

УДК 541.64:532.77

**НЕЛИНЕЙНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
РАСТВОРОВ И ПАСТ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
пара-СТРУКТУРЫ**

Кулиничин В. Г., Браверман Л. П., Ханин З. А., Волохина А. В.

Сопоставлены результаты измерения вязкоупругих свойств ЖК-растворов и паст ароматических ПА *пара*-структур в динамическом и статическом режимах сдвигового деформирования. Амплитуда деформации существенно влияет на сходимость данных, полученных разными методами. Обсуждена роль ориентационных процессов для ЖК-растворов и трехмерного структурирования для паст в особенностях реологического поведения и корреляции их динамических и статических вязкоупругих характеристик.

Исследование вязкоупругих свойств полимерных ЖК-систем является сложной экспериментальной задачей. Сложность проистекает, прежде всего, из неопределенности изменения молекулярной ориентации в динамических экспериментах без применения ориентирующих полей или создания охарактеризованных граничных условий. Можно предположить априори, что при начальной гомеотропной ориентации (при использовании рабочего узла конус — плоскость длинные оси макромолекул или мезогенных фрагментов расположены перпендикулярно плоскости) синусоидальное изменение деформации при знакопеременном вращательном движении конуса должно приводить в каждом цикле к переводу текстуры из гомеотропной в близкую к планарной. Этот эффект зависит от амплитуды деформации γ_0 и круговой частоты ω .

При начальной планарной гомогенной текстуре глубина перехода к новому направлению ориентации макромолекул также должна зависеть от γ_0 и ω . При этом в пристенном слое будет сохраняться исходная молекулярная ориентация, способствующая проявлению в экспериментах так называемой ориентационной упругости. И, наконец, в традиционном случае динамических экспериментов на полимерных объектах при использовании одних и тех же узлов, изготовленных из одинакового материала, при постоянной временной и сдвиговой предыстории можно ожидать существование неоднородных текстур примерно одинаковой степени дисперсности по ориентациям и размерам доменов. Поэтому такие эксперименты, будучи неоднозначными в плане отнесения динамических характеристик к определенной ориентации (подобно коэффициентам вязкости Мисовича [1]), тем не менее полезны для первоначального экспериментального тестирования ЖК-систем и проверки высказанных выше предложений.

Одним из объектов исследования в настоящей работе был 20%-ный раствор поли-*n*-фенилентерефталоилбензамида (ПФТБА), содержащего 10% бензамидовых звеньев, с удельной вязкостью в 99,3%-ной $H_2SO_4 \sim 10$. Ранее [2] для системы ПФТБА — H_2SO_4 был определен участок диаграммы состояния, согласно которому 20%-ный раствор при температуре $T < 68^\circ$ представляет собой кристаллосольват (твердый по агрегатному состоянию) и ЖК в интервале 68—150°. Появление изотропной фазы происходит при столь высоких температурах, при которых существенна термоокислительная деструкция ПФТБА в среде H_2SO_4 .

Другим объектом являлся закристаллизованный в результате длительного хранения 9,5%-ный ЖК-раствор поли-*n*-бензамида (ПБА) в ДМАА с 3% LiCl. Удельная вязкость этого полимера в 95% H_2SO_4 составляет 1,56, что соответствует $M \sim 2 \cdot 10^3$. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что данная система является

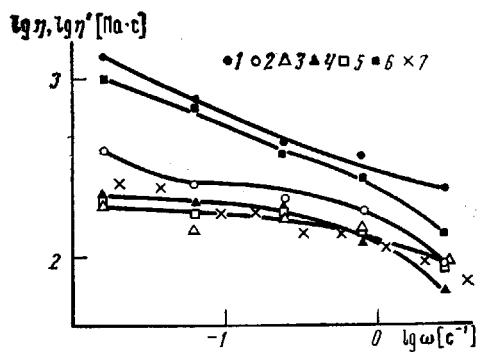


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от частоты (1–6) и эффективной вязкости от скорости деформации (7) для 20%-ного раствора ПФТБА при 75°. Амплитуды деформации $\gamma_0 \cdot 10 = 0,857$ (1); 2,02 (2); 3,26 (3); 4,36 (4); 5,42 (5) и 7,85 (6)

Рис. 2. Зависимости модулей упругости (1), потерь (2), динамической вязкости при $lg \omega = -1,2$ (3) и 0,4 (4), а также тангенса угла механических потерь (5) от амплитуды деформации для 20%-ного раствора ПФТБА при 75°

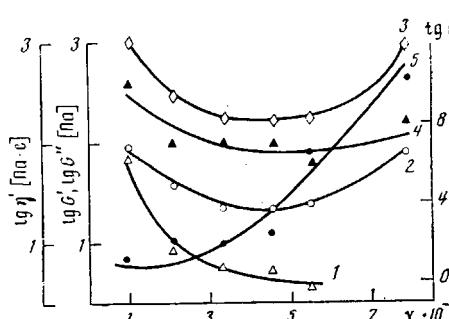


Рис. 2

пастообразной по внешнему виду, а морфологически – дисперсией кристаллитов в ЖК-матрице. Использование этого объекта было обусловлено необходимостью сопоставления реологических свойств твердообразных систем на основе ПФТБА и ПБА, которые ранее не исследовались.

Динамические механические характеристики (комплексный модуль упругости G^* , его действительную G' и мнимую составляющую G'' , динамическую вязкость $\eta' = G''/\omega$, тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$) определяли с помощью реогониометра ПИРСП-1М и вибробореометра ВР-72 в режиме вынужденных гармонических колебаний при 45–75° (для систем на основе ПФТБА) и 25° (для пасты ПБА – ДМАА) в диапазонах частот $2,5 \cdot 10^{-2}$ – 10^2 Гц и амплитуд деформации 0,01–0,78.

Одновременно с динамическими характеристиками определяли эффективную вязкость $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ (τ – напряжение, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига) в режиме непрерывного сдвигового течения с использованием указанных выше приборов, а также вискозиметра «Ротовиско» (фирма «Хааке»).

Для изотропных полимеров существует область частот и амплитуд деформации, в пределах которой упругий и диссипативный отклики не зависят от γ_0 и ω . Речь идет о линейной области вязкоупругости, отвечающей состоянию неразрушенной полимерной структуры (в статических экспериментах в этой области вязкость не зависит от $\dot{\gamma}$). Для неориентированных ЖК-систем, судя по экспериментам в непрерывном режиме деформирования, линейной области не удается зарегистрировать вообще, хотя обнаруживается участок скоростей и напряжений сдвига, на котором вязкость изменяется незначительно (так называемый участок квазиньютоновского течения) [3–5]. В динамических экспериментах также существует такой участок, но его местоположение по шкале частот зависит от амплитуды деформации. Относящиеся к этому вопросу данные для системы ПФТБА – H_2SO_4 приведены на рис. 1 и 2.

На зависимостях $\eta'(\omega)$ квазилинейный участок регистрируется лишь в определенном интервале амплитуд, а компоненты динамического модуля демонстрируют разную зависимость от γ_0 . Так, если G' резко снижается с повышением γ_0 , то G'' и, соответственно, η' постоянны лишь в интервале $\gamma_0 = 0,3$ – $0,5$. Дальнейшее увеличение γ_0 вызывает рост диссипативных потерь, более резкий для малых частот деформации.

Можно полагать, что действительно увеличение амплитуды деформации до определенного предела способствует достижению максимально возможной в данных условиях молекулярной ориентации, вследствие чего, начиная с некоторой амплитуды, реологические характеристики перестают от нее зависеть. Это подтверждается и совпадением зависимостей $\eta'(\omega)$ и $\eta(\dot{\gamma})$ в области амплитуд 0,3–0,5 (зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ изображена на рис. 1 крестиками).

Снижение упругости анизотропного раствора по мере увеличения

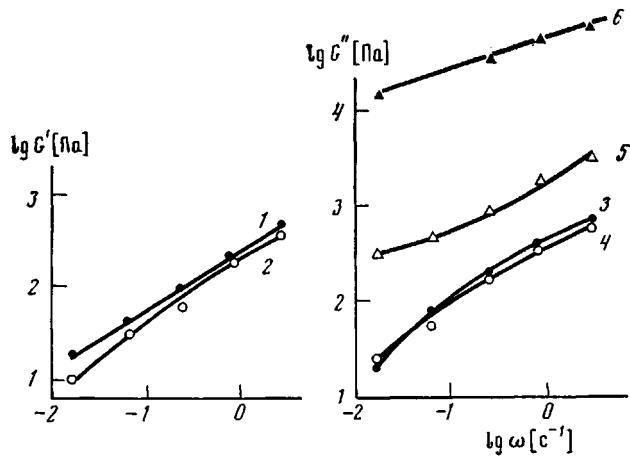


Рис. 3. Частотные зависимости модулей упругости (1, 2) и потерь (3–6) при 75 (1, 3), 65 (2, 4), 55 (5) и 45° (6)

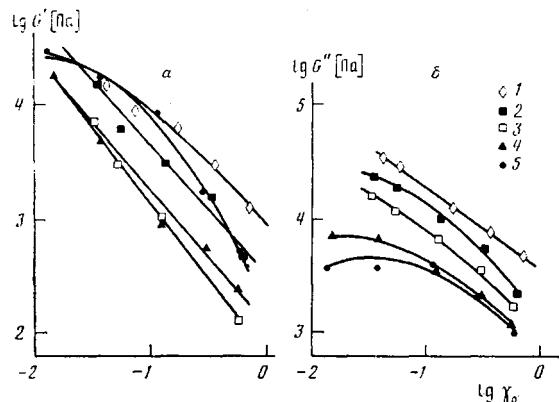


Рис. 4. Зависимости модулей упругости (а) и потерь (б) от амплитуды деформации для пасты ПВА при 25°. Здесь и на рис. 5 частота 0,016 (1); 0,1 (2); 0,63 (3); 25 (4); 16 (5)

амплитуды отражает в основном уменьшение роли ориентационной упругости — в результате достижения в рабочей части зазора относительно однородной ориентации. В этих условиях практически отсутствуют деформации продольного и поперечного изгибов и остается только деформация кручения ЖК-матрицы [6]. Однако вследствие ориентационных процессов уменьшается плотность и сетки дисклинаций, во многом определяющей вязкостные и упругие свойства системы [2]. Факт резкого увеличения пластичности подтверждается быстрым ростом $\operatorname{tg} \delta$ с повышением γ_0 (рис. 2). Несколько неясна причина последующего повышения G'' и η при $\gamma_0 > 0,5$. Возможно, она состоит во вторичном разрушении ЖК-матрицы при больших амплитудах с образованием новых дефектов (плоскостей скольжения, дисклинаций и т. п.). В пользу такого предположения свидетельствуют данные об искашении формы синусоиды напряжений при высоких амплитудах.

При переходе из ЖК-состояния в область существования кристаллосольвата (этому соответствует снижение температуры) вязкоупругие характеристики изменяются необычно. Это можно видеть из рис. 3, где приведены частотные зависимости модулей при различных температурах. С понижением T резко возрастает G'' , тогда как G' при $T < 60^\circ$ вообще не определяется. Полученные данные указывают на пластическую природу образующейся фазы кристаллосольвата. Такое поведение характерно для низкомолекулярных паст, но для кристаллосольвата, выделяющегося из ЖК-раствора ароматического ПА, обнаружено впервые.

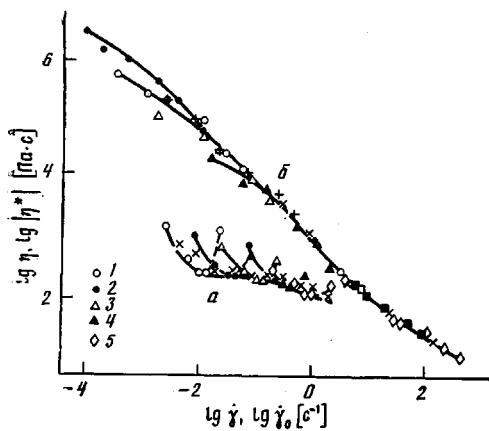


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости динамической вязкости от аргумента $\lg(\gamma_0\omega)$ для растворов ПФТБА (a) при $\lg\omega = -1,5$ (1), -1 (2), $-0,5$ (3), 0 (4), $0,4$ (5) и пасты ПБА (б)

Рис. 6. Схематическая кривая течения ЖК-раствора. Пояснения в тексте

Пасты ПБА также являются скорее пластическими, нежели упругими. Об этом свидетельствуют и более высокие абсолютные величины модуля потерь, и более резкое снижение модуля упругости по мере увеличения амплитуды (рис. 4). По этим характеристикам анализируемые пасты похожи на ЖК-растворы, описанные выше (рис. 2).

Интересную информацию о природе паст на основе кристаллических фаз ароматических полиамидов можно почерпнуть из зависимостей вязкостных свойств от амплитуды скорости деформации, т. е. произведения $\gamma_0\omega$. Для изотропных полимерных систем в ряде случаев удавалось получать [7] приведенные зависимости комплексной η^* вязкости от аргумента $\gamma_0\omega$, так как состояния полимерной системы в условиях $\gamma_0\omega=\text{const}$ эквивалентны. Другими словами, изменение структуры, достигаемое при малых частотах и больших амплитудах, соответствует таковому при больших частотах и малых амплитудах деформации. Полученные зависимости для ЖК-растворов ПФТБА и студней ПБА приведены на рис. 5, a и б.

Для растворов ПФТБА в области квазиньютоновского течения наблюдается выход на единую зависимость комплексной динамической вязкости от произведения $\gamma_0\omega$. Начальные и конечные участки выпадают из общей зависимости вследствие тех процессов, о которых говорилось ранее. Таким образом, ЖК-системам присуща «ориентационная эквивалентность» или «соответственность ориентационных состояний». Единая квазилинейная ветвь близка к кривой течения данного раствора (нанесенной на графике крестиками). Это подтверждает гипотезу о тесной связи формы зависимости вязкости от скорости или напряжения сдвига с ориентационными эффектами. Количественного совпадения между зависимостями $|\eta^*|(\gamma_0\omega)$ и $\eta(\dot{\gamma})$ удается достичь только при выполнении неравенства $\omega \neq \dot{\gamma}$, что наблюдалось для ЖК-полимеров и в других случаях [8].

Студни ПБА также не подчиняются правилу относительно существования корреляции динамических и стационарных характеристик при условии сравнения $\dot{\gamma}=\omega$, так как даже при минимальных амплитудах скорости деформации для вязкостей справедливо неравенство $|\eta^*| > \eta$. Тем не менее, причины такого поведения могут отличаться от свойственных истинно ЖК-растворам, но быть близкими к присущим кристаллосольватам. Исследованные пасты проявляют одновременно свойства и дисперсных систем, и полимерных растворов. Если для дисперсных систем типичны зависимости, приведенные на рис. 4 (ярко выраженная нелинейность, особенно для упругих характеристик, свидетельствующая о наличии истинного предела текучести), для растворов характерно существование огибающей функции $|\eta^*|(\gamma_0\omega)$, которая совпадает с зависимостью $\eta(\dot{\gamma})$ при ее некотором сдвиге относительно оси амплитуд скорости дефор-

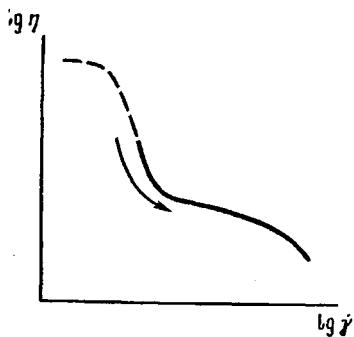


Рис. 6

мации (рис. 5, б). Следовательно, для этих студней, как и для изотропных растворов полимеров [7], кривая течения является предельной кривой режимов циклического деформирования с различными амплитудами. Ориентационные эффекты для студней практически не выражены, поэтому в отличие от растворов ПФТБА эти зависимости не содержат участков роста $|\eta^*|$.

Таким образом, реологические характеристики ЖК-растворов ароматических ПА *пара*-структуры в режиме циклического сдвигового деформирования существенно зависят от амплитуды деформации. В предыдущей работе [2] большую роль в проявлении нелинейности вязкостных свойств ЖК-растворов отвели наличию динамической текстуры, характеризуемой сеткой дисклиниаций. Кривая течения такой текстуры схематически показана на рис. 6 (штриховой линией обозначена гипотетическая ветвь). По мере увеличения однородности ориентации (исчезновения дисклиниаций) мы переходим (по стрелке) к более пологому участку и, в конце концов, на квазилинейную ветвь. Аналогичная ситуация имеет место и при повышении амплитуды деформации в динамических экспериментах. В этой связи для ЖК-растворов можно считать динамический и статический режимы качественно совпадающими, хотя количественного совпадения достичь не удалось. Развитие работ в этом направлении должно неизбежно включать прямой экспериментальный контроль молекулярной ориентации в каждом цикле деформации.

Что касается паст, их характерной особенностью является проявление эффектов, присущих наполненным системам и полимерам. Наиболее интересно и важно для них превалирование пластичности при практическом исчезновении упругости. По этому показателю они отличаются от полимерных студней [9], но приближаются к пастам на основе низкомолекулярных сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miesowich M. // Nature. 1946. V. 158. № 4001. P. 27.
2. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П., Рождественская Т. А., Ко-
ган Е. Г., Васильева Н. В., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29.
№ 12. С. 2537.
3. Папков С. П., Куличихин В. Г. // Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.,
1977. 240 с.
4. Куличихин В. Г. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полиме-
ров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. С. 144.
5. Onogi S., Asada T. // Rheology. V. 1./Ed. by Astarita G., Marrucci G., Nicolais L.
N. Y., 1980. P. 127.
6. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. М., 1977. 400 с.
7. Исаев А. И. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1970. 160 с.
8. Suto S., White J. L. // Rheol. Acta. 1982. V. 21. № 1. P. 62.
9. Малкин А. Я., Браверман Л. П., Плотникова Е. П., Куличихин В. Г. // Высокомо-
лек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2596.

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

Поступила в редакцию
21.I.1987

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

NONLINEAR VISCOELASTICITY OF LIQUID CRYSTALLINE SOLUTIONS AND PASTES OF AROMATIC POLYAMIDES OF *para*-STRUCTURE

Kulichikhin V. G., Braverman L. P., Khanin Z. A., Volokhina A. V.

Summary

The results of measuring of viscoelastic properties of LC solutions and pastes of aromatic polyamides of *para*-structure in dynamic and static regimes of shear strain are compared. The strain amplitude affects essentially the repeatability of data obtained by different methods. The role of orientational processes for LC solutions and three-dimensional structurization for LC pastes in features of rheological behaviour and correlation of their dynamic and static viscoelastic characteristics is discussed.