

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗА – ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА –
ХЛОРИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Мясоедова В. В.

В последнее время возрастает интерес к изучению реологических свойств лиотропных жидкокристаллических систем на основе целлюлозы в связи с возможностями широкого практического использования пленок и волокон с улучшенными физико-механическими и уникальными оптическими свойствами [1–3]. Взаимосвязь фазовых переходов и реологических характеристик наиболее глубоко рассмотрена на примерах растворов оксипропилцеллюззы [4, 5]. Данные по сопоставительному исследованию реологических свойств и фазовых диаграмм неводных растворов сложных эфиров целлюлозы с ЖК-порядком крайне ограничены [6].

Цель работы — установление основных закономерностей влияния природы и состава смешанных растворителей трифтторуксусная кислота — хлорированные углеводороды (метиленхлорид, хлороформ, дихлорэтан), концентрации ТАЦ в неводных растворах, сдвиговой деформации и температуры на вязкостные свойства растворов и установление взаимосвязи между особенностями проявлений жидкокристаллического порядка в состоянии покоя и при течении.

В качестве образца использовали частично омыленный ТАЦ со степенью замещения 2,9 и степенью полимеризации 600–700. ТАЦ осушали под вакуумом в течении 6 ч при 333 К до постоянного веса. Растворители — трифтторуксусную кислоту, метиленхлорид, хлороформ, дихлорэтан тщательно очищали перегонкой и обезвоживали в соответствии с методикой [7]. Смешанные растворители и растворы готовили весовым способом. ТАЦ предварительно подвергали набуханию, а затем при терmostатировании выдерживали до наступления равновесия 3–30 сут.

Вязкость неводных растворов ТАЦ в смесях трифтторуксусной кислоты с хлорированными углеводородами различного состава измеряли при помощи ротационного вискозиметра «Реотест-2.1» с рабочими узлами «цилиндр — цилиндр» в диапазоне напряжений сдвига τ от 1,6 до $3 \cdot 10^3$ Па в области 278–308 К.

Ранее [8] было показано, что концентрация полимера, состав неводных растворителей, температура и сдвиговая деформация существенно влияют на вязкость растворов ТАЦ в смесях CF_3COOH с хлорированными углеводородами. В зависимости от указанных параметров вязкость варьируется в широких пределах. При этом наблюдается разнообразие форм кривых течения. Для кривых течения анизотропных растворов ТАЦ в смесях CF_3COOH с хлорированными углеводородами характерно отсутствие участка ньютоновской вязкости. При определенных условиях на кривой течения возникает структурная ветвь, связанная, по-видимому, с текстурной неоднородностью, и вогнутая форма кривых течения [9].

Концентрационные зависимости растворов ТАЦ в смесях CF_3COOH с CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ различного состава имеют экстремальный характер. При содержании хлорированного углеводорода $<0,7$ мол. доли вязкость растворов ТАЦ в смесях с кислотой и в CF_3COOH растет с повышением концентрации полимера, проходит через максимум (в области критических концентраций), резко снижается при дальнейшем увеличении концентрации полимера и затем вновь увеличивается [10], что является характерным для лиотропных и термотропных ЖК-полимеров [11].

Состав растворителя влияет на проявление реологических особенностей, присущих системам с ЖК-порядком. При повышенном содержании хлорированного углеводорода в смеси ($>0,7$ мол. доли) форма кривых течения и характер концентрационной зависимости вязкости приобретают вид, типичный для изотропных систем.

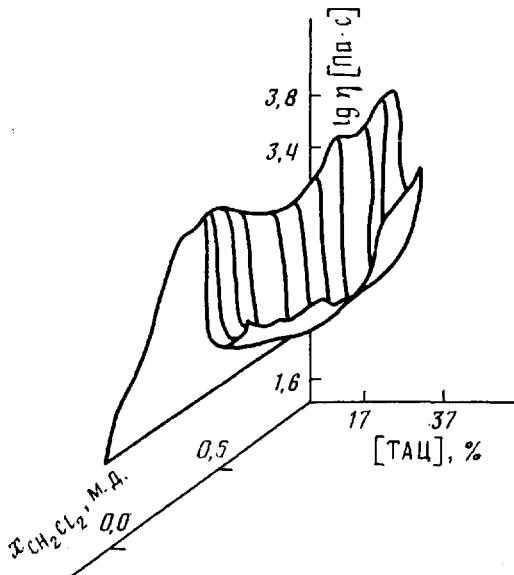


Рис. 1. Геометрическая поверхность вязкости систем ТАЦ – CF_3COOH – CH_2Cl_2 в условиях деформации сдвига ($\gamma = 1.5 \text{ с}^{-1}$) при 298 К

Рис. 2. Ортогональная проекция поверхности вязкости системы ТАЦ – CF_3COOH – CH_2Cl_2 на плоскость треугольника составов при 298 К ($\gamma = 1.5 \text{ с}^{-1}$). Цифры у кривых соответствуют значению $\lg \eta$

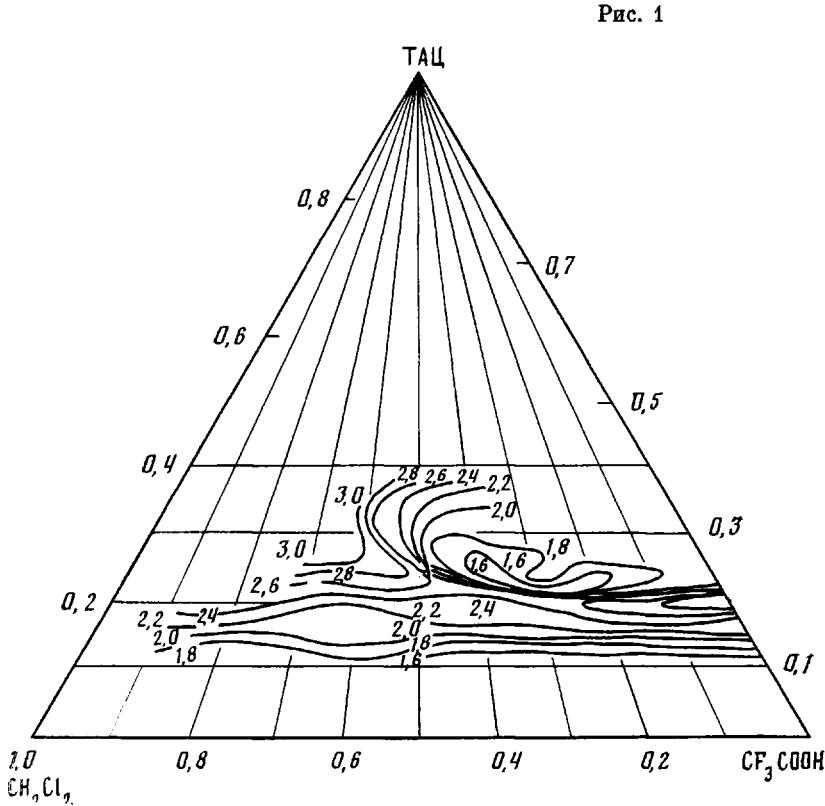


Рис. 2

Температурная зависимость вязкости растворов ТАЦ в CF_3COOH и ее смесях с хлорированными углеводородами также имеет максимум [10]. На положение максимума на температурной зависимости вязкости влияет как концентрация полимера в растворе, так и скорость сдвига. Очевиден факт, что увеличение сдвиговой деформации смещает область реологических проявлений фазового перехода в область повышенных температур.

При введении в трифтторуксусную кислоту добавок метиленхлорида удается изменять положение экстремума на температурной зависимости вязкости, что позволяет рассматривать состав смешанного растворителя как дополнительный фактор, влияющий на реализацию ЖК-состояния.

Реологическое поведение растворов ТАЦ в смесях CF_3COOH с хлорированными углеводородами во всем диапазоне составов можно охарактеризовать геометрическими поверхностями вязкости. В качестве примера на рис. 1 представлены данные для системы ТАЦ — $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ в прямоугольных координатах $\lg \eta - x_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} - [\text{ТАЦ}]$. Поверхность имеет выпуклую форму с отрицательной складкой.

Особый интерес представляет рассмотрение ортогональной проекции сечений поверхности вязкости на плоскость треугольника составов неводного раствора ТАЦ в смешанном растворителе (рис. 2). Имеющиеся на топологической поверхности вязкости хребтовые области проявляются на ортогональной проекции в увеличении густоты изолиний вязкости. Увеличение деформации сдвига и температуры влияют на сужение области составов смешанного растворителя, в которой происходит образование анизотропной фазы.

При сопоставительном анализе фазовых диаграмм систем ТАЦ — CF_3COOH — хлорированные углеводороды (в состоянии покоя) [10] и ортогональной проекции сечений поверхности вязкости на плоскость треугольника составов (соответствующей условиям течения при сдвиговой деформации) можно отметить их хорошую корреляцию.

Таким образом, обнаружены специфические особенности реологического поведения лиотропных ЖК-систем ТАЦ — трифтторуксусная кислота — хлорированные углеводороды: экстремальный характер концентрационной и температурной зависимостей вязкости. Реологические характеристики представлены в виде геометрической поверхности вязкости и ортогональной проекции ее сечений на плоскость треугольника составов системы. Проведен сопоставительный анализ фазовых диаграмм (в состоянии покоя) и ортогональных проекций сечений поверхности вязкости (в условиях деформации сдвига) на плоскость треугольника составов и отмечена их корреляция. Для изученной системы установлена взаимосвязь проявлений ЖК-порядка в состоянии покоя и при течении в условиях деформации сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куличихин В. Г., Голова Л. К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Бресткин Ю. В., Волкова Л. А., Кученко Л. И., Мельцер Ю. А., Шепелевский А. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 32.
3. Patel D. L., Gilbert R. D. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 18. Р. 1231.
4. Папков С. П., Белоусов Ю. Я., Куличихин В. Г. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 8.
5. Asada T., Onogi S. // Polymer Engng Rev. 1983. V. 3. № 2—4. Р. 323.
6. Алексеева О. В., Мясоедова В. В., Крестов Г. А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2441.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976.
8. Мясоедова В. В., Белов С. Ю., Крестов Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1149.
9. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Браверман Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2537.
10. Крестов Г. А., Мясоедова В. В., Алексеева О. В., Белов С. Ю. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 174.
11. Куличихин В. Г. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 273 с.

Институт химии неводных растворов
АН СССР

Поступила в редакцию
9.XII.1987