

УДК 541.64:539.2:532.77

## ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛБЕНЗАМИДА

Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П.,  
Рождественская Т. А., Коган Е. Г., Васильева Н. В.,  
Волохина А. В.

Исследовали зависимость вязкости изотропных и ЖК-растворов поли-*n*-фенилентерефталоилбензамида от напряжения сдвига, концентрации и температуры. Существенную роль в проявлении вязкопластического поведения играют межфазные явления в тех областях фазовой диаграммы, где наблюдаются термодинамически равновесные смеси изотропной и ЖК-фаз или ЖК- и кристаллической фаз. Высказано мнение о необходимости учета степени дисперсности системы и наличия неоднородностей в потоке для адекватного объяснения экспериментальных данных. На концентрационных зависимостях вязкости и энергии активации течения выделили различные участки, отвечающие разной структуре растворов.

Вязкостные свойства растворов жесткоцепных и полужесткоцепных полимеров, проявляющих в определенных условиях переход в ЖК-состояние, изучены главным образом в описательном плане. До сих пор основное внимание обращали на необычные для полимерных систем реологические эффекты и меньшее — на фундаментальные причины, их вызывающие. Среди отличительных особенностей ЖК-полимерных систем отмечают, во-первых, специфическую форму кривых течения и, во-вторых, немонотонность зависимостей вязкости  $\eta$  от концентрации раствора  $c$  и температуры  $T$ . Общее описание этих реологических эффектов можно найти в обзорах [1–4]. Что касается формы кривых течения, то большинство исследователей придерживается точки зрения о возможности выделения трех участков, соответствующих вязкопластическому течению с прилегающей областью снижения вязкости вследствие ориентационных процессов; квазиньютоновскому фрагментарному течению с малой зависимостью  $\eta$  от напряжения  $\tau$  или скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  и течению частично разрушенной ЖК-фазы. Наряду с этим существуют исследования (например, [5]), в которых ветвь роста вязкости с уменьшением  $\tau$  (в области малых  $\tau$ ) не обнаружена. Причины несоответствия результатов двух групп работ до сих пор не выяснены.

Известно, что на концентрационных и температурных зависимостях вязкости имеются максимумы в области перехода в ЖК-состояние для случая квазиньютоновской вязкости, между тем как детали этих зависимостей для величин вязкости, измеренных при различных значениях  $\tau$ , как до перехода, так и после него остаются неизвестными. Еще более неопределены наши знания об активационных характеристиках течения таких растворов в области изотропных и анизотропных составов. Установлено, что энергия активации течения  $E$  для ЖК-растворов ниже, однако таким образом происходит переход от течения с одним механизмом перемещения в потоке кинетических элементов к течению с иным механизмом и каковы количественные соотношения между температурными коэффициентами вязкости для конкретных растворов — неясно.

Цель данной работы — детальное исследование вязкостных свойств растворов поли-*n*-фенилентерефталоилбензамида (ПФТБА), содержащего 10% мол. бензамидных звеньев в 99,5%-ной  $H_2SO_4$ . Характеристическая

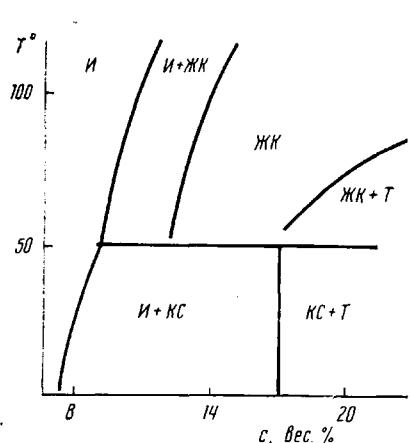


Рис. 1

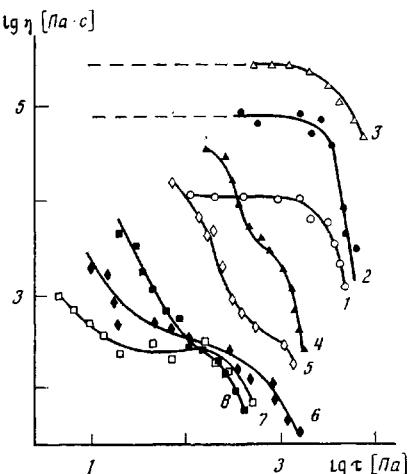


Рис. 2

Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы ПФТБА

Рис. 2. Кривые течения растворов ПФТБА концентрации 7 (1), 9 (2), 10 (3), 11 (4), 13 (5), 19 (6), 21 (7) и 22 вес. % (8) при  $80^\circ$

вязкость сополимера составляла 6,7 дL/g; ММ, рассчитанная по уравнению Марка — Хаувинка для поли-*n*-фенилентерефталамида [6], оказалась равной  $3,14 \cdot 10^4$ .

Для измерения вязкости растворов различных концентраций использовали три прибора: вискозиметр Гепплера для области низких вязкостей, реовискозиметр «Реотест-2» с рабочим узлом цилиндр — цилиндр для средних вязкостей и реогонометр ПИРСП-1М для высоких вязкостей. Интервал напряжений сдвига, реализуемый на всех приборах, составлял 5–10<sup>4</sup> Па, область температур  $-60$  —  $+100^\circ$ . Растворы имели концентрации 0,01–22,0 вес. % с шагом 0,5–2,0% в области высоких концентраций и 0,05–0,1% в области низких.

Параллельно для оценки фазового состава растворов были проведены поляризационно-оптические исследования с помощью микроскопа МИН-8 с нагревательным столиком. В результате был получен участок диаграммы состояния растворов ПФТБА в  $H_2SO_4$ , схематически показанный на рис. 1. В общем случае форма фазовой диаграммы аналогична той, которая обсуждалась ранее для подобных систем [7, 8]. Она описывает равновесия между изотропными (И), ЖК-раствором, кристаллосольватом (КС) и твердой фазой (Т) пока еще невыясненной природы (не исключено, что это также кристаллосольват, но с иным соотношением полимер — растворитель).

На рис. 2 и 3 приведены кривые течения ряда растворов ПФТБА разных концентраций при  $80^\circ$  (область низких с не показана). Для изотропных растворов регистрируется обычная форма кривых течения: участок наибольшей ньютоновской вязкости и структурная ветвь. Как и в случае растворов гибкоцепных полимеров, вязкость с увеличением концентрации возрастает.

Катастрофическое изменение реологических свойств происходит при  $c \sim 10\%$ . Во-первых, снижаются абсолютные значения вязкости, во-вторых, это снижение происходит по-разному для различных областей напряжения сдвига, что приводит к повышению крутизны зависимостей  $\eta(\tau)$ . Так, уже для 11–13%-ных растворов отмечается резкое падение вязкости с повышением  $\tau$  и наличие небольшого плеча в области  $\lg \tau = 2,6$ –3,0. При дальнейшем увеличении  $c$  это пологое плечо распространяется на все более широкую область напряжений, так что кривые течения все более и более приближаются к ньютоновскому случаю. Такая эволюция формы кривых течения продолжается до  $c \sim 19\%$ . Для раствора с концентрацией полимера 22% снова наблюдается рост вязкости в области низких  $\tau$  и крутизна кривой течения в целом. Необычно реологическое поведение системы в области  $c \sim 20$ –21%, где вязкость снижается (особенно хорошо это видно из трехмерного изображения зависимости  $\eta$ — $c$ — $\tau$ ).

При этих же концентрациях обнаружена область скоростей сдвига  $\Delta \dot{\gamma}^*$  с переходными процессами, не описанными ранее в литературе для ЖК-

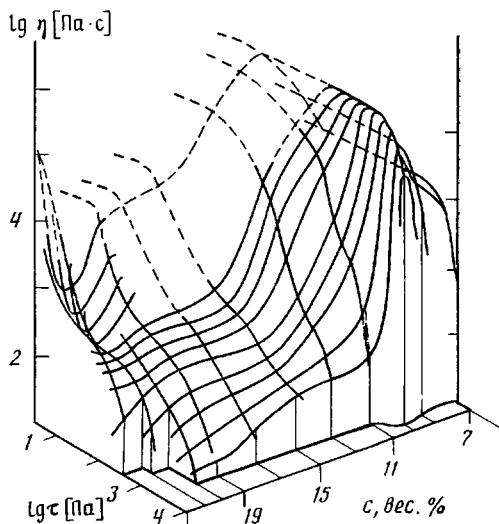


Рис. 3. Диаграмма  $\lg \eta - c - \lg \tau$  для исследованных растворов

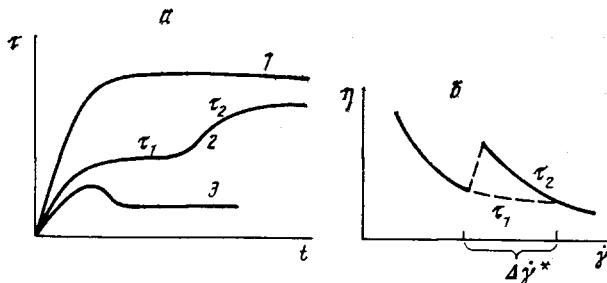


Рис. 4. Развитие напряжений во времени для различных  $\dot{\gamma}$  (а) и схематическая кривая течения, содержащая область  $\Delta\dot{\gamma}^*$  (б): 1 —  $\dot{\gamma} > \Delta\dot{\gamma}^*$ , 2 —  $\dot{\gamma} = \Delta\dot{\gamma}^*$ , 3 —  $\dot{\gamma} < \Delta\dot{\gamma}^*$

растворов. Схематически развитие напряжения во времени показано на рис. 4, а. При  $\dot{\gamma} < \Delta\dot{\gamma}^*$  регистрируется обычная для полимерных систем кривая  $\tau(t)$ . При высоких  $\dot{\gamma}$  исчезает максимум, связанный с пределом прочности структуры, возможно, в результате деформационного воздействия при более низких скоростях. В области же  $\Delta\dot{\gamma}^*$  обнаруживается двустадийное развитие касательных напряжений в процессе нагружения образца, причем выход на второй стационарный режим  $\tau_2$  происходит в течение длительного времени и может быть незамечен в стандартных условиях эксперимента. Кривые течения, построенные по  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , условно показаны на рис. 4, б.

Для интерпретации этих данных обратимся к фазовой диаграмме системы ПФТБА —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1). При  $80^\circ$  ЖК-фаза появляется при  $c \sim 10-11\%$ . Полностью изотропная фаза исчезает при  $c \sim 14\%$ , а при  $c \sim 22\%$  в системе возможно появление твердой фазы (КС). Таким образом, наиболее сильные отличия от ньютоновской формы кривых течения регистрируются в двухфазных областях И+ЖК и ЖК+Т, тогда как накопление ЖК-фазы в интервале  $c \sim 11-20\%$  сопровождается «выполнением» кривых течения. В этой связи весьма вероятно, что наличие фазовой гетерогенности усиливает эффект вязкопластического поведения.

Необычную форму кривых течения в определенной области  $c$  и  $\dot{\gamma}$ , по-видимому, также можно связать с неконтролируемой степенью дисперсности структуры жидкого кристалла в потоке. Указание на такое поведение ЖК-расплавов полиэфиров содержится в работе [9] и тоже трактуется с позиций различной гетерогенности, другими словами, степени дефектности. Однако учитывая то обстоятельство, что эффект этот локализован в узкой области  $c$  и  $\dot{\gamma}$ , а гетерогенность потока — величина, пока не под-

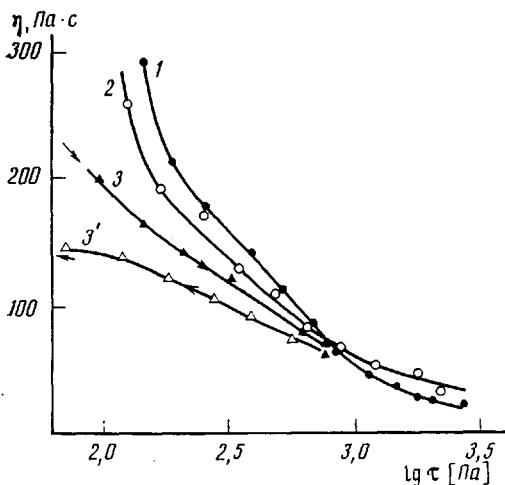


Рис. 5. Кривые течения растворов ПФТБА после пребывания в рабочем узле вискозиметра «Реотест» в течение 1 (1); 5,5 (2) и 7,5 ч (3, 3'); 3 и 3'' — тиксотропные эффекты

дающаяся измерению, оставим его как факт без более подробного обсуждения и вернемся к проблеме предела текучести.

Существует несколько альтернативных мнений о природе вязкопластичности в жидкких кристаллах. Не обсуждая их сейчас подробно, выскажем одну точку зрения, вытекающую из полученных экспериментальных данных. Если исходить из аналогии с поведением кристаллических тел, в которых причиной существования предела текучести считают напряженное состояние дислокаций [10], то можно предположить, что в нематиках процессы движения будут заторможены на дисклинациях. Следует иметь в виду, что в полимерных жидкких кристаллах кроме точечных и линейных вследствие больших времен релаксации можно ожидать и длительного существования поверхностных дисклинаций, которые в общем случае термодинамически неустойчивы [11].

Таким образом, для приведения системы в состояние однородного стационарного течения необходимо преодолеть прочность ЖК-матрицы наиболее высокую на дисклинации. Ситуация здесь уже отлична от кристалла, поскольку с дислокацией соседствует упругое тело, а с дисклинацией — жидкость. С переходом через предел прочности части кристаллического тела скользят по плоскости, образованной на месте дислокации, тогда как дисклинация накладывает ограничения на протяженность однородной зоны вязкого течения, не являясь «слабым местом» в последующем. Достаточно частое повторение слов «однородное течение» продиктовано желанием не исключить возможности ньютоновского течения ЖК-систем при очень низких напряжениях (показано штрихом на рис. 3). Поскольку обычно регистрируется не величина предела текучести, а только ветвь нарастания вязкости с уменьшением напряжения, можно предположить ситуацию, когда времена воздействия будут настолько высоки (скорости деформации малы), что их можно сопоставить с временами механической релаксации дисклинаций. В этих условиях система сможет течь, причем неоднородности будут сохраняться и перемещаться в медленном потоке. При более высоких скоростях дисклинации уже играют роль «квазишвивок», структурирующих раствор. Процесс ориентационного исчезновения дисклинаций, по-видимому, является пороговым, что объясняет резкое снижение вязкости при переходе к квазиньютоновскому течению (см. плюто на рис. 3). Фазовая гетерогенность усиливает эти эффекты вследствие межфазовых явлений, которые в рамках предлагаемой концепции представляются ограничениями более высокого порядка.

Высказанная точка зрения близка к гипотезам, выдвигаемым в работах [3, 12] и связывающим вязкопластическое поведение с текстурной неоднородностью препарата. Дополнительным подтверждением сказанному мо-

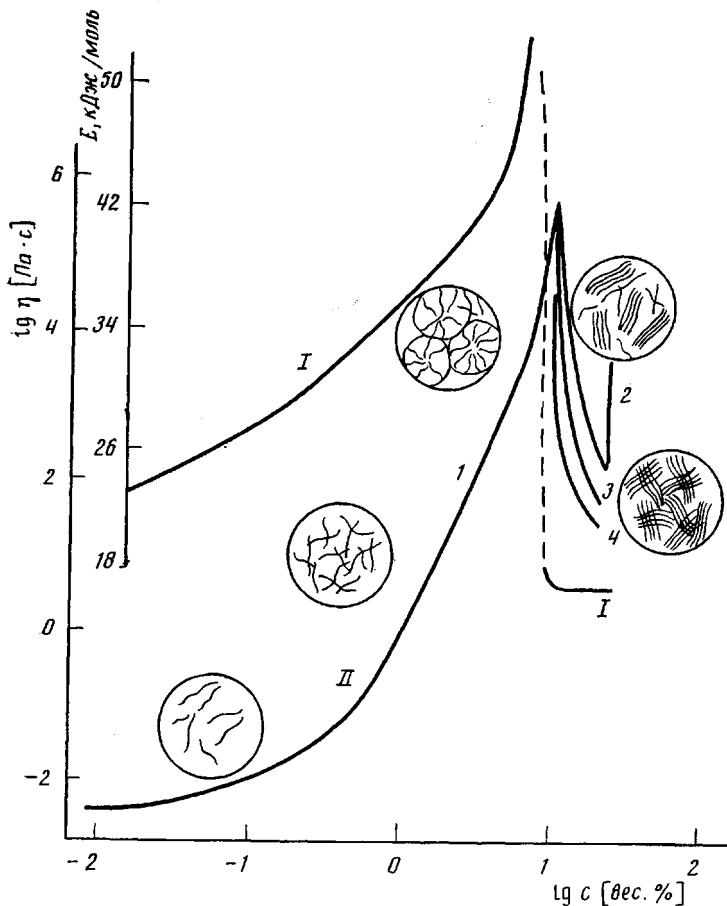


Рис. 6. Концентрационная зависимость энергии активации течения (I) и вязкости растворов ПФТБА (II) в области ньютоновского течения (I) и при напряжениях 100 (2), 500 (3) и 3000 Па (4). Схематически показано строение растворов

ожет быть простой эксперимент, состоящий в последовательном снятии кривых течения в процессе длительного пребывания ЖК-раствора ПФТБА в рабочем узле ротационного вискозиметра (рис. 5). Видно, что со временем кривые течения становятся положе, по-видимому, вследствие постепенной релаксации ориентации и исчезновения части дисклиниаций. Существенную роль в текстурной неоднородности могут играть пристенные эффекты [13], поэтому в описании вязкопластичности ЖК-систем фигурирует выражение, связывающее толщину пристенного слоя с величиной предела текучести [2, 4, 12].

Возможно, что гипотеза об определяющем влиянии гетерофазности на интенсивность пластического течения объясняет существующие противоречия в этой области. Однако для однозначного вывода необходимы строгие количественные определения пределов текучести (если они существуют) для различных ЖК-систем с различными текстурами.

Рассмотрим теперь концентрационную зависимость вязкости (рис. 6). Для области изотропных растворов сопоставляли наибольшие ньютоныкие вязкости, тогда как при  $c > c^*$  зависимости  $\eta(c)$  строили при  $\lg \tau = 2,0, 2,7$  и  $3,2$ . В области низких концентраций величина  $\beta$  в уравнении  $\eta \sim c^\beta$  равна единице, однако при  $c < 0,03\%$  заметными становятся полиэлектролитные эффекты, искажающие линейность зависимости  $\lg \eta (\lg c)$  в этой области концентраций. При концентрациях  $0,2-0,7\%$  происходит переход от показателя степени  $\beta$ , равного единице, к величине 4,22. Обычно такой переход связывают с формированием в растворе непрерывной сетки межмолекулярных контактов. В принципе значение показателя степени в этой

области с несколькою ниже, чем для растворов гибкоцепных полимеров ( $\beta=5-6$ ), что уже отмечали в работе [14] и теоретически предсказывали в работе [15]. В то же время при  $c>6,5\%$  для растворов ПФТБА наблюдается более сильная зависимость  $\eta(c)$  с показателем степени  $\sim 6,0$ . Характерно, что в литературе уже встречалась близкая цифра (6,8), но для всей области изотропных концентрированных растворов [16].

На наш взгляд, теперь удалось полностью осветить концентрационную зависимость вязкости изотропных растворов жесткоцепных ароматических полиамидов в серной кислоте. Отличительными особенностями этой зависимости являются низкие концентрации, отвечающие появлению межмолекулярных контактов ( $\sim 0,2\%$ ); умеренная крутизна зависимости  $\lg \eta (\lg c)$  для полуразбавленных растворов и высокое значение показателя степени  $\beta$  в предпереходной области.

Учитывая эти особенности, можно схематически представить морфологию раствора так, как это показано на рис. 6. Необычной представляется третья область ( $\eta \sim c^6$ ), где чрезвычайно развиты предпереходные явления. Можно предположить, что флюктуационные образования с более высокой  $c$  в этой области состоят из макромолекул со случайной ориентацией больших осей. Превращение их в ЖК-образования (а существуют сведения [17] о том, что следы таких структур могут появляться при  $c < c^*$ ) может происходить с реализацией в мелких каплях сферолитной структуры с предельной разориентацией макромолекул. В этих условиях вероятно проявление повышенной структурированности растворов, отражающейся на высоких значениях  $\beta$ .

Как уже указывалось, механизм течения существенно изменяется при  $c > c^*$ , где определяющими становятся эффекты анизотропии вязкости [18] и межфазных взаимодействий, что отражается на форме зависимостей  $\eta(\tau)$ , которые становятся резкими в области малых  $\tau$ , причем по-разному для разных  $c$  (см. выше). Это приводит к отличиям в виде кривых  $\eta(c)$  в этой области для разных напряжений сдвига. При напряжениях, соответствующих области вязкопластичности, вязкость может не иметь максимума при  $c^*$ , а наоборот, резко повышается при  $c > c^*$ , свидетельствуя об образовании нетекучей системы, как это отмечалось для растворов производных целлюлозы [19]. Работая в пределах квазиньютоновского течения, можно отметить, что если при низких  $\tau$  зависимость  $\eta(c)$  практически степенная (с отрицательным показателем, конечно), то по мере повышения  $\tau$  она становится близкой к экспоненциальной. Область очень высоких напряжений сдвига для ЖК-растворов не была исследована, хотя ход первичных зависимостей  $\eta(\tau)$  не исключает возможности их пересечения, так что и в этой области  $\eta$  может возрастать с увеличением  $c$ . Схематически строение раствора при  $c > c^*$  также показано на рис. 6, включая и дисперсию ЖК – КС.

На рис. 6 приведена зависимость энергии активации течения от концентрации растворов во всей области состава. Для этой зависимости также характерно увеличение крутизны в предпереходной области и резкое падение  $E$  при  $c > c^*$ . При переходе из изотропного в ЖК-состояние значение  $E$  снижается в 3 раза в интервале концентраций, прилегающем к  $c^*$  и равном  $\sim 1\%$ . Для ЖК-растворов энергия активации не зависит от концентрации, что может свидетельствовать о сохранении на участке квазиньютоновского течения примерно одинаковой кинетической единицы течения, что характерно для систем с непрерывной ЖК-фазой [20].

Авторы благодарят А. Р. Хохлова за интерес к работе и ее обсуждение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бэрд Д. Г. // Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 253.
2. Wissbrun K. F. // J. Rheol. 1981. V. 25. № 6. P. 619.
3. Asada T., Onogi S. // Polymer Eng ng Rev. 1983. V. 3. № 2–4. P. 323.
4. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
5. Baird D. G. // J. Appl. Polymer Sci. 1978. V. 22. № 9. P. 2701.
6. Arpin M., Strazielle C. // Polymer, 1977, v. 18, № 6, p. 591.

7. Иоелева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 333.
8. 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.
9. Cogswell F. N. // Recent Advances Liquid Cryst. Polymer. Proc. Europ. Sci. Found. Lingby, 1983. Р. 165.
10. Динс Т. Д. // Реология. Теория и приложения/Под ред. Ф. Эйриха. М., 1962. С. 159.
11. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., 1977. С. 148.
12. Horn R. G., Kleman M. // Ann. Phys. 1978. V. 3. Р. 229.
13. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Волохина А. В., Малкин А. Н., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2656.
14. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Коган Е. Г., Волохина А. В. // Хим. волокна. 1978. № 6. С. 26.
15. Doi M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 2. Р. 229; Ferroelectrics. 1980. V. 30. № 1-4. Р. 247.
16. Baird D. G., Ballman R. L. // J. Rheol. 1979. V. 23. № 4. Р. 505.
17. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., 1977. С. 163.
18. Куличихин В. Г. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 273 с.
19. Куличихин В. Г., Петрова Л. В., Коган Е. Г., Диброва А. К. // Хим. волокна. 1985. № 2. С. 42.
20. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Волохина А. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 590.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
17.VI.1986

## VISCOSITY PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLY-*p*-PHENYLENETEREPHTHALOYL BENZAMIDE SOLUTIONS

Kulichikhin V. G., Platonov V. A., Braverman L. P.,  
Rozhdestvenskaya T. A., Kogan Ye. G., Vasil'eva N. V., Volokhina A. V.

### Summary

The dependence of viscosity of isotropic and LC solutions of poly-*p*-phenyleneterephthaloyl benzamide on shear stress, concentration and temperature has been studied. The interphase phenomena in the regions of phase diagram corresponding to thermodynamically equilibrium mixtures of isotropic and LC or LC and crystalline phases are essential for manifestation of viscoplastic behaviour. The degree of dispersity of a system and existence of flow heterogeneities should be taken into account for adequate explanation of experimental data. Different parts of concentrational dependences of viscosity and flow activation energy are shown to correspond to different structure of solutions.