

УДК 541.64 : 532.72 : 539.2

© 1990 г. В. Г. Куличихин, М. Х. Мирджанов, О. В. Васильева,  
М. П. Забугина, Е. К. Борисенкова, И. В. Екаева

## ВЯЗКОСТНЫЕ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТРОПНЫХ И ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДЕ

На примере водных растворов оксипропилцеллюлозы продемонстрировали специфику реологических свойств лиотропных ЖК-систем, а именно: существование максимумов на концентрационных зависимостях вязкости, упругой деформации, нормальных напряжений и динамического модуля. Обычно это происходит при концентрации появления ЖК-фазы, хотя для упругой деформации максимум сдвинут в область более высоких концентраций. С накоплением ЖК-фазы усиливается нелинейность механического поведения растворов. Корреляция между статическими и динамическими характеристиками при этом ухудшается. Для полностью ЖК-растворов первая разность нормальных напряжений становится отрицательной.

Растворы ряда производных целлюлозы, начиная с определенной концентрации  $c$ , образуют ЖК-фазу, которой присущи ориентационные эффекты при течении уже с небольшими скоростями и напряжениями сдвига. Данные эффекты приводят к комплексу необычных реологических свойств растворов, играющих важную роль как с точки зрения понимания фундаментальных проблем физики полимеров, так и с позиций рациональной организации процесса их переработки. В этой связи особенно важны растворы простых и сложных эфиров целлюлозы. С одной стороны, их доступность позволяет решать вопросы, связанные с ЖК-упорядочением, широкому кругу исследователей. С другой стороны, практическая значимость целлюлозных материалов (волокон и пленок) заставляет одновременно иметь в виду и создание оптимальной молекулярной ориентации в условиях технологического процесса.

Оксипропилцеллюлоза (ОПЦ) является наиболее популярным производным целлюлозы, демонстрирующим как термотропный, так и лиотропный мезоморфизм. Более того, впервые ЖК-состояние в целлюлозных системах было зарегистрировано в водных растворах ОПЦ [1]. В дальнейшем подробно изучались вязкостные свойства ЖК-растворов ОПЦ с помощью ротационной [2] и капиллярной реометрии [3]. Кривые течения растворов ОПЦ содержат характерную для специально неориентированных жидкокристаллов ветвь роста вязкости по мере снижения напряжения [3, 4]. В переходных режимах обнаружено двухступенчатое развитие напряжений [4]. При росте концентрации и температуры вязкость изменяется немонотонно: в области появления ЖК-фазы наблюдается максимум вязкости, тогда как при дальнейшем повышении концентрации (снижении температуры) вязкость может принимать минимальные значения [2, 5].

Поскольку концентрация появления ЖК-фазы достаточно высока ( $>30$  вес. %), анизотропные растворы имеют высокие абсолютные значения вязкости. В этих условиях оптические критерии появления ЖК-фазы не всегда однозначны (накладывается влияние фотоупругости при приготовлении препарата). Реологические свойства могут существенно дополнить комплекс данных о том или ином переходе и выявить его природу.

Характеристики высокоэластичности растворов ОПЦ, находящихся в

вязкотекучем (в релаксационном смысле) и в ЖК (фазовом)-состоянии, также существенно специфичны. Как правило, такие параметры, как разбухание экструдата, входовые потери давления, первая разность нормальных напряжений  $N_1$ , изменяются по концентрационным и температурным шкалам таким же образом, как вязкость, т. е. с максимумом и минимумом [5]. Эта информация подводит к формулированию механизма вязкоупругого поведения ЖК-систем. Однако количественных данных о вязкостных и упругих характеристиках лиотропных ЖК-систем на основе производных целлюлозы (они, как правило, имеют холестерическую структуру) явно недостаточно. В связи с этим основная цель настоящей работы — изучение комплекса реологических свойств водных растворов ОПЦ с использованием различной экспериментальной техники. Ставилась задача получения как можно более широкой информации о реологических свойствах одних и тех же растворов на аппаратуре, различающейся принципом действия и геометрией течения. Одновременно решался вопрос о корреляции некоторых фундаментальных реологических характеристик, до сих пор нерешенный для ЖК-полимерных систем.

В качестве объекта исследования использовали ОПЦ марки «Клюгель J» (фирма «Геркулес») с  $M=1,3 \cdot 10^5$  и степенью замещения ~3. Водные растворы с концентрацией 25, 30, 36, 45, 50 и 55 вес.-% готовили вручную в течение 1-2 недель при комнатной температуре. Полученные растворы анализировали с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Стабильное ДЛП, не связанное с фотоупругостью, развивается в растворах, начиная с 45%-ной концентрации, поэтому критическая концентрация появления ЖК-фазы лежит между 36 и 45 вес.-%. Концентрацию, соответствующую полному исчезновению изотропной фазы, из-за очень высокой вязкости растворов оптическим методом установить не удалось.

Динамические механические характеристики растворов измеряли с помощью вибореометра ВР-74 [7] с рабочим узлом цилиндр — цилиндр, дополненным устройством для предотвращения испарения воды (растворителя). Измерения проводили в диапазоне частот  $10^{-2}$ —20 Гц при амплитуде деформации 0,1—2,6%.

Касательные  $\tau$  и нормальные  $N_1$  напряжения, развивающиеся в процессе устанавливающегося течения, определяли на реометре «Инстрон-3250» с рабочим узлом конус — плоскость (угол при вершине конуса 174°) в интервале скоростей сдвига  $\dot{\gamma} = 5 \cdot 10^{-3}$ —2 с<sup>-1</sup>.

Высокоэластические деформации  $\gamma_e$ , накапливающиеся в процессе сдвигового течения, оценивали по упругому отскоку на эластометре ЭМ-2. Прибор имеет рабочий узел конус — плоскость, работает в режиме  $\tau=\text{const}$ . После выхода на устанавливющееся течение снимается нагрузка и регистрируется угол поворота, освобожденный таким образом плоскости, который является мерой упругой энергии, запасенной в материале при течении. При возврате плоскости в исходное положение раствор подвергался деформированию в обратном направлении и после некоторого отдыха проводили последующий опыт. Одновременно оценивали величину вязкости. Все измерения проводили при комнатной температуре при продолжительности отдыха между замерами 15 мин.

Зависимости упругой деформации от напряжения сдвига представляют собой монотонно возрастающие кривые, идущие практически параллельно друг другу для растворов разных концентраций. Это дает возможность сопоставления  $\gamma_e$  в условиях  $\tau=\text{const}$ .

На рис. 1 приведена зависимость  $\gamma_e(c)$  при  $\lg \tau=2$ . Видно, что в области изотропных составов упругая деформация растет по мере роста концентрации, что, как обычно, отражает увеличение плотности системы межмолекулярных контактов. Однако при концентрации >45% упругая деформация начинает снижаться с повышением концентрации. Это уже необычно и, по-видимому, связано с уменьшением густоты физической сетки, если пользоваться терминологией, принятой в реологии изотропных полимеров.

Таким образом, макроупругость ЖК-систем существенно ниже, чем изотропных растворов, но жидкие кристаллы обладают специфической ориентационной упругостью, обусловленной сопротивлением существующей молекулярной ориентации к деформациям различного рода [8]. Изотропные полимеры ориентационной упругостью не обладают. Однако задача определения анизотропных модулей упругости анизотропных растворов выходит за рамки настоящей работы.

Влияние временной предыстории на реологические свойства анизотропных растворов ОПЦ прослеживается в динамических экспериментах.

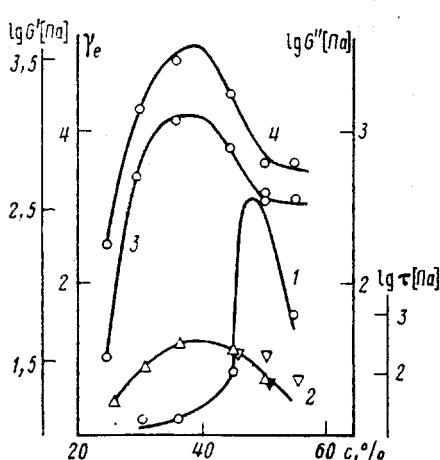


Рис. 1

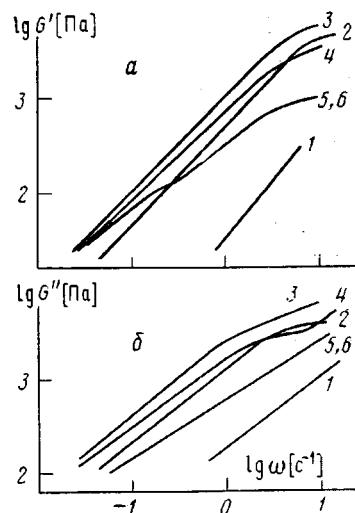


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости упругой деформации (1),  $\lg \tau$  при  $\dot{\gamma}=0,1 \text{ с}^{-1}$  (2), модулей упругости  $G'$  (3) и потерь  $G''$  при  $\omega=1 \text{ с}^{-1}$  (4). Различные точки на графике  $\lg \tau(c)$  отвечают данным, полученным на разных приборах

Рис. 2. Частотные зависимости модуля упругости (а) и потерь (б) для растворов ОПЦ с  $c=25$  (1), 30 (2), 36 (3), 45 (4), 50 (5) и 55 вес. % (6)

Для таких растворов со временем динамические модули спадают, причем основные изменения происходят за первые 24 ч. В дальнейшем (до 6 сут выдержки в рабочем узле) значения модуля остаются неизменными. По-видимому, за это время происходит релаксация внутренних напряжений и реализация равновесной в данных условиях текстуры с исчезновением части дисклиниаций, благодаря чему и упругая, и диссипативная реакции ЖК-системы несколько уменьшаются. Обычно уменьшение значений динамических модулей не превышает 0,1–0,2 порядка. При сопоставлении частотных зависимостей модулей для растворов разных концентраций обычно использовали величины, полученные после выдержки растворов в течение 1 сут. Относящиеся к этому экспериментальные данные приведены на рис. 2. Характерными особенностями зависимостей модулей от частоты являются немонотонность изменения положения криевых с повышением концентрации, снижение наклона зависимостей  $\lg G(\lg \omega)$  при переходе в ЖК-состояние (это особенно заметно для модуля упругости); тенденция к проявлению еще одного плато для ЖК-растворов на зависимостях  $\lg G'(\lg \omega)$  в низкочастотной области и отсутствие максимумов на зависимостях  $\lg G''(\lg \omega)$  при переходе к высокочастотному участку.

Зависимости модулей упругости и потерь от концентрации растворов (при  $\omega=1 \text{ Гц}$ ) представлены на рис. 1. Для изотропных растворов модули возрастают с концентрацией, однако при  $c>45\%$  начинают снижаться, выходя на примерно постоянные значения при  $c\geqslant 50\%$ . Несомненно, эти особенности концентрационных зависимостей модулей связаны с перестройкой структуры системы в процессе образования ЖК-фазы. При повышении частоты сглаживания зависимости  $\lg G(c)$  становятся более пологими. Темп роста модуля упругости с увеличением концентрации выше, чем модуля потерь; в результате этого тангенс угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  до концентрации 35% снижается (рис. 3). Эволюция кривых  $\operatorname{tg} \delta(c)$  при более высоких концентрациях зависит от выбранной для сопоставления частоты. Так, при  $\lg \omega=-1$  для  $c>45\%$   $\operatorname{tg} \delta$  падает еще круче, чем для изотропных растворов; при  $\lg \omega=0$   $\operatorname{tg} \delta$  остается постоянным в диапазоне концентраций 35–55%; при  $\lg \omega=0,8$  на зависимости  $\operatorname{tg} \delta(c)$  появляется слабо выраженный минимум в области 35–45%. При концентрациях  $>55\%$  частотная зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  исчезает.

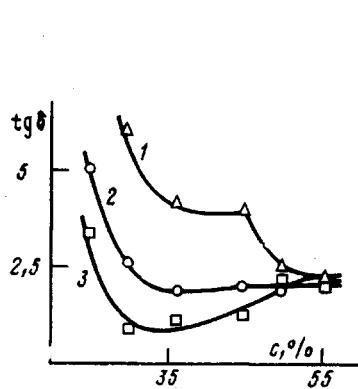


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь от концентрации раствора ОПЦ при  $\lg \omega = -1$  (1), 0 (2) и 0,8 (3)

Рис. 4. Кривые течения растворов ОПЦ с  $c=25$  (1), 30 (2), 36 (3), 45 (4) и 50 вес.% (5)

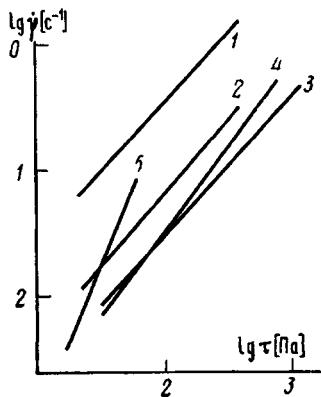


Рис. 4

Можно предположить, что в ЖК-растворах существуют различные единицы течения [9] и в зависимости от концентрации и частоты воздействия может быть выявлена реакция тех или иных единиц. По этой причине в двухфазной области при низких частотах превалирует упругая составляющая комплексного модуля, отражающая, по-видимому, движение крупных образований (доменов), тогда как при больших частотах может быть выше темп роста с концентрацией диссипативной составляющей, связанной с молекулярной подвижностью. Наконец, в области полностью ЖК-растворов приходим к однотипным для всех концентраций единицам течения, не разрушающимся при частотных воздействиях. С этих позиций можно считать, что вторая критическая концентрация для растворов ОПЦ составляет  $\sim 55\%$ . Выше данной концентрации в системе не остается изотропной фазы. Однако не исключено существование более крупных единиц течения и в полностью ЖК-растворах. Указанием на это является наличие плеча на кривых  $\lg G'(\lg \omega)$  в диапазоне  $\lg \omega$  от  $-0,5$  до  $-1$  (рис. 2). По аналогии с изотропными системами, для которых наличие такого плеча связывают с релаксационной подвижностью макромолекул на масштабах, больших, чем участок цепи между зацеплениями  $M_e$  [10], в случае ЖК-растворов он может отражать наличие больших доменов. Возможно, именно этим объясняется сдвиг максимума по упругой деформации в сторону более высоких концентраций, чем для других реологических характеристик.

Невыясненным до последнего времени для ЖК-систем является вопрос о природе высокочастотного плато, поэтому здесь целесообразно остаться в рамках накопления надежных экспериментальных фактов. А они таковы. Интенсивное снижение тангенса угла наклона раньше (на  $0,4-0,5$  порядка по частоте) начинается для модуля потерь. И при более низких частотах показатели степени в степенных зависимостях  $G' \sim \omega^\alpha$  и  $G'' \sim \omega^\beta$  ниже, чем для традиционных полимерных систем. Так,  $\alpha$  для растворов концентраций  $25-36\%$  составляет  $1,2-1,3$ , снижается до  $0,95$  для  $c=45\%$  и достигает  $0,65$  для  $c=50$  и  $55\%$ . Значение  $\beta$ , близкое к  $0,8-0,9$  для изотропных растворов, равно  $0,75$  для  $45\%$  и  $0,65$  для  $50-55\%$  концентраций. Эти значения существенно отличаются от теоретических (для изотропных полимеров):  $\alpha=2$  и  $\beta=1$  [11]. Причины этого, по-видимому, кроются в доменном течении ЖК-систем.

Как уже говорилось, в области высокочастотного плато (по модулю упругости) для растворов ОПЦ не регистрируется максимум  $\lg G''$ , хотя и для изотропных, и для двухфазных систем происходит заметное снижение наклона зависимостей  $\lg G''(\lg \omega)$ . Поскольку максимум функции  $\lg G''(\lg \omega)$  особенно отчетлив для монодисперсных полимеров [11], мож-

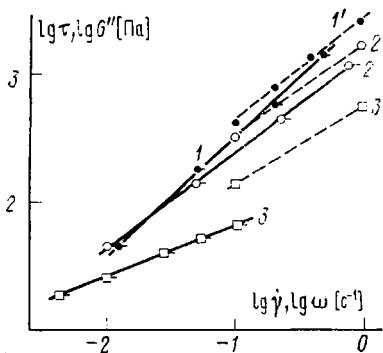


Рис. 5

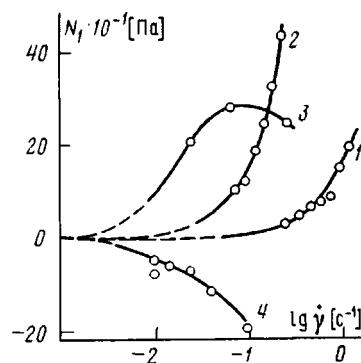


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости касательных напряжений от скорости сдвига (1-3) и модуля потерь от частоты (1'-3') для растворов ОПЦ с  $c=36$  (1, 1'),  $45$  (2, 2') и  $50$  вес.-% (3, 3')

Рис. 6. Зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига для растворов ОПЦ с  $c=25$  (1),  $36$  (2),  $45$  (3) и  $50$  вес.-% (4)

по связать его отсутствие для ЖК-систем с наличием различных кинетических единиц течения.

Совершенно необычно ведут себя полностью ЖК-растворы, для которых зависимость  $\lg G''(\lg \omega)$  практически линейна во всем диапазоне частот. Вероятно, вынужденный переход в высокоэластическое состояние имеет место только для изотропной части растворов, в то время как для полностью ЖК-систем, проявляющих доменное течение, такой переход либо не происходит вовсе, либо имеет иную природу.

Дальнейшее обсуждение реологических свойств ЖК-растворов ОПЦ поведем на основе экспериментальных данных, полученных в режиме стационарного сдвига. На рис. 4 представлены участки кривых течения растворов разных концентраций. Изотропные растворы ведут себя как ньютоновские жидкости, тогда как для анизотропных существенна аномалия вязкости. Местоположение кривых в зависимости от концентрации изменяется так же, как и в случае частотной зависимости модуля потерь. Концентрационная зависимость величин  $\lg \tau$  (при  $\lg \dot{\gamma}=-1$ ), отражающих сдвиговую вязкость, показана на рис. 1. Налицо кривая с максимумом в области 36–45% и последующей слабой зависимостью  $\lg \tau$  от  $c$ . Таким образом, снижение внутреннего трения в системах, перешедших в ЖК-состояние, регистрируется и на характеристиках стационарного непрерывного потока.

На рис. 5 сопоставлены кривые течения и зависимости  $\lg G''(\lg \omega)$  ( $\omega=\dot{\gamma}$ ) для 36, 45 и 50%-ных растворов. Если для изотропных (36%) растворов корреляция касательного напряжения и модуля потерь достаточно хороша, то для ЖК-систем динамические характеристики оказываются всегда выше статических, причем это различие возрастает с повышением концентрации. Превышение динамическими характеристиками статических отмечали и для других ЖК-систем [9] и связывали [12] с различными уровнями ориентации, достигаемыми в тех и других экспериментах. Это объяснение представляется правдоподобным, ибо в каждом цикле динамического эксперимента невозможно достигнуть ориентационной ситуации, реализуемой в стационарном сдвиговом потоке.

Зависимости первой разности  $N_1$  от  $\dot{\gamma}$  для растворов 25, 36, 45 и 50%-ных концентраций приведены на рис. 6. Для изотропных систем значения  $N_1$  увеличиваются с повышением скорости и концентрации, оставаясь всегда  $>0$ . Иное положение складывается для ЖК-растворов. Если в области смеси изотропной и анизотропной фаз ( $c=45\%$ ) зависимость  $N_1$  от  $\lg \dot{\gamma}$  при больших скоростях меняет знак, то для полностью ЖК-растворов (50%) нормальные напряжения принимают отрицательные значения и возрастают по модулю с повышением скорости. Столь необычные законо-

мерности изменения  $N_1$  с концентрацией не дают возможности проверить применимость фундаментальных соотношений между вязкоупругими характеристиками для ЖК-систем. Однако по первому впечатлению соответствующая корреляция действительна только для изотропных растворов ОПЦ. Что же касается анизотропных растворов, то можно говорить лишь о качественном совпадении характера изменения таких параметров вязкоупругости, как касательные и нормальные напряжения, модули упругости и потеря и высокозластические деформации. Все эти характеристики проходят через максимум по шкале концентраций, т. е. возрастают с концентрацией в области изотропных растворов и снижаются в области ЖК-систем. Количественной корреляции не наблюдается, о чем, в частности, свидетельствует то, что для 50%-ного раствора ОПЦ  $N_1 < 0$ .

Необычность и непривычность основных результатов исследования реологических свойств изотропных и ЖК-растворов ОПЦ требуют проведения опытов с системами с заданной и строго контролируемой ориентацией. Это позволило бы оценить анизотропные коэффициенты вязкости и константы упругости, проверить применимость существующих теорий к списанию экспериментальных данных и составить общую картину реологического поведения ЖК-полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Werbowyj R., Gray D. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. Letters. 1976. V. 34. № 4. P. 97.
2. Suto S., Obara K., Nishtani S., Karasawa M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1986. V. 24. № 8. P. 1849.
3. Suto S., Ohshiro M., Ito R., Karasawa M. // Polymer. 1987. V. 28. № 1. P. 23.
4. Asada T., Hayashida S., Onogi S. // Repts Progr. Polymer Phys. Japan. 1980. V. 23. P. 145.
5. Suto S., Karasawa M. // Proc. Intern. Symp. Fiber Sci. and Technol. Hacone, 1985. P. 280.
6. Куличихин В. Г., Петрова Л. В., Ханчик О. А., Диброва А. К., Коган Е. Г. // Хим. волокна. 1985. № 2. С. 42.
7. Бризецкий В. И., Яновский Ю. Г., Мустафаев Д. А. Тез. Всесоюз. семинара «Инструментальные методы реологии». М., 1972.
8. Де Женн П. Физика жидких кристаллов/Пер. с англ. под ред. Сонина А. С. М., 1977. 400 с.
9. Куличихин В. Г., Малкин А. Я., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
10. Волков В. С. // Международная конференция по каучуку и резине: Препринт А67. М., 1984.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 с.
12. Куличихин В. Г., Браверман Л. П., Ханин З. В., Волохина А. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1386.

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

Поступила в редакцию  
09.11.88

V. G. Kuliehikhin, M. Kh. Mirdzhanov, O. V. Vasil'eva,  
M. P. Zabugina, Ye. K. Borisenkova, I. V. Yekaeva

#### VISCOUS AND RUBBER-LIKE PROPERTIES OF ISOTROPIC AND LIQUIDCRYSTALLINE SOLUTIONS OF OXYPROPYLCELLULOSE IN WATER

#### Summary

Specifics of rheological properties of lyotropic LC systems i. e. existence of maxima on concentrational dependences of viscosity, elastic strain, normal stresses and dynamic modulus has been demonstrated for aqueous solutions of oxypropylcellulose. Usually these peculiarities are observed for concentrations corresponding to appearance of the LC phase, although for the elastic strain the maximum is displaced into the higher concentrations region. Accumulation of the LC phase is accompanied with increase of nonlinearity of the mechanical behaviour. The correlation between static and dynamic characteristics is decreased. For completely LC solutions the first difference of normal stresses becomes negative.