее в большинстве работ по реологии ЖК-полимеров на возможную зависимость вязкости от преимущественной молекулярной ориентации внимания не обращалось.

Чтобы представить ситуацию, рассмотрим схему на рис. 5 с простейшим вариантом расположения жесткой молекулы в рабочем узле ротационного прибора (куэттовское течение). Для характеристики ориентации молекулы в пространстве необходимо определить два угла: ϕ — средний угол разориентации и θ — наклон плоскости, в которой лежат движущиеся молекулы, относительно вектора скорости (угол θ появляется в результате стремления жесткой молекулы повернуться в направлении повышения скорости сдвига $\dot{\gamma}$ [9]).

Что касается экспериментальных данных по анизотропии вязкости, то их крайне мало. Некоторые косвенные соображения приводятся в работе [47], где указывается на возможность влияния ширины зазора в рабочих узлах ротационного прибора плоскость — плоскость и конус — плоскость на измеряемую величину вязкости жидкокристаллического раствора ПФТА. Этот вопрос упоминался также в серии работ [48], подчеркивающих важность учета текстуры пристенного слоя и возможность изменения реологических характеристик при проведении экспериментов с ЖК-полимерными системами в измерительных узлах различной геометрии.

Более подробно эти эффекты были исследованы в работах [3, с. 195; 49–52] вискозиметрическим, реооптическим и молекулярно-оптическим методами, а также измерением тепловыделений при деформировании. В этих же работах из данных по многократной переориентации анизотропного раствора поли-*n*-бензамида (ПБА) в магнитном поле оценили толщину пристенного слоя, которая оказалась равной 0,015 мм. Текстура пристенного слоя существенно влияет на ориентацию всего объема препарата при его деформировании в вискозиметрическом эксперименте. Поскольку

при загрузке рабочего узла ротационного прибора с коаксиальными цилиндрами задается преимущественная ориентация макромолекул вдоль обраzuющей цилиндров, наблюдаемые различия в величинах вязкости, рассчитанных по крутящему моменту и по тепловому потоку при течении, связаны с переходом во времени от перпендикулярного к параллельному направлению течения ориентации макромолекул.

Оценка анизотропных коэффициентов вязкости была проведена на жидкокристаллических растворах ПБА в ДМАА [49–51]. Для определения порядка величин углов ϕ и θ в этих исследованиях широко использовались проточные ячейки, совмещенные с ИК-спектрофотометром. По величине максимума дихроизма одной из π -полос ПБА при наклоне куэттской ячейки относительно оптической оси спектрофотометра оценивали

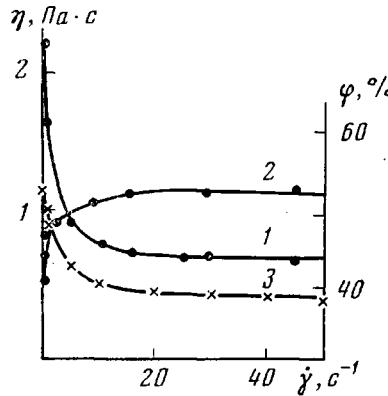


Рис. 6

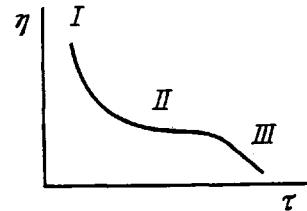


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость η_{\parallel} (1), η_{\perp} (2) и φ (3) от градиента скорости $\dot{\gamma}_{\parallel}$
Рис. 7. Схематическое изображение кривой течения полимерных ЖК-систем. Пояснения в тексте

угол $\theta=2-3^{\circ}$, а затем, принимая, что текущие молекулы расположены в плоскости сдвига,— угол φ . Параллельно проведенные измерения крутящего момента на подвижном цилиндре ротационного вискозиметра и скорости падения стального шарика вдоль оси цилиндров в зазоре между ними показали различия величин «продольной» η_{\parallel} и «поперечной» η_{\perp} вязкостей.

Зависимость этих величин, а также среднего угла разориентации φ от «продольной» скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\parallel}$ показана на рис. 6. Видно, что по мере увеличения скорости η_{\parallel} снижается, а η_{\perp} возрастает, достигая при $\dot{\gamma}_{\parallel} \geq 10 \text{ с}^{-1}$ примерно постоянных значений, равных 0,7 и 1,2 $\text{Па} \cdot \text{с}$ соответственно. Для изотропного раствора ПБА продольная и поперечная компоненты вязкости в данном эксперименте одинаковы. Можно принять, что соотношение между вязкостями η_{\parallel} и η_{\perp} отражает различие величин η_b и η_a , хотя раствор в описанном опыте был далек от идеально ориентированного состояния (угол φ превышал 30°).

Коэффициент вязкости, пропорциональный η_a , был оценен при деформировании гомеотропного препарата, т. е. раствора, в котором большие оси молекул ПБА расположены перпендикулярно измерительным поверхностям [49]. Значение этой вязкости приближается к 2,5 $\text{Па} \cdot \text{с}$. Таким образом, тенденция в изменении анизотропных коэффициентов вязкости ЖК-растворов ПБА остается той же, что и для низкомолекулярных жидких кристаллов: значение η_b минимально и η_a максимально.

В данном обзоре мы ставили целью не столько обсуждение точных величин коэффициентов вязкости, сколько вообще доказательство существования эффекта анизотропии вязкости для полимерных систем. Дело в том, что этот эффект очень «мощный» и сказывается на фундаментальных реологических свойствах ЖК-полимеров. Рассмотрим различные проявления его, имея в виду, что задача строгого количественного определения аниzo-

тропных коэффициентов вязкости полимерных ЖК-систем, которая в общем случае является тензорной величиной, еще ждет своего решения.

Кривые течения жидкокристаллических полимеров. Аномалия вязкости, т. е. зависимость эффективной вязкости от скорости или напряжения сдвига для концентрированных растворов и расплавов полимеров в изотропном состоянии обусловлена обратимым разрушением в процессе деформирования сетки межмолекулярных контактов. Как уже говорилось выше, такая сетка появляется при определенных значениях концентрации c_{kp} или молекулярной массы M_{kp} [5, 6]. С увеличением жесткости макромолекул величины c_{kp} и M_{kp} снижаются. Что касается c_{kp} , то это следует из рассмотренных ранее свойств разбавленных растворов, а для M_{kp} очень наглядные данные приведены в работе [39], в которой содержится следующее сопоставление: для ПФТА $M_{kp}=1800$, в то время как для полиамида-66 $M_{kp}=5260$. Это соответствует 30 атомам углерода основной цепи в первом случае и 326 — во втором. Как следствие различий в M_{kp} , вязкость раствора ПФТА при одной и той же скорости сдвига в ~10 раз выше вязкости эквивалентного раствора алифатического полиамида в том же растворителе.

Роль степени анизометрии макромолекул X в достижении M_{kp} была обсуждена в работе [53]. На примере большого числа пар полимер — растворитель показано, что существует две формы зависимости $X(M_{kp})$: при $X < 10$ и $X > 10$, причем для жесткоцепных полимеров изменение X в меньшей степени оказывается на M_{kp} , чем для гибкоцепных.

Как правило, растворы жесткоцепных полимеров проявляют более сильную аномалию вязкости по сравнению с растворами гибкоцепных полимеров в результате возникновения в них более плотной сетки с более прочными узлами. Однако в конкретном случае это различие может маскироваться из-за сохранения какой-то части узлов неразрушенными при деформировании в разумном диапазоне скоростей и напряжений сдвига. Но так или иначе кривые течения изотропных растворов и расплавов жесткоцепных полимеров имеют классическую форму, т. е. участок наибольшей ньютоновской вязкости и так называемую структурную ветвь.

При переходе в жидкокристаллическое состояние форма кривых течения резко изменяется. Схематически кривая течения ЖК-полимера показана на рис. 7. Первая особенность кривой течения жидкокристаллического препарата состоит в появлении ветви резкого подъема вязкости при уменьшении напряжения сдвига τ в области низких его значений. Наличие этой ветви трактуется как следствие вязкопластического поведения ЖК-полимеров, т. е. существования предела текучести τ_t [8, 11, 12, 51]. Величина предела текучести невелика и составляет 0,04–0,1 Па для растворов ПБА в ДМАА [54] и ~1 Па для растворов ПФТА в H_2SO_4 [55]. Интересно отметить, что и для жидкокристаллических расплавов, образованных полимерами гребнеобразного строения, существует скачок на кривых течения, который также трактуется как переход через предел прочности структуры, образованной мезогенными боковыми группами [56, 57].

Хотя представление о пределе текучести является весьма популярным и наглядным, некоторые авторы связывают повышение вязкости при низких τ с наличием влаги в сернокислотных растворах ароматических полiamидов [47] или с текстурной неоднородностью препарата [58], т. е. с причинами, второстепенными по отношению к структуре ЖК-системы, в то время как идея о существовании предела текучести позволяет считать этот параметр внутренне присущим ЖК-состоянию. Так, из континуумной теории вытекает [59], что $x = (K/\tau_t)^{1/2}$, где x — толщина пристенного слоя, K — упругая константа, имеющая для низкомолекулярных жидких кристаллов порядок 10^{-5} Па. Подставляя в формулу значение $x=0,015$ мм, получаем величину $\tau_t=0,04$ Па, приближающуюся к экспериментально определенному значению τ_t для растворов ПБА. На совпадения такого рода указывалось и в обзоре [12].

Второй особенностью кривых течения ЖК-полимеров можно считать отсутствие области напряжений сдвига, в которой вязкость постоянна. Именно поэтому вместо термина ньютоновская вязкость для этих систем

появилось выражение квазиньютоновская вязкость [50, 51], отражающее то, что в действительности имеет место хотя и незначительное, но непрерывное снижение вязкости при $\tau > \tau_t$.

И наконец, третьей особенностью кривых течения полимерных ЖК-систем является сравнительно слабо выраженная аномалия вязкости при $\tau > \tau_t$. Более того, крутизна кривых течения анизотропных систем может быть ниже, чем для изотропных растворов (расплавов) жесткоцепных и гибкоцепных полимеров.

Чтобы понять причины такого поведения, выделим на кривых течения ЖК-полимеров три области, отвечающие различным механизмам течения [50]. В области I (рис. 7) происходит дробление непрерывной жидкокристаллической матрицы на элементы течения и перемещение их в потоке без существенного изменения ориентации. При переходе от области I к области II ориентационные процессы приобретают значительную роль (реализация ситуации б на рис. 4 на уровне агрегатов). В области II течение осуществляется лишь с небольшим повышением молекулярной (или агрегатной) ориентации, вследствие чего постепенно снижается вязкость на этом участке кривой течения. Размер единиц течения здесь сохраняется примерно одинаковым. В области III размеры агрегатов и их ориентация могут изменяться как в результате процессов доориентации, так и фрагментации и турбулизации жидкого кристалла, как это наблюдалось, например, при течении растворов ПФТА и оксипропилцеллюзозы [59].

Аналогичные соображения о механизме течения полимерных ЖК-систем высказаны также в работах Одоги и сотр. [60].

Подтверждением точки зрения о специфической форме кривых течения полимерных ЖК-систем является рис. 8, на котором приведены зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ для шести анизотропных растворов полимеров и жидкокристаллического расплава полизэфира [12]. Практически во всех случаях на кривых течения можно выделить указанные выше три участка, отвечающие различным механизмам деформирования.

Завершая обсуждение особенностей кривых течения ЖК-полимеров, остановимся на вопросе о взаимосвязи формы зависимости $\eta(\tau)$ с фазовым составом растворов полимеров. Такая взаимосвязь следует из анализа рис. 9, на котором схематически изображены кривые течения раствора, находящегося в различных фазовых состояниях. Для области изотропного состояния кривая течения имеет обычный вид. При образовании в растворе анизотропной фазы (узкая двухфазная область) на ней появляется ветвь, прилегающая к пределу текучести, а абсолютные величины вязкости на квазиньютоновской ветви снижаются вследствие эффекта анизотропии вязкости. Эта особенность еще ярче проявляется для полностью жидкокристаллических препаратов. И наконец, при переходе к смеси анизотропной фазы с кристаллосольватом регистрируется кривая течения, типичная для наполненных систем [31].

Отмеченная взаимосвязь между формой кривой течения и фазовым составом растворов жесткоцепных полимеров может быть использована для составления ориентировочного суждения о наличии той или иной фазы в неизвестном растворе.

Интересным и, возможно, весьма перспективным в прикладном аспекте является то, что деформирование ЖК-полимеров может рассматриваться как дополнительный термодинамический параметр, способствующий фазовому переходу из изотропного в жидкокристаллическое состояние. Эта гипотеза, впервые, по-видимому, высказанная Ди Марцио [66] и получившая развитие в работах Френкеля с сотр. [67], в последнее время стала объектом тщательного экспериментального исследования [68–70]. Наиболее эффективные результаты были получены Чиферри с соавторами [71], отстаивающими возможность перехода изотропных растворов полужесткоцепного полиамигидразида (волокно из которого известно под торговой маркой Х-500) в жидкокристаллическое состояние под влиянием деформации сдвига. Однако сдвиговое течение вряд ли является наиболее эффективным в этом отношении из-за наличия вращательной компоненты в тензоре скоростей деформаций. Более предпочтителен режим одноосного

растяжения, о чём свидетельствуют результаты теоретических расчетов [72] и экспериментальных исследований [73]. Особенno интересен случай продольного деформирования на участке входа в каналы насадок или фильтр, который реализуется в любом процессе формования изделий [74]. Получение ориентированного прядильного раствора (расплава) при течении через каналы и сохранение этой ориентации в готовом изделии может быть ключевой проблемой при формировании высокоориентированных, высокопрочных изделий из полужесткоцепных полимеров.

Зависимость вязкости от концентрации раствора. Для сопоставления вязкостных свойств растворов мезофагогенных полимеров обычно используют значения вязкости на квазиньютоновской ветви кривых течения.

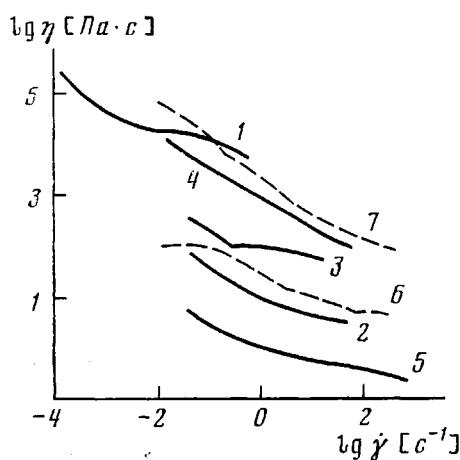


Рис. 8

Рис. 8. Кривые течения различных полимерных ЖК-систем [12]: 1 – раствор ПФТА в метансульфокислоте [61]; 2, 6 – растворы поли-γ-бензил-L-глутамата в *m*-крезоле [62, 64]; 3 – раствор оксициропилцеллюлозы в воде [60]; 4 – расплав оксициропилцеллюлозы [63]; 5 – раствор ПБА в DMAA [11]; 7 – расплав сополизфира этилен-терефталата с оксибензойной кислотой [65]

Рис. 9. Взаимосвязь формы кривой течения с фазовым состоянием системы жесткоцепной полимер – растворитель

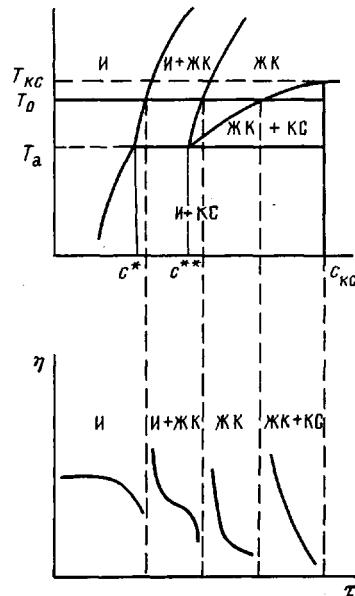


Рис. 9

На рис. 10 приведены зависимости квазиньютоновской вязкости от концентрации растворов различных жесткоцепных полимеров с разной ММ. Отчетливо видна главная особенность этих зависимостей, а именно существование максимума вязкости в области концентраций, отвечающих переходу раствора в ЖК-состояние. Более точно, максимум вязкости отвечает инверсии изо- и анизотропной фаз, т. е. моменту, когда ЖК-фаза становится матрицей [1, с. 163]. В некоторых случаях удается даже заметить аномалии в ходе кривых $\eta(c)$, связанные с появлением анизотропной фазы и инверсией изотропной и анизотропной фаз. Такие концентрационные зависимости вязкости для растворов поли-γ-этил-L-глутамата в метиленбромиде [76] и поли-*n*-бутил-*n*-пропилюцианата в толуоле [77] показаны на рис. 10, а. В других случаях (а таких большинство) левая и правая ветви зависимости $\eta(c)$ остаются монотонными и тем не менее появление жидкокристаллической фазы, обнаруживаемое с помощью поляризационного микроскопа, происходит при меньшей концентрации, чем та, при которой наблюдается максимум вязкости.

На рис. 10, б–г представлены концентрационные зависимости вязкости для растворов поли-γ-бензил-L-глутамата, ПБА и ПФТА, имеющих различные ММ. Как общее правило с повышением длины макромолекулы

переход в ЖК-состояние наступает при более низких концентрациях, что объясняется обратной пропорциональностью c^* и степенью анизометрии макромолекулы [15].

Форма зависимости $\eta(c)$ для области составов $c < c^*$ была подробно обсуждена выше. В данном разделе основное внимание уделяется участку кривой $\eta(c)$ при $c > c^*$, т. е. области существования жидкого кристалла. Основной причиной снижения вязкости при превышении значений c^* является анизотропия вязкости. Действительно, если в находящемся в состоянии течения изотропном растворе равновероятно проявление ориентаций a, b , и v (рис. 4), то в жидкокристаллическом растворе благодаря способ-

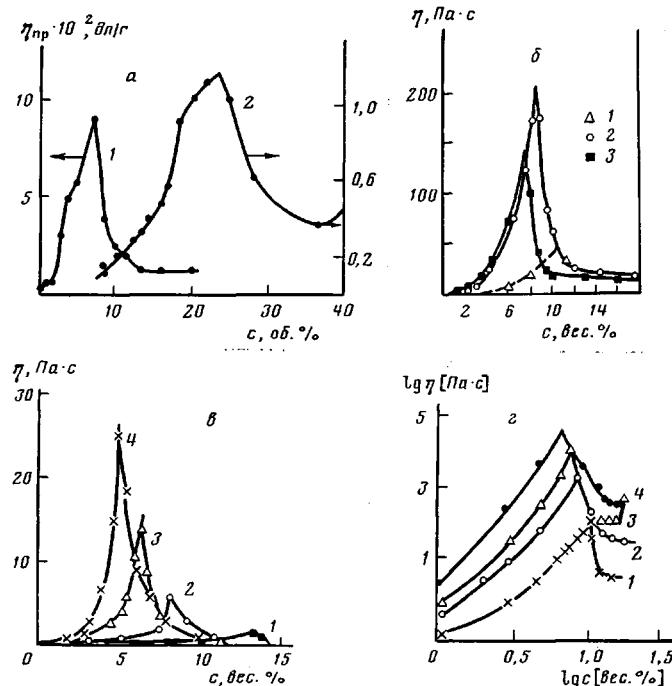


Рис. 10. Концентрационные зависимости вязкости растворов: *а* — поли- γ -этил-*L*-глутамат в метиленбромиде (1) и поли-*n*-бутил-*n*-пропилозианат в толуоле (2); *б* — поли- γ -бензил-*L*-глутамат в ДМФ с $M \cdot 10^{-3} = 220$ (1), 270 (2) и 342 (3); *в* — ПБА в DMAA с $M \cdot 10^{-3} = 11,0$ (1), 17,5 (2), 22,2 (3) и 29,4 (4); *г* — ПФТА в H_2SO_4 с $M \cdot 10^{-3} = 10,0$ (1), 13,2 (2), 15,5 (3) и 19,5 (4)

ности доменов к ориентации превалирует ситуация *б*, которой соответствует самый низкий коэффициент вязкости η_c .

Теоретически взаимосвязь между вязкостью и степенью ориентации, характеризуемую ориентационным параметром порядка S , описал Дой [40], который пришел к следующему соотношению:

$$\eta/\eta^* = (c/c)^2 (1-S)^4 (1+S)^2 (1+2S) (1+3S/2) (1+S/2)^{-2},$$

где η^* — вязкость в максимуме зависимости $\eta(c)$, т. е. при концентрации c^* . Анализ этого уравнения показывает, что с ростом S вязкость снижается. По-видимому, увеличение доли анизотропной фазы можно выразить через повышение S ; во всяком случае способность системы к ориентации в масштабе увеличивается с повышением концентрации раствора.

Иной подход к объяснению причин падения вязкости с ростом концентрации при $c > c^*$ предложил Кавай [81], использовавший известное положение механики дисперсных систем о взаимосвязи вязкости со степенью анизометрии частиц дисперсной фазы. Перенос этого положения на полимерный раствор позволил выдвинуть гипотезу об уменьшении степени анизометрии домена в жидкокристаллических растворах по сравнению с соответствующей величиной для единичной макромолекулы в изотропных

растворах. Вследствие этого по мере совершенствования анизотропной доменной структуры вязкость будет снижаться.

Наконец, в работе Матесона [82] сделана попытка объяснить ниспадающую ветвь зависимости $\eta(c)$ сочетанием двух факторов — ориентацией стержнеобразных молекул в потоке и увеличением доли свободного объема в растворе. Качественно этот подход также предсказывает снижение вязкости по мере повышения концентрации в области диаграммы состояния, отвечающей смеси изотропной и анизотропной фаз, хотя количественные оценки здесь затруднены из-за неясности способа оценки свободного объема.

Таким образом, в модельных представлениях в той или иной форме используется положение об анизотропии вязкости, т. е. о зависимости коэффициента внутреннего трения от молекулярной ориентации. В этой свя-

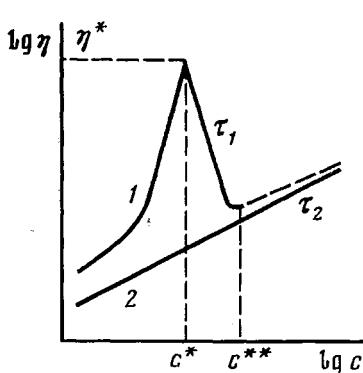


Рис. 11

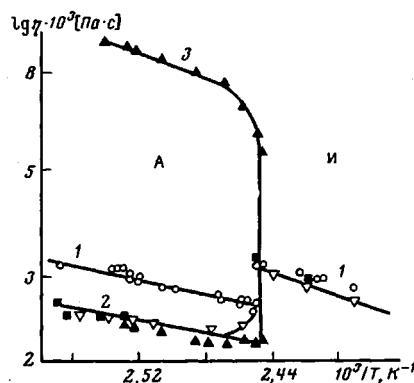


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость вязкости растворов ПБА в ДМАА от концентрации при напряжениях сдвига 10 (1) и 4000 Па (2)

Рис. 12. Температурные зависимости вязкостей η (1), η_2 (2) и η_3 (3) *n*-азоксианизола в изотропном (И) и жидкокристаллическом (А) состояниях [8]. Различные точки означают разные методы измерения вязкости

зи интересен вопрос о том, какова будет форма зависимости $\eta(c)$ при концентрациях, превышающих концентрацию образования 100%-ного жидкого кристалла, т. е. при $c > c''$. Ведь в этой области фазовой диаграммы и доля способной ориентироваться при течении фазы остается постоянной и параметр локального порядка достигает максимально возможного для конкретной системы значения.

Для ответа на этот вопрос рассмотрим зависимость $\eta(c)$ для растворов ПБА в ДМАА с 3% LiCl, причем сопоставим значения вязкости при двух напряжениях сдвига: τ_1 , отвечающем области II, и τ_2 , отвечающем области III кривой течения. Зависимость $\eta(c)$ при τ_1 имеет обычный для жидкокристаллических растворов характер (рис. 11, кривая 1), в то время как при высоких напряжениях вязкость не достигает максимального значения при c^* , а монотонно возрастает с увеличением концентрации (рис. 11, кривая 2). Отсутствие максимума можно связать с разрушением анизотропных структур при сдвиговом деформировании с высокими скоростями. По этой причине кривая 2 является предельным случаем концентрационной зависимости и квазиньютоновской вязкости при $c > c''$, если, конечно, при высоких концентрациях не произойдет нового фазового перехода, например образования кристаллосольватов. Поэтому наблюдаемое иногда постоянство η при $c > c''$ [75] или даже ее уменьшение [11] следует считать не общими закономерностями, а специфическими случаями, отражающими не вполне адекватные условия сопоставления значений вязкости.

Одним из следствий теории Доя, как видно из приведенного выше уравнения, является предсказание универсальности функции $\eta(c)$, нормированной по значениям η^* и c^* , для растворов полимергомологического ряда. Действительно, намного раньше экспериментально уже было показано

[77], что для растворов ПБА разной ММ реологические состояния при условии равнодоступности от c^* эквивалентны. Этот вывод основывался на факте полного совпадения зависимостей η/η^* от c/c^* при изменении ММ полимера в ~4 раза. Поэтому и с теоретической и с экспериментальной точек зрения можно считать доказанным, что вязкостные свойства растворов жесткоцепных полимеров определяются удаленностью от c^* , если они образуют жидкокристаллическую фазу или от c_{kp} , если растворы остаются изотропными.

Экстремальный характер зависимости $\eta(c)$ является наиболее очевидным проявлением особенностей реологических свойств ЖК-полимерных систем. Отсутствие максимума вязкости по концентрационной шкале часто рассматривается в качестве критерия отсутствия нематического или холестерического порядка, как это было продемонстрировано для высококонцентрированных растворов поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксациазола в концентрированной серной кислоте [84], хотя, по данным поляризационной микроскопии и анализа состава сосуществующих фаз, такие растворы анизотропны. Последующие исследования позволили выяснить [85], что в этих растворах имеет место образование кристаллосольватов, а не жидкого кристалла.

Аналогичная методология была успешно применена к анализу реологических свойств растворов оксипропилцеллюлозы в *m*-крезоле; на основании обнаруженного максимума вязкости на зависимости $\eta(c)$, а также появления участка подъема вязкости при низких скоростях сдвига было подтверждено образование жидкокристаллической фазы в этих растворах [86].

Зависимость вязкости жидкокристаллических растворов и расплавов от температуры. Особенности зависимости вязкости от температуры являются общими и для ЖК-растворов и для ЖК-расплавов полимеров. Из физики жидкких кристаллов известно [8], что для нематических и ряда холестерических систем в точке перехода из изотропного в жидкокристаллическое состояние вязкость проходит через максимум в результате упорядочения раствора и анизотропии вязкости. Существование максимума обычно обнаруживается при течении жидкого кристалла с неконтролируемой ориентацией. Если же разделить суммарную вязкость на коэффициенты, соответствующие ориентации макромолекул параллельно направлению градиента скорости (рис. 4, случай *a*) и параллельно вектору скорости (рис. 4, случай *b*), то получится более сложная картина (рис. 12 [8]). Из рис. 12 видно, что максимум в области нематико-изотропного перехода для *n*-азоксианизола наблюдается для вязкости неориентированного состояния и для η_b . Для вязкости η_a в области перехода регистрируется излом. Аналогичный излом при температуре просветления T_g наблюдается для вязкости разориентированной смектической фазы, поскольку при ее течении происходит существенная диссипация подведенной извне энергии в результате изгиба и других видов деформации смектических слоев.

ЖК-полимеры ведут себя подобным образом. В качестве примера укажем на зависимость вязкости от температуры для расплавов двух гребнеобразных полимеров с цианбифенильными боковыми ответвлениями и основной цепью акриловой (нематик) и метакриловой (смектик) природы [57]. Нематический расплав при температуре просветления проявляет скачок вязкости, тогда как вязкость смектического расплава при переходе в изотропное состояние снижается.

Реологические свойства ЖК-расплавов полимеров в общем случае подобны свойствам ЖК-растворов, а специфика главным образом связана с высокой вязкостью и большими временами релаксации, что приводит к зависимости измеряемых характеристик от механической и термической предистории полимера [12, 65, 87–90]. Чтобы показать общность свойств ЖК-растворов и расплавов полимеров, воспользуемся приемом, примененным в работе [89], а именно иллюстративным сопоставлением зависимостей вязкости от напряжения сдвига и от состава для тех и других систем. В качестве жидкокристаллического расплава фигурирует сополиэфир, состоящий из этилентерефталата, *n*-ацетоксибензойной кислоты, диацетата гидрохинона и тетразамещенной терефталевой кислоты. При содержании

этилентерефталата менее 67% расплавы таких сополиэфиров становятся анизотропными. На рис. 13 показана зависимость вязкости от суммарного содержания жестких компонентов полиэфира с максимумом в области перехода расплава в ЖК-состояние, которая аналогична приведенной на рис. 10, в концентрационной зависимости вязкости для растворов ароматического полиамида.

Что касается кривых течения, то их аналогия хорошо характеризуется сопоставлением рис. 14, а и б для расплава сополиэфира и раствора ПБА соответственно. В обоих случаях при переходе в жидкокристаллическое состояние появляется предел текучести, а абсолютная величина вязкости на квазиньютоновской ветви кривой течения снижается. Такие же законо-

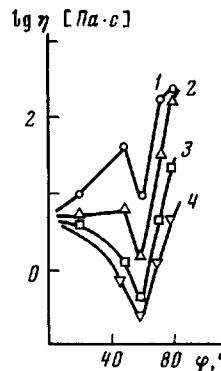


Рис. 13

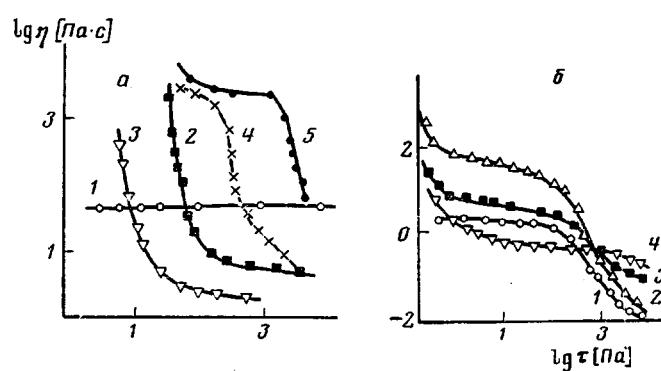


Рис. 14

Рис. 13. Зависимость вязкости от содержания звеньев оксибензойной кислоты в основной цепи сополиэфира при $\dot{\gamma}=0,1$ (1), 1,0 (2), 10 (3) и 100 с^{-1} (4) [89]

Рис. 14. Зависимость вязкости от напряжения сдвига: а – расплавы сополиэфира при 260° и содержании этилентерефталатных звеньев 100 (1), 54 (2), 43 (3), 33 (4) и 25% (5) [89]; б – растворы ПБА в ДМАА с концентрацией 3 (1), 5 (2), 7 (3) и 9,5% (4) [51]

мерности отмечались и для других ЖК-расплавов на основе этилентерефталата и *n*-оксибензойной кислоты [91].

Подобное реологическое поведение ЖК-растворов и расплавов полимеров позволяет уверенно говорить об общей причине, определяющей их вязкостные свойства. Такой причиной является возникновение в точке перехода (вызванном либо увеличением концентрации, либо снижением температуры) жидкокристаллического порядка и, как следствие этого, появление анизотропии вязкости, т. е. зависимость величины внутреннего трения при течении от взаимного расположения направлений ориентации макромолекул, скорости и градиента скорости.

Температурные зависимости вязкости более подробно изучены для жидкокристаллических растворов полимеров. Это объясняется возможностью использования реологического метода для построения диаграмм состояния, как это было сделано для растворов синтетических полипептидов в спирализующих растворителях [92] и ароматических полиамидов в аprotонных и протонных растворителях [11, 50, 51]. Кроме того, в ряде случаев, в частности для растворов целлюлозы в метилморфоролиноксиде [93], форма температурной зависимости вязкости была принята как критерий при отнесении системы в определенном температурном интервале к жидкокристаллической.

Наличие максимума на температурной зависимости вязкости полимерных ЖК-систем хорошо объясняется с позиций рассмотренных ранее эффектов. При накоплении в системе изотропной фазы увеличивается доля статистической смеси ориентаций *a*, *b* и *c* (рис. 4) макромолекул, связанных между собой флуктуационными контактами в единую сетку, в результате чего возрастает вязкость. Как можно видеть из рис. 15, этот максимум четко выражен и легко регистрируется различными приборами для реологических измерений. Приведенная на этом рисунке картина застав-

ляет задуматься еще над одним вопросом, а именно: почему для области жидкокристаллического состояния зависимость вязкости от температуры для растворов различной концентрации едина? На наш взгляд, этот факт может отражать то, что течение ЖК-полимеров во всех случаях происходит путем перемещения агрегатов (единиц течения).

В заключение несколько слов о величинах теплот активации E течения ЖК-полимеров. Для низкомолекулярных жидких кристаллов показано [94], что значение E максимально для смектической и минимально для нематической фазы. Величина теплоты активации изотропной фазы находится между этими значениями. Указанное положение соблюдается и для ЖК-полимеров. Значение E для смектической фазы гребнеобразного поли-

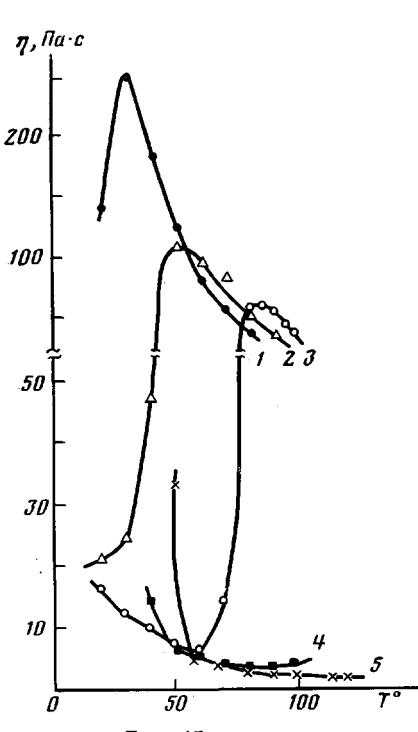


Рис. 15

Рис. 15. Температурная зависимость вязкости растворов ПФТА в H_2SO_4 с концентрацией 9 (1), 11 (2), 13 (3), 15 (4) и 18% (5)

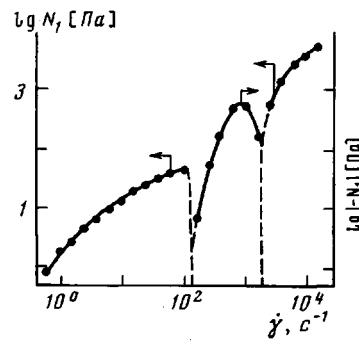


Рис. 16

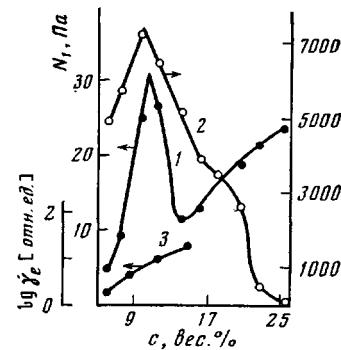


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для 22,5%-ного раствора поли- γ -бензил-*L*-глутамата в *m*-крезоле [95]

Рис. 17. Концентрационные зависимости первой разности нормальных напряжений, измеренной для растворов поли- γ -бензил-*L*-глутамата в *m*-крезоле при $\dot{\gamma}=10$ (1) и 10^4 с⁻¹ (2) [95] и упругой деформации растворов ПФТА в H_2SO_4 (3) [98]

мера выше, чем для нематической фазы и изотропного расплава. В то же время энергия активации течения нематической фазы ниже соответствующей величины для изотропного расплава [57].

Для жидкокристаллических растворов ПФТА значение E практически не зависит от концентрации (рис. 15) и составляет ~ 23 кДж/моль, тогда как для области изотропных составов теплота активации равна ~ 35 кДж/моль [51, 55]. Весьма низкие значения E наблюдались и для других полимерных ЖК-систем [38]. Это еще раз указывает на изменение механизма течения полимерных систем при переходе в жидкокристаллическое состояние, где большую роль играют ориентационные процессы.

Высокоэластичность и вязкоупругость ЖК-полимеров. В этой области реологии в настоящее время идет бурное накопление материала, который пока еще носит отрывочный и противоречивый характер. Чтобы не ограни-

читься простым перечислением работ, в которых в той или иной мере обсуждаются высокоэластические и вязкоупругие свойства полимерных ЖК-систем, выберем круг характеристик, представляющих наибольший интерес с точки зрения задач обзора. Во-первых, это первая разность нормальных напряжений N_1 (или их коэффициент ζ) и высокоэластические деформации γ_e , во-вторых – динамическая (полученные в режиме синусоидальных сдвиговых колебаний) вязкость η' и динамический модуль упругости G' .

Начиная обсуждение высокоэластических свойств с сопоставления N_1 для эквивалентных изотропных растворов жесткоцепного (ПФТА) и гибкоцепного (нейлон-66) полиамидов [39], отметим, что значения N_1 всегда выше для растворов ПФТА. Вообще говоря, этот факт не следует рассматривать как следствие различий в вязкости систем, просто оба эффекта (и более высокая вязкость и более высокие нормальные напряжения) обусловлены большей структурированностью растворов жесткоцепного полимера. Что касается зависимости $N_1(\dot{\gamma})$, то для изотропных растворов ПФТА она носит обычный характер, т. е. N_1 пропорциональна $\dot{\gamma}^2$.

Иное положение складывается для жидкокристаллических растворов, где аномалии начинаются уже с формы зависимости N_1 от скорости деформации. По-видимому, впервые в работах [95] для жидкокристаллических растворов синтетических полипептидов в некотором интервале $\dot{\gamma}$ было зарегистрировано появление отрицательной первой разности нормальных напряжений. Этот эффект иллюстрирует рис. 16, на котором приведена зависимость $N_1(\dot{\gamma})$ для 22,5%-ного раствора поли- γ -бензил-L-глутамата в *m*-крезоле. Как видно, речь действительно идет о значительных величинах (порядка 10–10³ Па), а отнюдь не о случайных замерах осевого усилия, оказавшегося почему-либо ниже нулевой линии. Впоследствии аналогичные наблюдения были сделаны и на жидкокристаллических расплавах алифатическо-ароматических полиэфиров [65, 88, 89].

При анализе данных такого рода прежде всего возникает вопрос о чистоте эксперимента и об освобождении от возможных методических ошибок. Подобный анализ был проведен в работе [95]. Установлено, что реально наблюдаемые величины усилия, сжимающего ЖК-объект в зазоре между конусом и плоскостью, существенно превосходят отрицательные значения N_1 , которые могли бы получиться в результате влияния различных артефактов (неучитываемые инерционные эффекты, сила поверхностного натяжения, наличие вторичных течений и т. п.).

Однако в некоторых работах [65] отрицательные значения N_1 были получены в переходных режимах деформирования и связывались с механической предысторией образца. Кроме того, отмечалось [96], что измерение нормальных напряжений на жидкокристаллических расплавах окси-пропиленполиуретанов и этилцеллюлозы осложняется наличием предела текучести. Так, нормальное усилие при сжатии материала между конусом и плоскостью рабочего узла не релаксирует до нуля. Поэтому эксперименты при каждой последующей скорости деформации зачастую начинают с разных нулевых линий, т. е. с неполностью отрелаксированными как в структурном, так и в механическом отношении образцами, что также может вносить соответствующие корректиры в экспериментально определяемые значения N_1 .

На наш взгляд, немаловажную роль при анализе результатов измерений нормальных напряжений должна играть молекулярная ориентация, поскольку и в данном случае следует иметь в виду факт анизотропии любых свойств, являющихся, как и вязкость, тензорными величинами. Неконтролируемая ориентация, неопределенные граничные условия на измерительных поверхностях, текстурная неоднородность препарата как при деформировании, так и при релаксации – все это порождает неоднозначность в трактовке результатов измерений нормальных напряжений. В то же время следует иметь в виду, что некоторые теории предсказывают зависимость знака N_1 от молекулярной ориентации системы [12, 97].

Несмотря на некоторые сомнения по поводу абсолютных значений N_1 , нельзя не видеть, что уровень нормальных напряжений при переходе в

жидкокристаллическое состояние значительно снижается. Это приводит к существованию максимума как N_1 , так и ζ для растворов полимеров в области c^* [76, 95, 98]. Такая зависимость для раствора поли- γ -бензил- L -глутамата в *m*-крезоле при низких и высоких $\dot{\gamma}$ (там, где N_1 остается положительной величиной) приведена на рис. 17 [95]. Характерно, что несмотря на формальное сходство с зависимостью $\eta(c)$, очевидно и принципиальное отличие, заключающееся в сохранении максимума N_1 и при высоких $\dot{\gamma}$ (как следует из рис. 11, максимум вязкости в этих условиях исчезает). Кроме того, оказалось неожиданным [98], что величина высокоэластической деформации для сернокислотных растворов ПФТА при $c > c^*$ не проходит через максимум, а постоянно возрастает (рис. 17, кривая 3). Это может быть лишь тогда, когда N_1 при $c > c^*$ убывает медленнее, чем τ , в результате чего их отношение $\gamma_c = N_1/2\tau$ продолжает увеличиваться с ростом концентрации и в области жидкокристаллического состояния. Причины такого поведения остаются не выяснены до тех пор, пока не будут исследованы полимерные ЖК-объекты с однородной и контролируемой в процессе течения ориентацией.

Низкие значения N_1 приводят к малым значениям разбухания экструдата ЖК-полимеров [65, 88, 93, 96]. Более того, в определенных условиях наблюдается даже сжатие выходящей из капилляра струи [96], что связывается с сохранением в ней молекулярной ориентации, созданной при течении в канале. Таким образом, в случае прядильных ЖК-растворов и расплавов можно ожидать зависимость молекулярной ориентации вдоль оси волокна и его прочности от особенностей течения в каналах отверстий фильтров [99].

Вязкоупругие характеристики обычно получают из результатов динамических экспериментов, в которых знание закона изменения молекулярной ориентации при знакопеременных нагрузках является еще более важным для правильной интерпретации результатов, чем для стационарных сдвиговых течений. Из результатов, опубликованных в этой области реологии ЖК-полимеров можно отметить следующие. Динамический модуль упругости G' в зависимости от концентрации раствора поли- γ -бензил- L -глутамата в *m*-крезоле проходит через максимум при c^* [95], что довольно очевидно (поскольку при c^* наблюдается максимум N_1 , а $N_1 \sim 2G'$), хотя и отражает факт сохранения определенных корреляций между стационарными и динамическими сдвиговыми характеристиками и для ЖК-полимеров. Об этом же свидетельствует экстремум при c^* на зависимости динамической вязкости от концентрации.

Частотные зависимости модуля упругости различны для изотропного и жидкокристаллического состояний. Если для изотропного расплава окси-пропилцеллюлозы $\lim_{\omega \rightarrow 0} G' = 0$, то для жидкокристаллической системы при

$\omega \rightarrow 0$ G' стремится к конечной величине. Этот факт может иметь общее значение для полимерных ЖК-систем, поскольку отражает наличие предела текучести.

Существование сдвиговой прочности в ЖК-полимерах проявляется и в более высоких значениях η' по сравнению с вязкостью, измеренной в режиме установившегося течения. Вообще говоря, несмотря на качественную корреляцию между динамическими и стационарными характеристиками ЖК-полимеров, количественного совпадения между ними, как правило, не достигается [96, 99, 100]. Причины такого несоответствия, по-видимому, лежат в неопределенности молекулярной ориентации анизотропных полимеров как перед опытом, так и в процессе деформирования. Можно полагать, что в высокочастотной области переориентация не проходит полностью и ориентационное состояние системы никак не отвечает полученному в стационарных экспериментах со скоростью сдвига, формально равной круговой частоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в кратком обзоре данные свидетельствуют о том, что жидкокристаллические полимерные системы в отличие от растворов и расплавов гибкоцепных полимеров обладают специфическими реологическими

свойствами, обусловленными возникновением в них упорядоченных областей, легко ориентирующихся в потоке. В зависимости от степени ориентации макромолекул или их агрегатов относительно направления сдвига изменяются реологические характеристики как в стационарном, так и в периодическом режимах сдвигового деформирования. В отличие от низкомолекулярных жидкых кристаллов анизотропные полимеры обладают более высокими временами релаксации и, как следствие этого, более высокой вязкостью и более выраженной зависимостью реологических свойств от термической и механической предыстории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1978. 303 с.
3. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980. 278 с.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981. 352 с.
5. Fox T. G. J. Polymer Sci. C, 1965, № 9, p. 35.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Hager B. L., Berry G. C. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 5, p. 911.
8. Porter J. F., Johnson R. S. In: Rheology / Ed. Eirich F. N. Y.: Acad. Press Inc. Publ., 1967, v. 4, p. 317.
9. де Жен. Физика жидких кристаллов / Пер. с англ. под ред. Сонина А. С. М.: Мир, 1977. 400 с.
10. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 384 с.
11. Куличихин В. Г., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 4, с. 256; Papkov S. P. Kulichikhin V. G., Kalmykova V. D., Malkin A. Ja. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 12, № 11, p. 1753.
12. Wissbrun K. F. J. Rheol., 1981, v. 25, № 6, p. 619.
13. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966. 128 с.
14. Flory P. G. In: 179th Amer. Chem. Soc., Nat. Meet Houston, 1980, p. 406.
15. Flory P. G. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
16. Straley J. P. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1973, v. 22, № 1–2, p. 333.
17. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1981; Phys. Letters, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
18. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Скорогодов С. С. В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 97.
19. Aharoni S. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 2, p. 281.
20. Adduci J., Chapoy L. L., Jonsson G., Kops J., Shinde B. M. Polymer Engng Sci., 1981, v. 21, № 11, p. 712.
21. Preston J. In: Ultra-High Modulus Polymers / Ed. Ciferri A., Ward I. M. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, ch. 5, p. 173.
22. Robinson C. Trans. Faraday Soc., 1956, v. 52, № 4, p. 571.
23. Kwolek S. L. Demande 2010 753.—Printed in Bull. Offic. Propri. Industr., 1970, № 15, p. 11c; Pat. 3 671 542 (USA), 1972.
24. Калмыкова В. Д., Кудрявцев Г. И., Папков С. П., Волохина А. В., Иовлева М. М., Милькова Л. П., Куличихин В. Г., Бандурян С. И. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 10, № 4, с. 707.
25. Morgan P. W. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1381; Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 131.
26. Матросович М. И., Кравченко В. Г., Костров Ю. А., Куличихин В. Г., Бразерман Л. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 357.
27. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
28. Miller W. G., Wu Ch. Ch., Wee E. L., Santee G. L., Rai J. N. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1, p. 37.
29. Salaris F., Valenti B., Costa G., Ciferri A. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 3073.
30. Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
31. Куличихина Т. А., Платонов В. А., Васильева Н. В., Коган Е. Г., Куличихин В. Г., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 964.
32. Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 233.
33. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 720.
34. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 252.
35. Цветков В. Н. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, гл. 14, 571 с.

36. Иовлева М. М., Ефимова С. Г., Прозорова Е. Г. В кн.: Теория формования химических волокон / Под ред. Кудрявцева Г. И., Папкова С. П. Мытищи: ВНИИВ, с. 25.
37. Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 869.
38. Berry G., Gotts P. M., Chu S.-G. Brit. Polymer J., 1981, v. 13, № 2, p. 47.
39. Baird D. G., Ballman R. L. J. Rheol., 1979, v. 23, № 4, p. 505.
40. Doi M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 2, p. 229 Ferroelectrics, 1980, v. 30, № 1-4, p. 247.
41. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Коган Е. Г., Волохина А. В. Хим. волокна, 1978, № 6, с. 26.
42. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976. 414 с.
43. Dreval' V. E., Malkin A. Ja., Botvinnik G. O. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 6, p. 1055.
44. Chu S.-G., Venkatraman S., Berry G. S., Einaga Y. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 939.
45. Pieranski P., Guyon E. Phys. Rev. A, 1974, v. 9, № 1, p. 404.
46. Gähwiler Ch. Phys. Letters A, 1971, v. 36, № 4, p. 311.
47. Baird D. C. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 9, p. 2701.
48. Onogi Y., White J. L., Fellers J. F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 4, p. 663.
49. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Платонов В. А., Малкин А. Я., Белоусова Т. А., Ханчин О. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1407; Коллоидн. ж., 1979, т. 16, № 1, с. 200.
50. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Белоусова Т. А., Поляков В. И., Шаблыгин М. В., Волохина А. В., Малкин А. Я., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2656.
51. Kulichikhin V. G., Kudrjavtsev G. I., Parkov S. P. Internat. J. Polymer Mater., 1982, v. 9, № 3-4, p. 239.
52. Платонов В. А., Литовченко Г. Д., Белоусова Т. А., Милькова Л. П., Шаблыгин М. В., Куличихин В. Г., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 221.
53. Aharoni S. M. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 275.
54. Папков С. П., Малкин А. Я., Куличихин В. Г., Гудим Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 4, с. 244.
55. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 590.
56. Платэ Н. А., Малкин А. Я., Шибаев В. П., Поолак Т. Х., Виноградов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 437.
57. Шибаев В. П., Куличихин В. Г., Костромин С. Г., Васильева Н. В., Браверман Л. П., Платэ Н. А. Докл. АН ССР, 1982, т. 263, № 1, с. 152.
58. Horn R. G., Kleman M. Ann. Phys., 1978, v. 3, № 2, p. 229.
59. Leslie F. M. In: Advances Liquid. Cryst./Ed. Brown G. H. N. Y.: Acad. Press, 1979, v. 4, p. 139.
60. Onogi S., Asada T. In: Rheology Plenum. N. Y., 1980, p. 127.
61. Wong C.-P., Berry G. C. Polymer, 1979, v. 20, № 2, p. 229.
62. Asada T., Huramatsu H., Watanabe R., Onogi S. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 867.
63. Shimamura K., White J. L., Fellers J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 2165.
64. Kiss G., Porter R. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1978, № 65, p. 193.
65. Wissbrun K. F. Brit. Polymer J., 1980, v. 12, № 4, p. 163.
66. di Marzio E. A. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, № 4, p. 658.
67. Frenkel' S. Ja. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1-2, p. 117; J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 49, p. 49.
68. Aoki H., White J. L., Fellers J. F. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 8, p. 2293.
69. Cogswell F. N. Brit. Polymer J., 1980, v. 12, № 4, p. 170.
70. Baird D. G., Ciferri A., Krigbaum W. R., Salaris F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 10, p. 1649.
71. Ciferri A., Valentini B. In: Ultra-High Modulus Polymers / Ed. Ciferri A., Ward I. M. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, ch. 7, p. 203.
72. Marrucci G., Sarti G. S. In: Ultra-High Modulus Polymers / Ed. Ciferri A., Ward I. M. L.: Appl. Sci. Publ., 1979, ch. 4.
73. Садыков И. С., Бельникович Н. Г., Бресткин Ю. В., Коган Е. Г., Щетинин А. М., Куличихин В. Г., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 9, с. 643.
74. Белинский Г. А., Брицицкий В. И., Кручинин Н. П., Аэророва Л. В., Куличихин В. Г. Хим. волокна, 1982, № 4, с. 25.
75. Hermans J. J. Colloid. Sci., 1962, v. 17, № 4, p. 638.
76. Iizuka E. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1974, v. 25, № 2, p. 287.
77. Aharoni S. M. Polymer, 1980, v. 21, № 12, p. 1413; Ferroelectrics, 1980, v. 30, № 1-4, p. 227.
78. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П., Королькова О. Н., Волохина А. В., Семенов О. Б. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 169.
79. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Лукашева Н. В., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2224.
80. Matheson R. R., Jr., Flory P. G. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
81. Kawai T. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, v. 1, № 1, p. 187.

82. *Matheson R. R. Jr.* *Macromolecules*, 1980, v. 13, № 3, p. 643.
 83. *Папков С. П., Кулихихин В. Г.* В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси: Изд-во АН ГрузССР, 1981, т. 11, с. 140.
 84. *Baird W. B., Silver F. M.* *J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, v. 23, № 3, p. 941.
 85. *Иовлева М. М., Платонов В. А., Окромчедидзе Н. П., Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Иванова Н. А., Бандураян С. И., Волохина А. В., Папков С. П.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 358.
 86. *Asada T., Hayashida S., Onogi S.* *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, 1980, v. 23, № 1, p. 145.
 87. *Black W. B.* In: *Flow-Induced Crystallization*. L: Gordon and Breach Sci. Publ., 1979, p. 245.
 88. *Baird D. G., Wilkes G. L.* *Polymer Preprints*, 1981, v. 22, № 2, p. 357.
 89. *Prasadaraao M., Pearce E. M., Han C. D.* *J. Appl. Polymer Sci.*, 1982, v. 27, № 4, p. 1343.
 90. *Панов Ю. Н., Болотникова Л. С., Билибин А. Ю., Евсеев А. К., Скорогодов С. С., Френкель С. Я.* В кн.: Тез. докл. I Всес. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 100.
 91. *Jackson W. J., Kunfuss H. F. J.* *Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1976, v. 14, № 11, p. 2043.
 92. *Rai J. H., Miller W. G.* *Macromolecules*, 1972, v. 5, № 1, p. 45; 1973, v. 6, № 2, p. 257.
 93. *Navard P., Haudin J.-M.* *Brit. Polymer J.*, 1980, v. 12, № 4, p. 174.
 94. *Porter R. S., Johnson J. F.* *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, № 10, p. 1826.
 95. *Kiss G., Porter R. S.* *Polymer Preprints*, 1977, v. 18, № 1, p. 185; *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1980, v. 18, № 2, p. 361.
 96. *Suto S., White J. L., Fellers J. F.* *Rheol. Acta*, 1982, v. 21, № 1, p. 62.
 97. *Okagawa A., Cox R. G., Mason S. G.* *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, v. 45, № 2, p. 303.
 98. *Baird D. G.* *J. Rheol.*, 1980, v. 24, № 4, p. 465.
 99. *Кулихихин В. Г., Кручинин Н. П., Белинский Г. А.* Хим. волокна, 1979, № 3, с. 28.
 100. *Wissbrun K. F., Griffin A. C. J.* *Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1982, v. 20, № 10, p. 1835.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
31.III.1983

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERIC SYSTEMS

Kulichikhin V. G., Malkin A. Ya., Papkov S. P.

Summary

Viscous, viscoelastic and rubbery properties of liquid-crystalline polymer solutions and melts are described. The basic feature specific for the rheological behaviour of liquid-crystalline polymeric systems is manifested as the dependence of the measured characteristics on the orientation of the sample in the working chamber of the device, the trait actually lacking for isotropic systems. This results in a sharp change of the rheological properties of the system in the course of its transition from the isotropic state to the liquid-crystalline one which is exhibited as maxima on concentration and temperature dependences of the viscosity. These changes are as well exposed in the negative difference of the normal stresses, the dependence of the measured parameters on prehistory, the lack of quantitative correlation between the results of dynamic and stationary shear experiments etc.