

УДК 541.64:539.199

## ДИНАМИКА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 1994 г. В. С. Волков, В. Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.03.94 г.

Приведен обзор результатов теории динамических явлений в жидкокристаллических полимерах. Рассмотрены эффекты, связанные с анизотропными релаксационными процессами, протекающими в этих "кристаллических" жидкостях. Предсказания теории сопоставлены с основными экспериментальными результатами в этой области. Обсуждены перспективы дальнейших исследований реологии ЖК-полимеров.

В последнее время большое внимание уделяют изучению реологии ЖК-полимеров. Анизотропия структуры и свойств, реализующаяся в мезофазном состоянии полимеров, является наиболее существенной особенностью, которая выделяет их из ряда других полимерных жидкостей.

Современный прогресс науки о ЖК-полимерах достигнут благодаря усилиям ученых многих направлений. В работах [1 - 8] развиты фундаментальные представления о молекулярной структуре изотропных и анизотропных полимеров и их растворов. Это позволило поставить задачу построения теорий механических свойств на основе определенных взглядов на строение полимеров.

Макромолекулярная инженерия полимерных жидких кристаллов осуществляется введением в состав макромолекул жестких мезогенных групп для обеспечения требуемой жесткости [9]. В случае их введения в основную цепь достигается возможность существенной ориентации линейных ЖК-полимеров в текучем состоянии. Ориентационная анизотропия расплава приводит к возможности получения из жидкого состояния без дополнительных вытяжек высокориентированных, а следовательно, высокопрочных материалов, таких как волокна, пластики, композиты.

В этой связи большое значение приобретает исследование реологических (неравновесных) свойств ЖК-растворов и расплавов. Исторически первые реологические исследования были выполнены на лиотропных полимерных жидких кристаллах, т.е. анизотропных растворов природных полимеров и их синтетических аналогов, таких как синтетические полипептиды, нуклеиновые кислоты, производные целлюлозы, а также линейные вирусы [10, 11]. В данных системах жесткость молекулярных конструкций создается в результате вторичного структурирования (образование спиралей, стабилизованных Н-связями).

В конце 60-х годов началось исследование растворов ароматических полиамидов, таких как по-

ли-*n*-фенилентерефталамид. Из-за густой сетки водородных связей такие полимеры не могут плавиться без разложения. Переход к ароматическим полизифирам позволил получить семейство плавких полимеров, образующих анизотропные расплавы. Современный этап характеризуется изучением реологических свойств именно таких ЖК-расплавов полимеров [3].

Жидокристаллические полимерные системы, частично или полностью состоящие из длинных жестких макромолекул, обладают рядом свойств, которые не могут быть описаны в рамках простого реологического закона Ньютона. Возникает необходимость создания теории жидкостей с ярко выраженным анизотропными свойствами, главными представителями которых являются растворы и расплавы ЖК-полимеров. В отличие от обычных ньютоновских жидкостей они при течении проявляют анизотропные вязкоупругие свойства, характеризуемые широким набором времен релаксации. При теоретическом исследовании полимерных систем обычно используют два подхода: феноменологический и структурный. Первый исходит из основных идей механики и феноменологической термодинамики необратимых процессов, при некоторых предположениях относительно свойств рассматриваемой среды. Он дает весьма общие инвариантные реологические уравнения состояния. Реологические постоянные и реологические функции материалов, входящие в данные уравнения, определяются из экспериментов. В реологии полимеров имеется ряд важных проблем, которые, в принципе, недоступны феноменологическому подходу. Их решение не может быть достигнуто в отрыве от фундаментальных законов взаимодействия и движения полимерных молекул. Этим определяется необходимость построения структурных теорий, учитывающих в явном виде особенности строения и состава сплошной среды.

## ДИНАМИКА НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Наибольшего успеха в описании динамики нематических жидких кристаллов (НЖК) достигли с помощью континуальных теорий [12].

С макроскопической точки зрения ЖК-полимеры представляют собой анизотропные (ориентируемые) жидкости, реологические свойства которых различны в разных направлениях. Простейшей феноменологической моделью анизотропной жидкости является жидкость Эриксена, определяющее уравнение которой он предложил в 1960 г. [13]. Эриксен ввел и изучил класс жидкостей, имеющих в каждой точке один единичный вектор ориентации  $n$ , называемый директором. Он характеризует ориентацию частиц жидкости при течении. Применимость этой простой теории ограничивается тем, когда можно пренебречь упругостью жидких кристаллов, связанной с пространственной неоднородностью ориентационного слоя директора. Эриксен также первым применил к построению теории жидких кристаллов общие законы сохранения механики [14].

Недеформированное (термодинамически равновесное) состояние НЖК характеризуется однородным распределением директора в пространстве, т.е.  $n = \text{const}$ . Анизотропия жидкости в этом случае связана только с ориентацией ее молекул. В нематике, находящемся под действием внешних (магнитных, электрических) сил, в том числе со стороны ограничивающих его поверхностей, направление директора медленно меняется в пространстве. Ориентация такой неоднородной анизотропной жидкости характеризуется полем директора  $n(r)$ .

Для несжимаемой нематической жидкости в случае изотермической деформации плотность свободной энергии  $F$  складывается из свободной энергии недеформированного нематика  $F_0$  и энергии деформации. Последняя определяется в виде

$$F_d = \frac{1}{2} K_{ijk} n_{i,j} n_{k,e},$$

где  $n_{i,j} = dn_i/dx_j$  – тензор ориентационной деформации. Вид тензора моделей упругости  $K_{ijk}$  уточняется из соображений симметрии. В основе рассмотрения всех явлений (электрооптических, акустических и др.) НЖК, связанных с пространственной неоднородностью директора, лежит свободная энергия Франка [15, 16]

$$2F_d = (K_1 - K_2) n_{i,i} n_{j,j} + K_2 n_{i,j} n_{j,i} + (K_3 - K_2) n_i n_j n_{k,i} n_{k,j}. \quad (1)$$

Условие устойчивости недеформированного состояния требует положительности всех трех коэффициентов  $K_1, K_2, K_3$ . Их называют либо модулями упругости нематика, либо модулями Франка:  $K_1$  – модуль поперечного изгиба,  $K_3$  – мо-

дуль продольного изгиба, а  $K_2$  – модуль кручения. Модули упругости НЖК проще всего измерять при изучении деформаций, вызванных внешним магнитным полем. Они зависят от температуры и принимают нулевое значение при температуре перехода из ЖК-состояния в изотропную жидкость.

Согласно Лесли [17, 18], полный тензор напряжений НЖК  $\sigma_{ij}$  можно представить в виде

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = \sigma_{ij}^0 + \sigma'_{ij}.$$

Здесь  $p\delta_{ij}$  – изотропная часть тензора напряжений. Тензор напряжений  $\sigma_{ij}^0$  связан с упругой энергией Франка

$$\sigma_{ij}^0 = - \left( \frac{\partial F_d}{\partial n_{k,i}} \right) n_{k,j}. \quad (2)$$

При рассмотрении движений с малой амплитудой тензором  $\sigma_{ij}^0$  можно пренебречь, поскольку он квадратичен по амплитуде. Тензор напряжений  $\sigma'_{ij}$  является функцией скоростей деформации  $\gamma_{ij}$  и вектора  $N_i$ , характеризующего скорость поворота директора относительно жидкости  $N_i = dn_i/dt - \omega_{ie} n_e$ . Общий вид линейной зависимости  $\sigma'_{ij}$  от  $\gamma_{ij}$  и  $N_i$  определяется формулой

$$\sigma'_{ij} = \eta_{ijke} \gamma_{ek} + \beta_{ijk} N_k. \quad (3)$$

Трансверсально-изотропные относительно вектора  $n$  тензоры  $\eta_{ijke}$  и  $\beta_{ijk}$  имеют размерность вязкости. Используя общий вид таких тензорных функций, из уравнения (3) получаем следующее выражение для тензора напряжений несжимаемой нематической жидкости Лесли [17]:

$$\sigma'_{ij} = \alpha_1 n_{ijem} \gamma_{em} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 n_j N_i + \alpha_4 \gamma_{ij} + \alpha_5 n_{ie} \gamma_{ej} + \alpha_6 n_{je} \gamma_{ei}. \quad (4)$$

Коэффициенты  $\alpha_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) имеют размерность вязкости. Иногда их называют вязкостями Лесли. Тензор напряжений  $\sigma'_{ij}$  несимметричен. Он определяет шесть коэффициентов вязкости. Пароди, исходя из соотношений взаимности Онзагера, показал, что из них только пять являются независимыми, поскольку выполняется соотношение  $\alpha_6 = \alpha_5 + \alpha_2 + \alpha_3$  [19]. Следует отметить, что Трудсделл [20] поставил под сомнение выполнимость принципа Онзагера для необратимых процессов в силу неоднозначности выбора потоков и сил. В этой связи возникает необходимость в проведении специальных экспериментов, позволяющих подтвердить справедливость соотношения Пароди. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно решить данный вопрос. В общем случае, когда плотность среды меняется, реологические свойства НЖК описываются

восемью независимыми коэффициентами вязкости [21].

Для замыкания реологического уравнения НЖК необходимо ввести уравнение движения директора

$$I \frac{d\vec{\Omega}}{dt} = \mathbf{n} \times \mathbf{h} - \vec{\Gamma}, \quad (5)$$

где  $I$  – момент инерции, отнесенный к единице объема жидкости,  $\vec{\Omega} = \mathbf{n} \times d\mathbf{n}/dt$  – угловая скорость директора. Первый член в правой части уравнения (5) описывает врачающий момент, действующий на директор как со стороны внешнего поля, так и за счет внутренних упругих сил НЖК. Молекулярное поле  $\mathbf{h}$ , соответствующее упругой энергии (1), определяется выражением [7]

$$\mathbf{h}_i = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\partial F_d}{\partial n_{i,j}} - \frac{\partial F_d}{\partial n_i} \right). \quad (6)$$

Величина  $\mathbf{h}$  играет роль поля, стремящегося установить однородную ориентацию директора во всем объеме НЖК. Вращательный момент  $\vec{\Gamma}$  описывает ориентирующее действие на директора самого потока жидкости. Согласно Лесли, момент  $\vec{\Gamma}$  в несжимаемой НЖК определяется в виде  $\vec{\Gamma} = \mathbf{n} \times [\gamma_1 \mathbf{N} + \gamma_2 \mathbf{n}]$ . Материальные константы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  имеют размерность вязкости. Они представляют собой линейные комбинации коэффициентов Лесли  $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$ ,  $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ . На практике инерцией элементов микроструктуры анизотропной жидкости можно пренебречь. В этом случае уравнение движения директора существенно упрощается и имеет вид

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \frac{1}{\gamma_1} (h_i - n_i n_k h_k) + \lambda (\delta_{ie} - n_i n_e) n_k \gamma_{ke}. \quad (7)$$

Здесь  $\gamma_1$  – коэффициент так называемой вращательной вязкости нематика, определяющий времена релаксации ориентационных эффектов в НЖК. Первый член в правой части уравнений (7) описывает релаксацию директора к равновесию под действием молекулярного поля, а второй – ориентирующее действие на директор градиента скорости жидкости. Безразмерный параметр  $\lambda$  определяется в виде  $\lambda = -\gamma_2/\gamma_1$ . Для вытянутых молекул он близок к +1, а для молекул сплюснутой формы параметр  $\lambda$  близок к -1 [22]. Существенно, что коэффициенты  $\gamma_1$  и  $\lambda$  имеют кинетическую, а не термодинамическую природу. Коэффициент  $\gamma_1$  определяет реактивную (не диссипативную часть) уравнения движения директора, поскольку он не входит в диссипативную функцию [16]. Если мы исключим  $N_i$  из уравн-

ния (4) с помощью выражения (7), то получим новое уравнение

$$\begin{aligned} \sigma'_{ij} = & 2\eta\gamma_{ij} + 2\eta_1 n_{ijem} \gamma_{em} + \\ & + 2\eta_2 (n_{ie}\gamma_{ej} + n_{je}\gamma_{ei}) + \frac{\alpha_2}{\gamma_1} n_i h_j^\perp + \frac{\alpha_3}{\gamma_1} n_j h_i^\perp, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $h_i^\perp = h_i - n_i n_k h_k$  – поперечная компонента молекулярного поля. Продольная компонента  $\mathbf{h}$  не имеет физического смысла. Полученное нами уравнение (8) отличается от соответствующего уравнения Ларсона–Доя [23], которое содержит продольную и поперечную компоненту молекулярного поля. Коэффициенты вязкости Эриксена, появляющиеся в уравнении (8), определяются в виде

$$\begin{aligned} 2\eta_1 &= \alpha_1 \frac{(\alpha_2 - \alpha_3)(\alpha_6 - \alpha_5)}{\alpha_2 - \alpha_3}, \\ 2\eta_2 &= \frac{\alpha_2 \alpha_6 - \alpha_3 \alpha_5}{\alpha_2 - \alpha_3}, \quad 2\eta = \alpha_4. \end{aligned}$$

Если НЖК однородно ориентирован в пространстве при всех временах (т.е.  $\mathbf{n}$  не зависит от  $x$ ), то  $\mathbf{h} = 0$  и реологическое уравнение Лесли сводится к реологическому уравнению простой жидкости Эриксена с симметричным тензором напряжений.

В ротационных вискозиметрах, где реализуется простое сдвиговое течение в отсутствие внешнего ориентирующего поля директор ориентирует сам поток. При этом поведение НЖК существенно зависит от знака  $\gamma_1 + \gamma_2$ . Лесли показал [17], что при  $\gamma_1 + \gamma_2 < 0$  угол  $\theta$ , под которым директор ориентируется в потоке вдали от измерительных стенок при отсутствии внешнего поля, отличен от нуля и определяется формулой

$$\cos 2\theta = -\gamma_1 / \gamma_2.$$

При  $\gamma_1 + \gamma_2 > 0$  стационарной ориентации не наблюдается. Эффективная вязкость  $\sigma_{12}/\dot{\gamma}$ , измеряемая в обычных вискозиметрических экспериментах, связана с коэффициентами вязкости Лесли соотношением

$$\begin{aligned} \eta = & \frac{1}{2} [\alpha_4 + (\alpha_3 + \alpha_6) n_1^2 + \\ & + 2\alpha_1 n_1^2 n_2^2 + (\alpha_5 - \alpha_6) n_2^2]. \end{aligned} \quad (9)$$

Ее величина зависит от ориентации директора относительно потока.

Реологическое уравнение Лесли позволяет оценивать анизотропию сдвиговой вязкости НЖК. Если фиксировать ориентацию директора с помощью внешнего поля, то можно определить три вязкости ( $\eta_a$ ,  $\eta_b$ ,  $\eta_c$ ) при директоре, параллельном направлению течения ( $n_2 = 0$ ,  $n_1 = 1$ ), параллельном градиенту скорости ( $n_1 = 0$ ,  $n_2 = 1$ ) и перпендикулярном как направлению течения, так

и градиенту скорости ( $n_1 = 0, n_2 = 0$ ) соответственно. Эти коэффициенты вязкости обычно называют коэффициентами вязкости Месовича, который впервые провел точное измерение анизотропии вязкости НЖК [24].

В предположении, что внешнее поле (магнитное или электрическое) влияет на тензор напряжений только через изменение ориентации, из выражения (4) получаем следующую связь между измеряемыми вязкостями Месовича и вязкостями Лесли [7]:

$$\begin{aligned}\eta_a &= \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), \quad \eta_b = \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2), \\ \eta_c &= \frac{1}{2}\alpha_4.\end{aligned}\quad (10)$$

При получении данных соотношений мы пренебрегли градиентами директора. В присутствии сильного внешнего поля это можно сделать без существенной ошибки.

Таким образом, из измерений в простом сдвиговом течении в сильном ориентирующем поле можно найти три соотношения между пятью коэффициентами Лесли. То обстоятельство, что  $\eta_a, \eta_b, \eta_c$  обязательно положительны, накладывает дополнительные ограничения на коэффициенты вязкости Лесли. Для нематиков, молекулы которых имеют стержневидную форму,  $\eta_b > \eta_a$ . Условие возрастания энтропии дает  $\alpha_2 > 0$ . Поэтому для таких НЖК стационарная ориентация имеет место тогда, когда  $\alpha_3 < 0$ . При  $\alpha_3 > 0$  стабильное течение вообще нарушается. Наблюдаются так называемый эффект тамблинга [7].

Для измерения коэффициентов вязкости Лесли используют различные методы [25]. Для нематиков экспериментально найдено, что  $\alpha_3 - \alpha_2 > 0$ . Кроме того, с учетом соотношения Пароди из уравнения (10) следует, что вязкости Месовича находятся в следующем соотношении:

$$\eta_a < \eta_c < \eta_b.$$

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают это соотношение.

### АНИЗОТРОПИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

Феноменологическая теория Лесли-Эриксена описывает основные особенности течения нематических жидкокристаллических кристаллов, состоящих из молекул небольшой молекулярной массы. Для ЖК-полимеров применимость указанной теории ограничивается областью небольших скоростей сдвига. Нелинейные эффекты, наблюдавшиеся при течении полимерных жидкокристаллов с большими скоростями сдвига, теорией Лесли-Эриксена не описываются. Это обстоятельство стимулировало интерес к общим вопросам теории анизотропных вязкоупругих жидкостей.

В работе [26] предложено определяющее уравнение простейшей анизотропной вязкоупругой жидкости, учитывающее особенности анизотропии, связанные с полимерной спецификой макромолекулярных жидкокристаллов. Отличительной особенностью рассматриваемой теории является то, что описание анизотропии реологических свойств ЖК-полимеров осуществляется с учетом их вязкоупругого поведения. Простейшее реологическое уравнение для монодисперсных ЖК-полимеров в области медленной релаксации имеет вид

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= -p\delta_{ij} + \sigma'_{ij}, \quad \frac{1}{3}\sigma_{ii} = -p, \\ \nabla \tau_{ijkl} \frac{\nabla}{\nabla t} \sigma'_{kl} + \sigma'_{ij} &= 2\eta_{ijkl}\gamma_{kl},\end{aligned}\quad (11)$$

где  $p$  – скаляр, называемый давлением,  $\sigma'_{ij}$  – девиаторное напряжение, т.е. неизотропная часть тензора напряжений,  $\nabla/\nabla t$  – инвариантная производная по времени.

Анизотропные жидкости отличаются от изотропных тем, что их свойства различны по разным направлениям. Поэтому в реологическое уравнение (11) входят тензорные вязкость  $\tau_{ijkl}$  и время релаксации

$$\tau_{ijkl} = G_{ijmn}\tau_{mnkl},$$

которые характеризуют неэквивалентность вязкоупругих свойств по различным направлениям. Здесь  $G_{ijmn}$  – тензор модулей упругости. Реологическое уравнение (11) основано на естественном предположении, что ЖК-полимеры, как и любые реальные жидкости, подвержены не только вязкой, но и упругой деформации. Учет анизотропии упругих свойств ЖК-полимеров естественно приводит к анизотропии времен релаксации, зависящих от направления измерения. В работе [26] рассмотрение ограничивается случаем, когда можно пренебречь ЖК-упругостью Озенна-Франка. Предполагается, что течение разрушает дефекты и приводит к монодоменной анизотропной системе.

Таким образом, особенности строения ЖК-полимеров сказываются и на характере их релаксационных процессов. Они становятся анизотропными (тензорными). Потому возникает весьма непростая экспериментальная и теоретическая задача изучения анизотропных релаксационных процессов, протекающих в ЖК-полимерах при разных механических воздействиях.

Вид тензоров вязкости и времен релаксации различных ЖК-полимеров можно определить на основе общих инвариантных форм связи между тензорными полями, характеризующими их движение, физические и геометрические свойства.

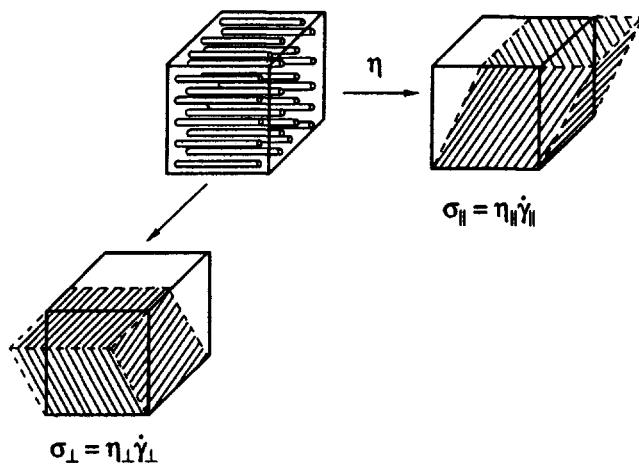


Рис. 1. Схематическое представление эффекта анизотропии вязкости.

### НЕМАТИЧЕСКИЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ ЖИДКОСТИ

Вязкоупругие жидкости с одним директором являются естественным первым шагом в исследовании нематических ЖК-полимеров. Существование в равновесии одного предпочтительного направления – главная отличительная особенность данных полимеров. Искажение одноосной симметрии, возникающее при течении этих сред, как правило мало в случае малых градиентов скорости. В квазилинейной динамике нематических полимеров естественно полагать, что влияние течения на аксиальную симметрию пренебрежимо мало. С учетом конкретного вида тензоров вязкости и времени релаксации, обладающих одноосной анизотропией, из соотношения (11) получаем определяющее уравнение несжимаемой трансверсально-изотропной вязкоупругой жидкости [26, 27]

$$\tau_{\perp} \frac{D\sigma'_{ij}}{Dt} + (\tau_{\perp} - \tau_{\parallel}) \frac{D_n \sigma'_{ij}}{Dt} + \sigma'_{ij} = 2\eta_{\perp} \gamma_{ij} + 2(\eta_{\perp} - \eta_{\parallel}) \gamma''_{ij}. \quad (12)$$

В этом уравнении использовано обозначение

$$\gamma''_{ij} = 2n_{ijlm} \gamma_{lm} - n_{ii} \gamma_{jj} - n_{jj} \gamma_{ii}.$$

Реологическое уравнение (12) содержит анизотропную комбинацию яуманновских производных  $D/Dt$

$$\frac{D_n \sigma'_{ij}}{Dt} = 2n_{ijlm} \frac{D\sigma'_{lm}}{Dt} - n_{ii} \frac{D\sigma'_{ij}}{Dt} - n_{jj} \frac{D\sigma'_{ii}}{Dt}.$$

Обратим внимание на то, что коэффициенты  $\eta_{\perp} - \eta_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp} - \tau_{\parallel}$  стоят при тензорах, обращающихся в нуль при упрощении по индексам  $i, j$ , т.е. имеющим нулевой след. Это является результатом того, что тензоры вязкости и времени релаксации

удовлетворяют дополнительным условиям, связанным с несжимаемостью жидкости.

Свойства одноосной жидкости (уравнение (12)) различны вдоль и поперек направления директора. В любой плоскости, перпендикулярной директору (плоскость изотропии), свойства не зависят от направления измерения. Продольная  $\eta_{\parallel}$  и поперечная  $\eta_{\perp}$  (по отношению к директору) вязкости имеют особое (базисное) значение. Через них выражаются вязкости по отношению к другим направлениям. Базисные вязкости по своей физической сущности характеризуют разное внутреннее сопротивление, которое оказывает одноосная анизотропная жидкость при наложении сдвига вдоль и поперек директора (рис. 1).

Анизотропная вязкоупругая жидкость (уравнение (12)) характеризуется двумя независимыми временами релаксации. Продольное  $\tau_{\parallel}$  и поперечное  $\tau_{\perp}$  (по отношению к директору) времена релаксации имеют строгий физический смысл, так как они могут быть непосредственно связаны с молекулярным строением. Степень вязкоупругой анизотропии трансверсально-изотропной жидкости (уравнение (12)) характеризуется двумя безразмерными параметрами

$$\beta = \eta_{\perp}/\eta_{\parallel}, \quad \alpha = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel},$$

которые существенно зависят от геометрической формы молекул и характера межмолекулярного взаимодействия.

Директор  $n_i$ , входящий в реологическое уравнение (12), определяется из дополнительного уравнения, описывающего изменение его ориентации, вызванное течением. В простейшем случае уравнение для директора имеет вид

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \lambda (\gamma_{ii} n_i - \gamma_{lm} n_{lmi}). \quad (13)$$

Здесь  $\lambda$  – материальный параметр, связанный с конечной ориентацией директора в стационарном сдвиговом течении.

Исходя из уравнений (12), (13), можно анализировать анизотропию релаксационных процессов, протекающих в нематических полимерах при различных механических воздействиях. В этой общей программе исследований наиболее острой и актуальной проблемой является выяснение природы нелинейных релаксационных явлений в ЖК-полимерах. Далее будут рассмотрены простейшие характеристики нелинейной вязкоупругости ЖК-полимеров – вискозиметрические функции.

Анизотропная вязкоупругая жидкость (уравнения (12), (13)) приводит к нелинейной зависимости эффективной вязкости  $\eta = \sigma_{12}/dot{\gamma}$  и первой разности нормальных напряжений  $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ ,

измеряемых в обычном реологическом эксперименте, от скорости сдвига

$$\eta = \frac{\eta_0 + G_p \tau_{\perp} \tau_{\parallel} \dot{\gamma}}{1 + \tau_{\perp} \tau_{\parallel} \dot{\gamma}^2}, \quad N_1 = \frac{\eta_1 + 2G_1 \tau_{\parallel} \tau_{\perp} \dot{\gamma}}{1 + \tau_{\parallel} \tau_{\perp} \dot{\gamma}^2} \quad (14)$$

Эффективная вязкость существенным образом зависит от угла  $\phi$  между направлением потока и директором. При небольших скоростях сдвига она постоянна (рис. 8, область плато II) и определяется соотношением

$$\eta_0 = \eta_{\perp} \sin^2 2\phi + \eta_{\parallel} \cos^2 2\phi.$$

При скорости сдвига порядка  $1/\sqrt{\tau_{\perp} \tau_{\parallel}}$  начинается снижение вязкости. Аномалия вязкости обусловлена релаксационными свойствами системы и в отличие от изотропных жидкостей определяется двумя временами релаксации даже для монодисперсных сред. В уравнениях (14) использованы следующие обозначения:

$$G_p = \frac{1}{2} (G_{\parallel} - G_{\perp}) \sin 4\phi,$$

$$G_1 = G_{\perp} \sin^2 2\phi + G_{\parallel} \cos^2 2\phi,$$

где  $G_{\parallel} = \eta_{\parallel}/\tau_{\parallel}$ ,  $G_{\perp} = \eta_{\perp}/\tau_{\perp}$ .

Одной из главных особенностей анизотропных жидкостей является то, что при малых скоростях сдвига, соответствующих области линейной вязкоупругости, первая разность нормальных напряжений отлична от нуля и пропорциональна скорости сдвига

$$N_1^0 = \eta_1 \dot{\gamma}, \quad \eta_1 = (\eta_{\perp} - \eta_{\parallel}) \sin 4\phi.$$

Этот результат соответствует экспериментальным наблюдениям для ЖК-систем. При  $\eta_1 < 0$  первая разность нормальных напряжений при малых скоростях сдвига отрицательна. Такая необычная реологическая особенность анизотропных жидкостей присуща некоторым анизотропным растворам полимеров.

На рис. 2 представлены безразмерные зависимости напряжения сдвига и первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига, вычисленные, согласно уравнениям (14), для различных значений параметров анизотропии и частного случая ориентации директора  $\phi = \pi/8$ . Форма и взаимное расположение вискозиметрических кривых существенно зависят от степени анизотропии вязких и релаксационных свойств жидкостей. Для сред с сильно выраженной анизотропией вязкости ( $\beta > 3$ ) первая разность нормальных напряжений больше напряжения сдвига при всех скоростях сдвига. Для анизотропных жидкостей с  $\beta < 3$  вискозиметрические кривые пересекаются, оставаясь в области малых скоростей сдвига параллельными. Особо следует отметить случай  $\beta = 3$ . Он указывает на существование анизотропных жидкостей, у которых в области линейной

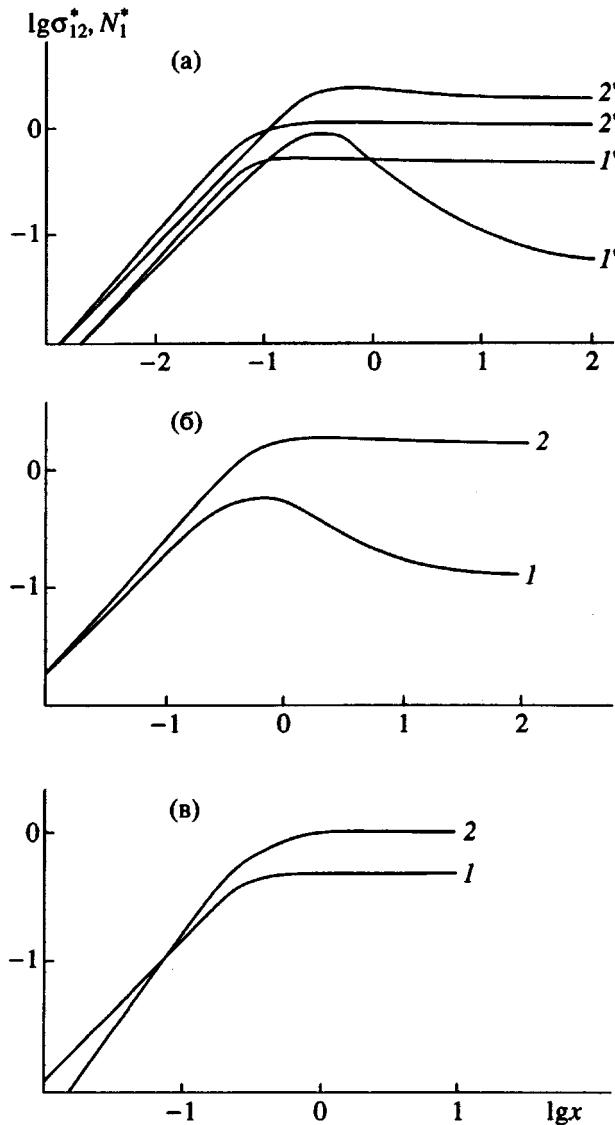


Рис. 2. Безразмерные зависимости напряжения сдвига  $\sigma_{12}^*$  (1) и первой разности нормальных напряжений  $N_1^*$  (2) от скорости сдвига. а –  $\beta = 9$  и  $\alpha = 10$  ( $I'$ ,  $2'$ ),  $200$  ( $I''$ ,  $2''$ ); б –  $\beta = 3$  и  $\alpha = 4$ ; в –  $\beta = 1.5$  и  $\alpha = 15$ .

вязкоупругости первая разность нормальных напряжений (возникающая при установившемся сдвиговом течении) по величине совпадает с касательным напряжением.

Экспериментальные данные [28], полученные для расплавов гребнеобразных ЖК-полимеров, свидетельствуют о том, что с повышением температуры изменяется взаимное положение зависимостей касательных и нормальных напряжений от скорости сдвига (рис. 3). Характерно, что при низких температурах кривая  $N_1(\dot{\gamma})$  лежит выше кривой  $\sigma_{12}(\dot{\gamma})$ , т.е. анизотропия вязкости для

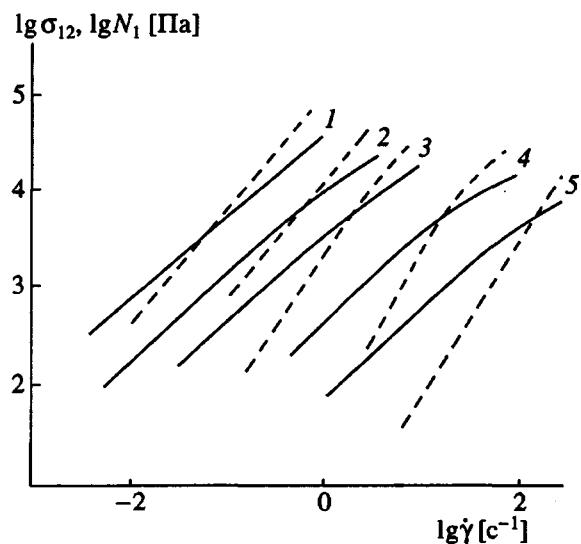


Рис. 3. Зависимости касательных (сплошные линии) и первой разности нормальных (штриховые) напряжений от скорости сдвига для гребнеобразных нематических полиакрилов с  $M = 1.8 \times 10^5$  при  $90^\circ\text{C}$  (1),  $100^\circ\text{C}$  (2),  $110^\circ\text{C}$  (3),  $130^\circ\text{C}$  (4) и  $160^\circ\text{C}$  (5).

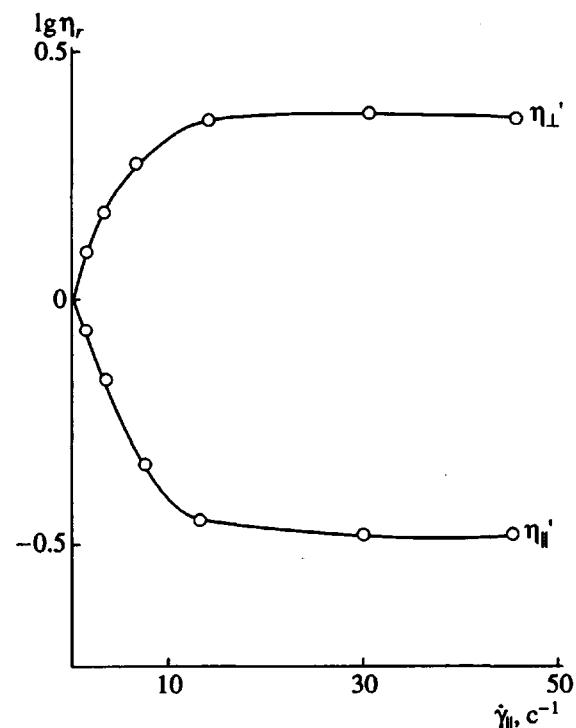


Рис. 4. Анизотропия вязкости в ЖК-растворах поли-*n*-бензамида (ПБА).

таких систем существенна. С ростом температуры нематический расплав становится менее анизотропным, т.е. вязкая реакция приближается и даже может превысить упругую.

Анизотропия вязкости в жидкости (уравнение (11)) приводит к анизотропии других ее характе-

ристик. Так, наличие базисных вязкостей  $\eta_\parallel$  и  $\eta_\perp$  определяет наличие разных коэффициентов поступательного трения  $\zeta_\parallel$  и  $\zeta_\perp$  сферической частицы при ее движении в одноосной жидкости вдоль и поперек директора. Согласно работам [29, 30], сила сопротивления, действующая на сферическую частицу, движущуюся со скоростью  $u$  в одноосной анизотропной жидкости с одним директором определяется в виде

$$F_i = -\zeta_{ik} u_k, \quad (15)$$

где  $\zeta_{ik} = \zeta_\perp \delta_{ik} + (\zeta_\parallel - \zeta_\perp) n_i n_k$  – тензор поступательного трения сферической частицы в анизотропной жидкости.

Сам факт существования анизотропии вязкости для растворов ЖК-полимеров позволяет зарегистрировать небольшая модернизация обычно вискозиметра цилиндр–цилиндр [31 - 33]. Она касается использования прозрачного наружного неподвижного цилиндра, наличие которого наряду с измерением крутящего момента позволяет регистрировать время падения твердого шарика в зазоре в условиях сдвига анизотропной жидкости. Шарик выступает здесь в качестве “дополнительного вискозиметра”, поскольку сила трения, действующая на него, зависит от коэффициентов вязкости жидкости в виде обобщенного закона Стокса (уравнение (15)).

В работах [31, 32] была проведена грубая оценка анизотропии вязкости ЖК-растворов поли-*n*-бензамида. С использованием шарика измеряли поперечную (относительно молекулярной ориентации) вязкость  $\eta'_\perp$ . Эффект анизотропии вязкости наиболее наглядно проявляется при со-поставлении  $\eta'_\perp$  с вязкостью  $\eta'_\parallel$ , определенной по крутящему моменту. Так как в условиях проведенного эксперимента было реализовано движение шарика не точно поперек директора, это не позволяет приравнять вязкости – измеренную  $\eta'_\perp$  и поперечную относительно директора  $\eta_\perp$ . Свидетельством этому является полученная в эксперименте зависимость вязкостей  $\eta'_\parallel$  и  $\eta'_\perp$  от скорости сдвига (рис. 4). Сложное напряженное состояние анизотропной жидкости, возникающее в зазоре между цилиндрами, дает возможность измерить в этом эксперименте только некие эффективные вязкости при различных значениях угла между ориентацией директора и направлением течения.

#### МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Феноменологические теории, основанные на представлении о ЖК-полимерах как анизотропных сплошных средах, не могут дать ответ на вопрос, как влияют размеры, форма и взаимодействие макромолекул ЖК-полимера на его симметрию и реологические свойства. Эти задачи

призваны решать молекулярно-кинетические теории.

В молекулярной реологии ЖК-полимеров возникает необходимость изучения крупномасштабных движений полимерных молекул в анизотропном окружении. Основной целью таких исследований является выяснение некоторых общих механизмов анизотропного межмолекулярного взаимодействия, существенных при описании крупномасштабных движений макромолекул, определяющих основные реологические свойства ЖК-полимеров.

Изучение динамических свойств лиотропных полимеров с молекулярных позиций было начато Доя в 1975 г. [34]. В основе подхода Доя лежит известная концепция топологических ограничений на движение макромолекул в виде трубки. В качестве модели макромолекулы выбран тонкий длинный жесткий стержень. Используя указанный подход, он предложил молекулярно-кинетическую теорию вязкоупругости нематических растворов предельно жесткоцепных макромолекул [35]. Эта теория с единых позиций описывает свойства изотропных и анизотропных растворов. Теория Доя развита для однородных нематических систем. В работах Виссбруна [36], Марруччи [37] и Ларсона [38] были предложены модификации данной теории, учитывающие наличие дисклиниаций (дефектов).

В случае стационарных течений и малых градиентов скорости реологическое уравнение Доя сводится [39] к реологическому уравнению Эриксена с параметрами

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{1}{3}(1-S)\bar{\eta}, \quad \eta_1 = (-S^2 + \frac{1}{3}(2+S))\bar{\eta}, \\ \eta_2 &= -\frac{1}{3}(1-S)\bar{\eta}, \quad \lambda = \frac{2+S}{3S},\end{aligned}$$

где  $\bar{\eta} = cT/2\bar{D}_r$ ;  $c$  – концентрация стержней, а  $\bar{D}_r$  – коэффициент вращательной диффузии. Обобщение теории Доя при наличии магнитного поля выполнено Марруччи [40]. Полученное реологическое уравнение в случае стационарных течений и малых градиентов скорости сводится к реологическому уравнению Лесли (4) с параметрами

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= -2S^2\bar{\eta}, \quad \alpha_2 = -S\left(1 + \frac{3S}{2+S}\right)\bar{\eta}, \\ \alpha_3 &= -S\left(1 - \frac{3S}{2+S}\right)\bar{\eta}, \quad \alpha_4 = \frac{2}{3}(1-S)\bar{\eta}, \\ \alpha_5 &= 2S\bar{\eta}, \quad \alpha_6 = 0.\end{aligned}$$

Начальная сдвиговая вязкость  $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma_{12}/\dot{\gamma}$  нематических растворов жестких стержней, согласно теории Доя [41], имеет вид

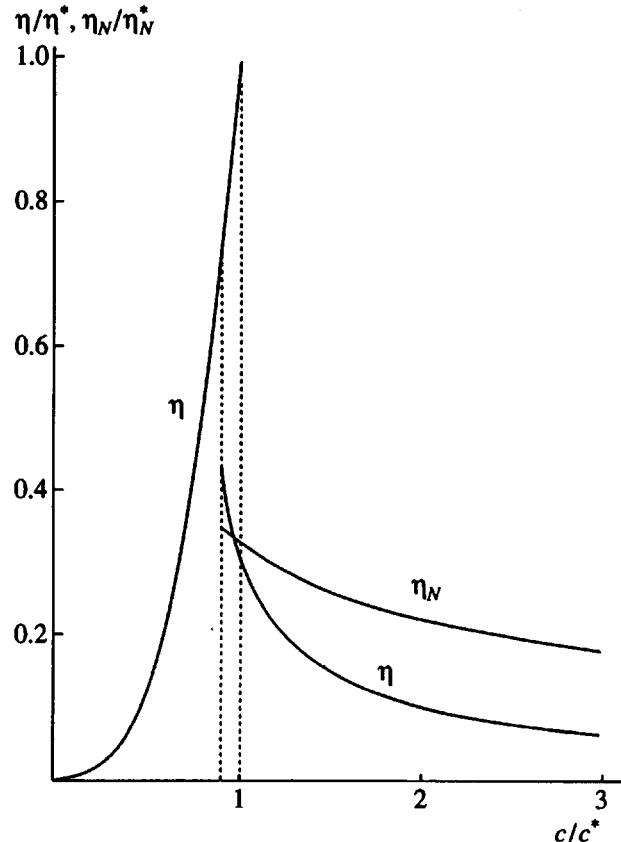


Рис. 5. Безразмерные сдвиговая и нормальная вязкости растворов жесткоцепных полимеров в зависимости от безразмерной концентрации  $c/c^*$ .

$$\eta_0 = \frac{\bar{\eta}}{3} \frac{(1-S^2)(1+2S)(1+3S/2)}{(1+S/2)^2}. \quad (16)$$

При этом начальная нормальная вязкость  $\eta_N^0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\sigma_{11} - \sigma_{22})/\dot{\gamma}$ , определяющая первую разность нормальных напряжений  $\sigma_{11} - \sigma_{22} = \eta_N^0 \dot{\gamma}$ , выражается соотношением

$$\eta_N^0 = \eta_0^* \frac{S(1-S)^{1/2}(1+S)^2(1+2S)^{1/2}}{(1+S/2)}. \quad (17)$$

Здесь  $\eta_0^* = 3\eta^*(c/c^*)^3$ ;  $c^*$  – критическая концентрация стержней, соответствующая переходу в ЖК-фазу;  $\eta^* = \eta_s(L/d)3$ ;  $\eta_s$  – вязкость растворителя;  $L$  и  $d$  – соответственно длина и диаметр макромолекулы. Отметим, что нормальная вязкость в изотропной фазе ( $S = 0$ ) исчезает и отлична от нуля только в нематической фазе ( $S > 0$ ).

Согласно результатам (уравнения (16) и (17)), теория Доя позволяет определять зависимость эффективной вязкости и коэффициента нормальных напряжений от концентрации. Вязкость проходит через максимум вблизи перехода в

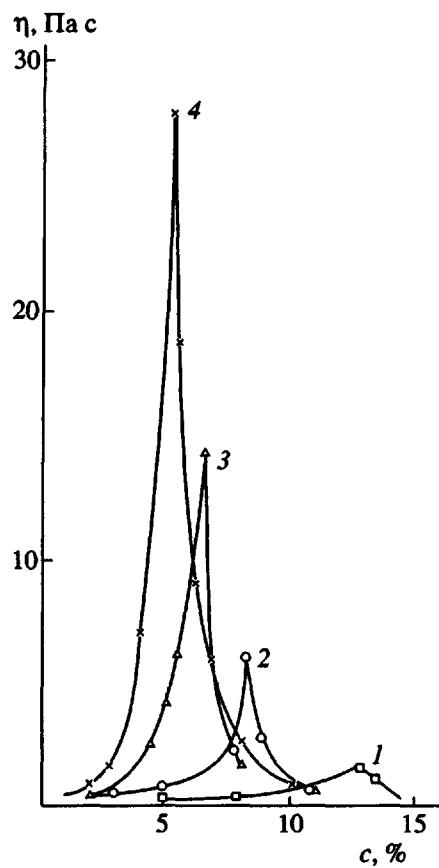


Рис. 6. Зависимость вязкости от концентрации растворов ПБА с  $M \times 10^{-3} = 11.0$ , (1); 17.5 (2); 22.2 (3) и 29.2 (4).

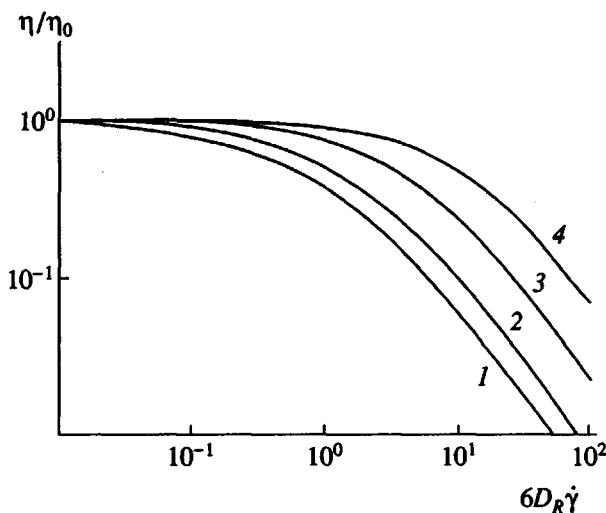


Рис. 7. Теоретические предсказания эффекта аномалии вязкости в зависимости от значений равновесного параметра порядка  $S$ .  $S = 0.4$  (1); 0.6 (2); 0.8 (3) и 0.9 (4).

ЖК-фазу (рис. 5). Такой ход прослеживается для многих ЖК-растворов полимеров (рис. 6). Теория Доя, как показано на рис. 7, предсказывает также аномалию вязкости. Она, однако, не описывает

наличие отрицательной первой разности нормальных напряжений, наблюдавшейся в эксперименте.

Работы Доя [35] и Марруччи [40] основаны на ряде грубых приближений. Точная реологическая модель Доя крайне сложна. Поэтому для ее практического использования необходимо разработать дополнительные методы приближения, которые привели бы к более простым выражениям, обеспечивающим достаточно приемлемое описание поведения ЖК-растворов во всем диапазоне интенсивностей течения. Система уравнений для моментов теории Доя, описывающая состояние микроструктуры, оказывается незамкнутой. Так, в уравнение, определяющее эволюцию второго момента  $\langle e_i e_j \rangle$  ( $e_i$  – единичный вектор ориентации стержня), входит высший момент  $\langle e_i e_j e_k e_l \rangle$ . Для замыкания моментных уравнений Доя использовал простую интерполяционную процедуру для выражения момента четвертого порядка через момент второго порядка:  $\langle e_i e_j e_k e_l \rangle \approx \langle e_i e_j \rangle \langle e_k e_l \rangle$ . Как показано в работах [42, 43], это приближение может привести к существенной ошибке.

В работах [42 - 45] для замыкания моментных уравнений использован другой прием. Полученные при этом результаты качественно отличаются от данных работ [35, 40]. Показано, что  $\alpha_3/\alpha_2 < 0$  и в противоположность результату работы [40]  $\alpha_6 \neq 0$ . Отрицательное отношение  $\alpha_3/\alpha_2$  приводит к тому, что при малых скоростях сдвига стержнеобразные полимерные нематики не обнаруживают стационарную ориентацию директора. Директор нематиков такого типа вращается с некоторой угловой скоростью в стационарном сдвиговом потоке. Следует также отметить, что точное молекулярно-кинетическое уравнение Доя содержит анизотропный коэффициент диффузии. Его анализ в рамках приятной модели макромолекулы весьма затруднен. В связи с этим в работах [42 - 50] использовано еще одно существенное приближение, согласно которому анизотропный тензорный коэффициент диффузии заменен на эффективный скалярный коэффициент диффузии  $\bar{D}_r$ . Последствия такого приближения далеко не очевидны. Последнее обстоятельство побудило обратиться к более простой в гидродинамическом отношении модели жесткоцепных макромолекул.

В работе [46] реологические свойства в изотропной и ЖК-фазах рассматриваются на основе представления о том, что кинетической единицей является отдельная макромолекула, моделируемая жесткой гантелею: система двух сферических броуновских частиц, соединенных жесткой связью длиной  $L$ . Это чрезвычайно упрощенная модель, которая тем не менее оказывается весьма полезной в предварительных исследованиях. Она

удачно воспроизводит основные механические свойства молекул ЖК-полимеров – жесткость и способность к ориентационной упорядоченности.

Анизотропия свойств жидкокристаллов в конечном счете обусловлена анизодиаметричностью составляющих ее молекул, определяясь их длиной, а не толщиной [22]. Модель жесткой гантели позволяет наиболее просто учесть в рамках теории самосогласованного поля анизотропные межмолекулярные взаимодействия в НЖК. В предложенной теории [46] молекула НЖК представляется гантельной (осесимметричной) частицей, совершающей броуновское движение в эффективной анизотропной среде, образованной остальными макромолекулами. В простейшем случае окружающая среда характеризуется одной внутренней переменной – директором  $n_i$ .

Динамика жесткой гантели в одноосной анизотропной жидкости описывается стохастическими уравнениями

$$m(\ddot{e}_i + \dot{e}_n \dot{e}_n e_i) = -\xi_{is}(\dot{e}_s - v_{sm} e_m) + F_i^\perp + \Phi_i^\perp. \quad (18)$$

Здесь  $e_m$  – единичный вектор, характеризующий ориентацию гантели. Тензор  $\xi_{is} = \zeta_{is} - \zeta_{ns} e_n e_i$  определяет подвижность гантели в анизотропной жидкости. Эта подвижность зависит от взаимной ориентации частицы и среды. Для одноосной среды имеем

$$\xi_{is} = \zeta_\parallel \left[ \frac{1}{\alpha} (\delta_{is} - e_i e_s) + (1 - \frac{1}{\alpha}) (n_i n_s - e_i e_n n_n n_s) \right],$$

где  $n_i$  – единичный вектор, определяющий ориентацию НЖК;  $\alpha = \zeta_\parallel / \zeta_\perp$ ;  $\zeta_\parallel$  и  $\zeta_\perp$  – соответственно продольный и поперечный (относительно директора  $n$ ) коэффициенты трения частиц гантели.

Ориентационное взаимодействие, ответственное за ЖК-упорядочение, учитывается в рамках теории молекулярного поля Майера–Заупе. В этом случае сила ориентационного взаимодействия определяется в виде  $F_i^\perp = F_i - e_i e_k F_k$ ,  $F_i = \frac{6U}{L^2} S_{ik} e_k$ , где  $U$  – константа молекулярного поля;  $S_{ik}$  – симметричный бесследовый тензор, характеризующий ориентационное упорядочение среды. Для одноосных жидкокристаллов  $S_{ij} = S(n_i n_j - 1/3\delta_{ij})$ , где  $S$  – скалярный параметр порядка.

Влияние течения НЖК проявляется в изменении структуры по сравнению с ее состоянием в покое. Это изменение, индуцированное потоком, служит причиной неньютоновского поведения жидкостей. Состояние покоя в реальной среде отражает термодинамическое равновесие материала в целом. Отклонению от него всегда препятствует некоторый механизм восстановления. Поэтому особенно важно учитывать броуновское движение элементов микроструктуры (в нашем случае гантелей), поскольку оно обеспечивает

возвращение к состоянию покоя. Случайная сила  $\vec{\Phi}$ , действующая на гантель в анизотропной жидкости, определяется в виде  $\Phi_i^\perp = \Phi_i - e_i e_k \Phi_k$ , где  $\Phi_i = -(2T/L^2) \partial \ln W / \partial e_i$ . В работе [46] уравнение динамики (18) применены для описания вязкоупругих свойств НЖК.

В частном случае  $n = e$  уравнения (18) существенно упрощаются. В безынерционном приближении они имеют вид

$$\xi_\perp (\dot{e}_s - v_{sm} e_m) - v_{sm} e_s e_m e_i = F_i^\perp + \Phi_i^\perp.$$

Эти уравнения являются основой построения кинетической теории ЖК-растворов полимеров, предложенной в работе [47]. По нашему мнению, эта теория основана на некорректном предположении  $n = e$ . Оно по существу исключает эффекты, связанные с анизотропией диффузионной подвижности молекул НЖК.

В работе [48], исходя из уравнений динамики (18), получены реологические уравнения разбавленной суспензии жестких дисперсных частиц, моделируемых одноосной гантелью в анизотропной дисперсионной среде с учетом ориентирующего действия внешнего электрического поля. На основе полученных уравнений исследовано влияние анизотропных свойств дисперсионной среды на реологическое поведение суспензий в простом сдвиговом течении при наличии внешнего электрического поля. Возможный реальный прототип изученной системы – жидкые кристаллы с примесью сильно вытянутых частиц.

Особо следует отметить работы [49–51], в которых исследуются локальные динамические свойства ЖК-полимеров с мезогенными группами в основной и боковых цепях. В этих работах предложена простая динамическая модель, позволяющая интерпретировать экспериментальные данные по высокочастотным релаксационным свойствам макромолекул ЖК-полимера. Применение методов компьютерного моделирования в молекулярной динамике ЖК-полимеров позволило исследовать модели полимерных молекул, которые более детально отражают их структуру [50, 51]. Это особенно важно при построении теории быстрых релаксационных процессов.

## ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ЭФФЕКТЫ НОРМАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

В общем случае вязкость ЖК-полимеров (нematicических, смектических, холестерических) следует характеризовать тензором четвертого ранга  $\Pi_{ijk}$ . Он определяет общий вид линейной связи между полем напряжений  $\sigma'_{ij}$ , возникающим при течении, и полем скоростей деформации  $\gamma_{ij}$

$$\sigma'_{ij} = 2\Pi_{ijk}\gamma_{ek}. \quad (19)$$

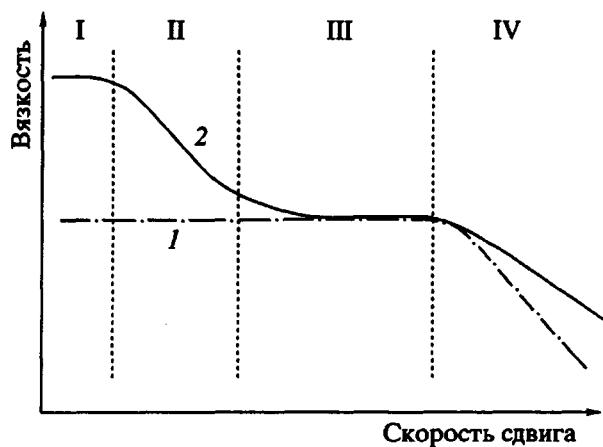


Рис. 8. Типичная зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига изотропных (1) и анизотропных (2) полимеров.

Соотношение (19) является обобщенным законом Ньютона. Тензор  $\sigma'_{ij}$  представляет собой диссипативную ("вязкую") часть тензора напряжений. Уравнение (19) отражает уникальное свойство – если в анизотропной жидкости есть хотя бы одна компонента скорости деформации, то это может означать, что все компоненты тензора напряжений не равны нулю. Наглядно тензор вязкости можно представить в виде матрицы шестого порядка

$$[\eta_{ijk\epsilon}] = \begin{vmatrix} \eta_{1111} & \eta_{1122} & \eta_{1133} & \eta_{1123} & \eta_{1131} & \eta_{1112} \\ \eta_{2211} & \eta_{2222} & \eta_{2233} & \eta_{2223} & \eta_{2231} & \eta_{2212} \\ \eta_{3311} & \eta_{3322} & \eta_{3333} & \eta_{3323} & \eta_{3331} & \eta_{3312} \\ \eta_{2311} & \eta_{2322} & \eta_{2333} & \eta_{2323} & \eta_{2331} & \eta_{2312} \\ \eta_{3111} & \eta_{3122} & \eta_{3133} & \eta_{3123} & \eta_{3131} & \eta_{3112} \\ \eta_{1211} & \eta_{1222} & \eta_{1233} & \eta_{1223} & \eta_{1231} & \eta_{1212} \end{vmatrix}$$

Благодаря наличию симметрии жидкости, характеризующей вид анизотропии (нематический, смектический, холестерический) конкретного ЖК-полимера, возможно сокращение числа независимых коэффициентов вязкости. Ситуация резко упрощается при рассмотрении простейшего геометрического течения – линейного течения Куэтта. Один из физических принципов требует, чтобы соотношение (19) было инвариантно относительно системы координат. Это приводит к тому, что напряженное состояние жидкости при сдвиговом течении определяется простым тензором

$$\begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \eta_{1112} & \eta_{1212} & 0 \\ \eta_{2112} & \eta_{2212} & 0 \\ 0 & 0 & \eta_{3312} \end{vmatrix} \dot{\gamma}$$

( $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига). В данном случае независимыми являются три компоненты: напряжение сдвига  $\sigma_{12}$  и два нормальных напряжения. Поскольку тензор напряжений несжимаемой жидкости определяется только с точностью до изотропного тензора, напряжения при простом сдвиговом течении могут быть описаны с помощью трех вискозиметрических функций:

$$\sigma_{12} = \sigma(\dot{\gamma}), \quad \sigma_{11} - \sigma_{22} = \sigma_1(\dot{\gamma}),$$

$$\sigma_{22} - \sigma_{33} = \sigma_2(\dot{\gamma}).$$

Эти три материальные функции связаны с компонентами тензора вязкости следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \eta_{1212} \dot{\gamma}, & \sigma_{11} - \sigma_{22} &= (\eta_{1112} - \eta_{2212}) \dot{\gamma}, \\ \sigma_{22} - \sigma_{33} &= (\eta_{2212} - \eta_{3312}) \dot{\gamma}. \end{aligned} \quad (20)$$

С практической точки зрения важной характеристикой текучих сред является вискозиметрическая вязкость  $\eta_V = \sigma_{12} / \dot{\gamma}$ . Измеряя вискозиметрическую вязкость анизотропных сред, мы по существу получаем информацию только относительно одной компоненты тензора вязкости, так как  $\eta_V = \eta_{1212}$ . Типичная зависимость вискозиметрической вязкости  $\eta_V$  от скорости сдвига  $\dot{\gamma}$ , измеренная обычными вискозиметрическими методами, для ЖК-полимеров представлена на рис. 8. Сейчас общепринятой является кривая вязкости, включающая три участка – II, III и IV [52, 53]. Они характерны как для ЖК-растворов, так и для ЖК-расплавов. На начальном участке I (при сверхнизких скоростях сдвига) текучесть ЖК-полимеров столь ничтожна, что не может быть обнаружена грубыми методами. Полученные недавно экспериментальные данные [54] свидетельствуют о существовании области I (плато I). В области II ЖК-полимеры обнаруживают резкое падение эффективной вязкости в узком диапазоне скоростей сдвига. Аномалия вязкости при больших скоростях сдвига (область IV) имеет релаксационную природу и обусловлена анизотропными нелинейными релаксационными процессами, протекающими в ЖК-полимерах.

Из соображений симметрии можно показать, что в изотропной жидкости компоненты тензора вязкости  $\eta_{1112}$ ,  $\eta_{2212}$  и  $\eta_{3312}$  равны нулю. В анизотропной ЖК-среде они как правило не равны нулю. Поэтому первая и вторая разность нормальных напряжений анизотропных жидкостей при малых скоростях сдвига (область линейной вязкоупругости) отличны от нуля. Причем первая разность нормальных напряжений может принимать отрицательные значения для жидкостей, у которых  $\eta_{1112} < \eta_{2212}$ . Вторая разность нормальных напряжений, согласно уравнениям (20), может быть положительна при  $\eta_{2212} > \eta_{3312}$ . Такая необычная реологическая особенность анизотропных жидкостей присуща как некоторым

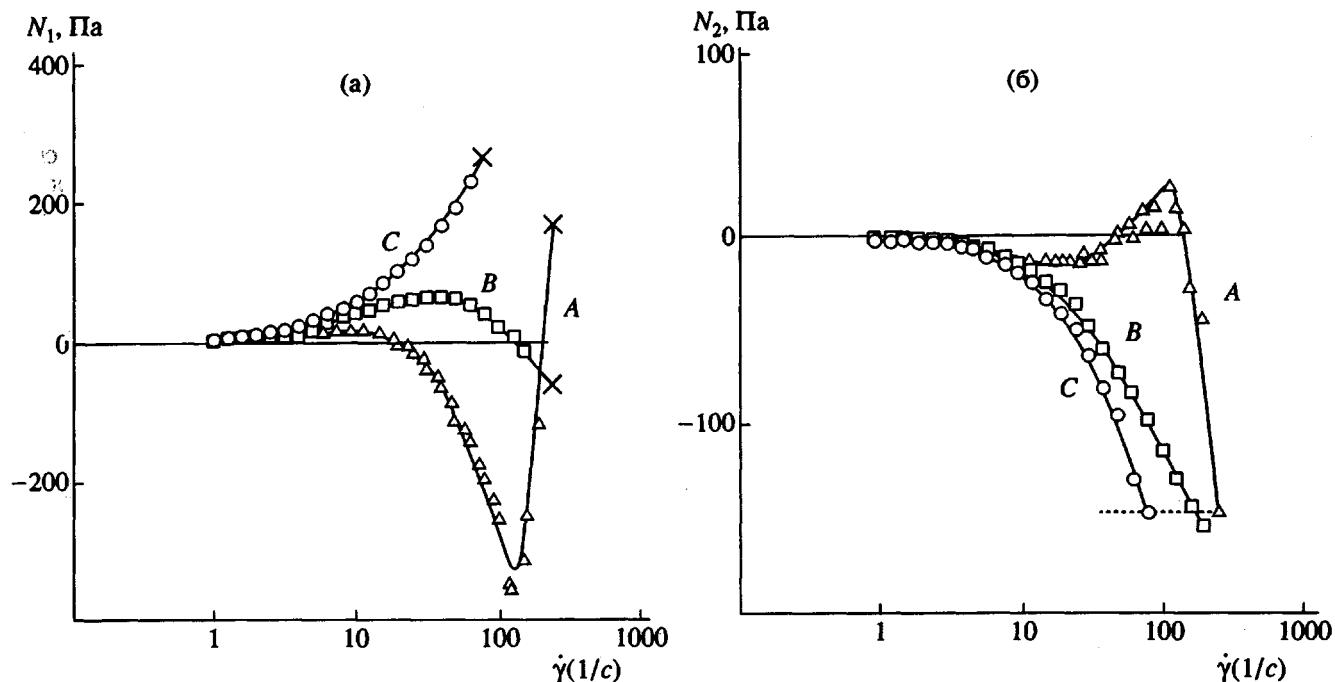


Рис. 9. Первая (а) и вторая (б) разности нормальных напряжений как функции скорости сдвига для ПБГА с  $M = 2.38 \times 10^5$  при концентрациях 13.5 (A), 20 (B) 30% (C).

ЖК-расплавам, так и некоторым растворам ЖК-полимеров (рис. 9 и 10) [55, 56].

#### ЛИНЕЙНАЯ АНИЗОТРОПНАЯ ВЯЗКОУПРУГОСТЬ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

Исходя из представлений неравновесной статистической механики, можно показать, что линейное вязкоупругое поведение жидкостей с произвольной анизотропией можно охарактеризовать на основе интегрального реологического уравнения состояния

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = 2 \int_{-\infty}^t G_{ijke}(t-s) \gamma_{ke}(s) ds, \quad (21)$$

где  $p$  – изотропное давление, а  $\gamma_{ke}$  – тензор скоростей деформации. Это определяющее уравнение является стартовой позицией в исследовании линейной вязкоупругости ЖК-полимеров. Оно справедливо только в пределе малых деформаций и их скоростей.

С феноменологической точки зрения уравнение (21) представляет собой наиболее общую форму линейного вязкоупругого соотношения между напряжением и скоростью деформации. Компоненты  $G_{ijke}(t)$  представляют собой функции релаксации жидкости. Они образуют тензор четвертого ранга и зависят от физических (релаксационных) свойств конкретной жидкости. Тензор функций релаксации обладает рядом особых свойств, определяемых условиями его симметрии.

Введение общих зависимостей (21) не устанавливает конкретный вид входящих в них релаксационных функций. Задача их определения для различных ЖК-полимеров отнюдь не простая. Она является основной целью экспериментальных исследований, а также молекулярно-кин-

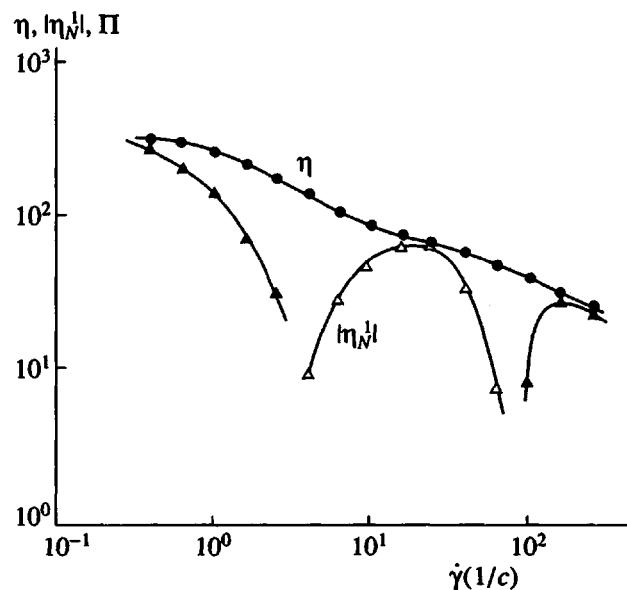


Рис. 10. Сдвиговая вязкость  $\eta$  и абсолютная величина нормальной вязкости  $\eta_N^1$  как функция скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  для ЖК-растворов поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата ПБГ.

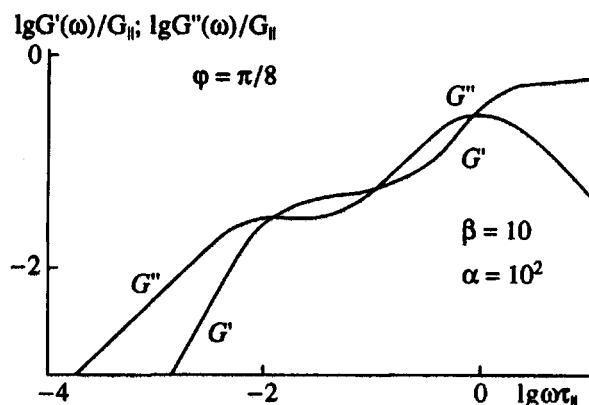


Рис. 11. Частотные зависимости модулей накопления и потерь, определяющих осциллирующее напряжение сдвига нематических вязкоупругих жидкостей.

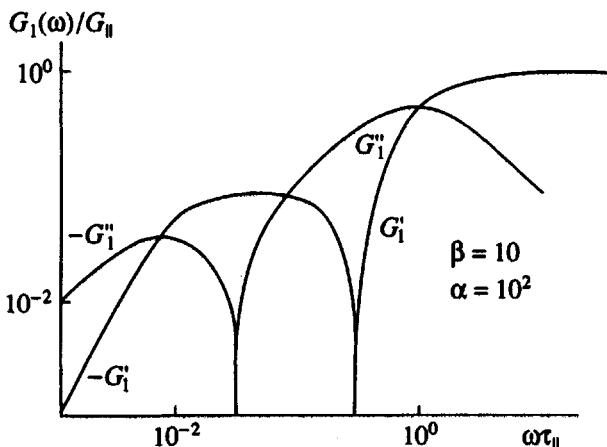


Рис. 12. Частотные зависимости компонент динамического модуля, связанного с первой разностью нормальных напряжений.

тических теорий. Полученная таким образом реологическая информация обеспечивает существенное проникновение в структуру ЖК-полимеров.

Во многих случаях желательно располагать аналитическими представлениями вязкоупругих характеристик  $G_{ijke}(t)$ . В случае изотропных несжимаемых вязкоупругих жидкостей тензор функций релаксации имеет вид

$$G_{ijke}(t) = G(t)I_{ijke}, \quad G(t) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\eta_{\alpha}}{\tau_{\alpha}} \exp(-t/\tau_{\alpha}).$$

Здесь  $\eta_{\alpha}$  и  $\tau_{\alpha}$  — соответственно релаксационные вязкости и времена релаксации. Среди функций релаксации анизотропных жидкостей имеется только  $V$  независимых и их всегда можно записать в виде [57]

$$G_{ijke}(t) = \sum_{\alpha=1}^N C_{ijke} G_{\alpha}(t), \quad 1 \leq N \leq V. \quad (22)$$

Здесь  $C_{ijke}$  — тензоры константы, а  $G_{\alpha}(t)$  — некоторые скалярные функции, которые в случае жидкостей с дискретным релаксационным спектром могут быть представлены в виде конечной суммы экспонент с временами релаксации  $\tau_{\alpha\gamma}$

$$G_{\alpha}(t) = \sum_{\gamma=1}^N \frac{\eta_{\alpha\gamma}}{\tau_{\alpha\gamma}} \exp(-t/\tau_{\alpha\gamma}). \quad (23)$$

Количество членов сумм (22), (23) зависит от свойств жидкости. Частным случаем реологических соотношений (21) и (22) является следующее общее определяющее уравнение для линейных вязкоупругих нематических жидкостей:

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = \int_{-\infty}^t [G_1(t-s)\gamma_{ij}(s)ds + G_2(t-s) \times \\ \times (\gamma_{ie}(s)n_{ej} + \gamma_{je}(s)n_{ei}) + G_3(t-s)n_{ijem}\gamma_{em}(s)] ds.$$

Это уравнение недавно было представлено в работе Ларсона и Мида [51].

Вязкоупругая нематическая жидкость, определяемая уравнениями (12), (13), в пределе малых скоростей деформации сводится к определяющему уравнению линейной вязкоупругости (21) с относительно простым тензором функций релаксации

$$G_{ijke}(t) = G_{\perp} e^{-t/\tau_{\perp}} I_{ijke} + \\ + (G_{\perp} e^{-t/\tau_{\perp}} - G_{\parallel} e^{-t/\tau_{\parallel}}) N_{ijke}. \quad (24)$$

Рассматривая малоамплитудное осциллирующее сдвиговое течение  $\dot{\gamma}(t) \sim e^{-i\omega t}$  нематической вязкоупругой жидкости (уравнения (12), (13)), приходим к выражениям для компонент комплексных моделей, связанных с напряжением сдвига и первой разностью нормальных напряжений [58, 59]

$$G'(\omega) = G'_{\perp}(\omega) \sin^2 2\phi + G''_{\parallel}(\omega) \cos^2 2\phi, \\ G''(\omega) = G''_{\perp}(\omega) \sin^2 2\phi + G''_{\parallel}(\omega) \cos^2 2\phi, \\ G'_1(\omega) = (G'_{\perp}(\omega) - G'_{\parallel}(\omega)) \sin 4\phi, \\ G''_1 = (G''_{\perp}(\omega) - G''_{\parallel}(\omega)) \sin 4\phi. \quad (25)$$

Здесь  $G'_{\parallel}$ ,  $G'_{\perp}$  и  $G''_{\parallel}$ ,  $G''_{\perp}$  — продольные и поперечные (по отношению к директору) модули потерь и накоплений соответственно. Они выражаются через продольные  $\tau_{\parallel}$  и поперечные  $\tau_{\perp}$  времена релаксации следующим образом:

$$G'_{\parallel} = G_{\parallel} \frac{\omega^2 \tau_{\parallel}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\parallel}^2}, \quad G'_{\perp} = G_{\perp} \frac{\omega^2 \tau_{\perp}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\perp}^2}, \\ G''_{\parallel} = G_{\parallel} \frac{\omega \tau_{\parallel}}{1 + \omega^2 \tau_{\parallel}^2}, \quad G''_{\perp} = G_{\perp} \frac{\omega \tau_{\perp}}{1 + \omega^2 \tau_{\perp}^2}, \quad (26)$$

где  $G_{\parallel} = \eta_{\parallel}/\tau_{\parallel}$ , а  $G_{\perp} = \eta_{\perp}/\tau_{\perp}$ . В отличие от изотропных анизотропные вязкоупругие жидкости в области линейной вязкоупругости (область малых скоростей сдвига) обнаруживают отличные от нуля первую  $\sigma_{11} - \sigma_{22}$  и вторую  $\sigma_{22} - \sigma_{33}$  разности нормальных напряжений. Причем эффект нормальных напряжений в этой области имеет тот же порядок, что и касательные напряжения.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости безразмерных динамических модулей от безразмерной частоты  $x = \omega t_{\parallel}$ , вычисленные согласно формулам (25), (26) при различных значениях параметров анизотропии  $\alpha, \beta$  и угле ориентации  $\phi = \pi/8$ . Динамические модули  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$  отчетливо обнаруживают существование двух областей медленной релаксации, связанных соответственно с продольными и поперечными (относительно директора) релаксационными процессами. Наблюдается эффект расщепления спектра больших времен релаксации. Характерной особенностью динамических модулей  $G'_1(\omega)$  и  $G''_1(\omega)$ , связанных с первой разностью нормальных напряжений, является то, что они принимают отрицательные значения в области низких частот.

Существующие экспериментальные зависимости  $G'(\omega)$  и  $G''(\omega)$ , в частности полученные в работах [60, 61] (рис. 13 и 14), могут рассматриваться, во-первых, как относящиеся к различным областям частот (особенно это касается результатов для анизотропных растворов гидроксипропилцеллюлозы, свидетельствующих о наличии при определенных частотах двух плато), и, во-вторых, как касающиеся вязкоупругого поведения ЖК-систем с разной степенью анизотропии. Однако такое сопоставление теоретических предсказаний с экспериментальными данными в настоящий момент, конечно же, носит субъективный характер. Определение анизотропных вязкоупругих характеристик ЖК-полимеров различных классов анизотропии в широкой области частот – задача экспериментов будущего. Приводимые здесь общие теоретические представления позволяют направленно ставить эксперименты для комплексного изучения вязкоупругой анизотропии ЖК-полимеров.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАДАЧИ РЕОЛОГИИ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

Феноменологическая и молекулярная реология ЖК-полимеров находятся на начальной стадии развития. Острая проблема экспериментальной реологии полимеров с ЖК-порядком – прямое измерение анизотропии вязкости и нормальных напряжений. Это требует специальной техники, позволяющей создавать в процессе течения определенную ориентацию. Чрезвычайно важным делом является измерение анизотропии динамических свойств ЖК-полимеров. Это позволит получить информацию об анизотропии

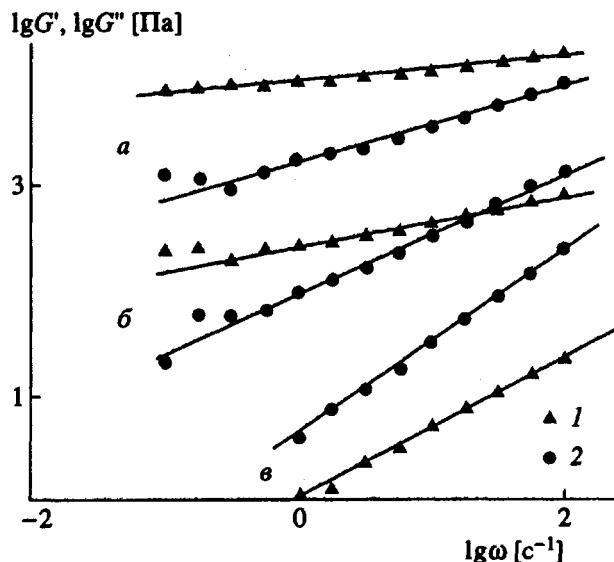


Рис. 13. Частотные зависимости компонент динамического модуля  $G'$  (1) и  $G''$  (2) ЖК-олигомера с  $M_w = 2000$  при 45 (а), 55 (б) и 65°C (в) [60].

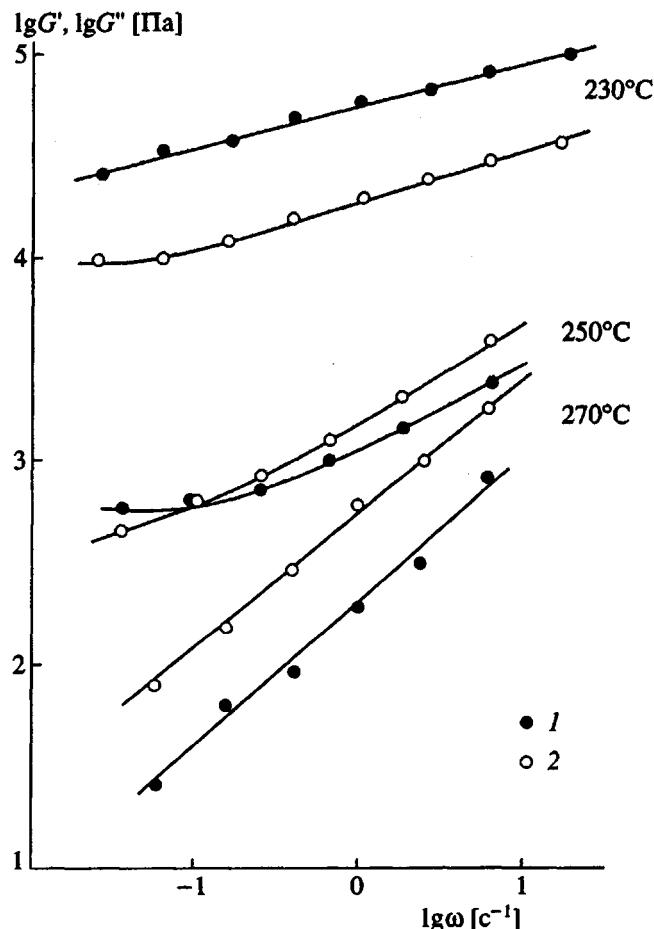


Рис. 14. Частотные зависимости модулей на-копления  $G'(\omega)$  (1) и потерь  $G''(\omega)$  (2) для расплавов ЖК-сополиэфира полиэтилентерефталата с *n*-оксибензойной кислотой.

протекающих в ЖК-полимерах релаксационных процессов. Большой интерес вызывает исследование особенностей реологического поведения анизотропных полимеров в условиях одноосного и двухосного растяжения, неустойчивости их течения.

Основная задача феноменологической реологии ЖК-полимеров – последовательное изучение закономерностей реологического поведения в достаточно широком классе анизотропных вязкоупругих жидкостей с тем, чтобы установить зависимость реологических свойств от значений групп параметров, определяющих вязкоупругую анизотропию.

В области молекулярной реологии актуальной проблемой является построение теории анизотропной вязкоупругости линейных и гребнеобразных ЖК-полимеров, связанной с крупномасштабной динамикой их макромолекул. Здесь возможен существенный прогресс при учете релаксационных свойств анизотропного окружения макромолекул ЖК-полимера. Рассмотрение этого требует значительных математических усложнений и представляет весьма интересную самостоятельную проблему.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Избранные труды: Структура и механические свойства полимеров. М.: Наука, 1979.
2. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
3. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
4. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
5. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
6. Kulichikhin V.G., Volkov V.S., Platé N.A. // Comprehensive Polymer Science, First Supplement, Oxford: Pergamon Press, 1992. P. 385.
7. Де Женн П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977.
8. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
9. Percec V., Tomazos D. // Comprehensive Polymer Science, First Supplement, Oxford: Pergamon Press, 1992. P. 385.
10. Robinson C. // Tetrahedron. 1961. V. 13. P. 219.
11. Hermans J. // J. Colloid. Sci. 1962. V. 17. P. 638.
12. Аэро А.Э., Булыгин А.Н. // Гидромеханика. Сер. Итоги науки и техники. 1973. Т. 7. С. 106.
13. Erickson J.L. // Kolloid. Z. 1960. B. 173. № 2. S. 117.
14. Erickson J.L. // Trans. Soc. Rheol. 1961. V. 5. № 1. P. 23.
15. Frank F.C. // Discuss. Faraday Soc. 1958. V. 25. P. 19.
16. Ландau Л.Д., Лишинц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
17. Leslie F.M. // Quart. J. Mech. Appl. Math. 1966. V. 19. P. 357.
18. Leslie F.M. // Proc. Roy. Soc. London. 1968. V. 307. P. 359.
19. Parodi O. // J. phys. 1970. V. 31. P. 581.
20. Truesdell C. Rational Thermodynamics. McGraw-Hill, 1969.
21. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в акустике. М.: Изд-во иностр. лит. 1952.
22. Кац Е.И., Лебедев В.В. Динамика жидких кристаллов. М.: Наука, 1988.
23. Larson R.G., Doi M. // J. Rheol. 1991. V. 35. P. 539.
24. Miesowicz M. // Nature. 1946. V. 158. № 4001. P. 27.
25. Де Жё В. Физические свойства жидкокристаллических веществ. М.: Мир, 1982.
26. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.
27. Волков В.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2358.
28. Плотникова Е.П., Рогунова М.А., Тальрозе Р.В., Куличихин В.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1761.
29. Волков В.С., Виноградов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 24. № 9. С. 1981.
30. Volkov V.S., Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1984. V. 23. № 3. P. 231.
31. Куличихин В.Г., Васильева Н.В., Платонов В.А., Малкин А.Я., Белоусова Т.А., Ханчик О.А., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1407.
32. Малкин А.Я., Васильева Н.В., Белоусова Т.А., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 26. № 1. С. 200.
33. Kulichikhin V.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 51.
34. Doi M. // J. Phys. 1975. V. 36. № 7/8. P. 607.
35. Doi M. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 229.
36. Wissbrun K.F. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1985. V. 79. № 1. P. 161.
37. Marrucci G. // Advances in Rheology. V. 1. Proc. IXth Int. Cong. Acapulco. Mexico. 1984. Elsevier, Amsterdam. P. 441.
38. Larson R.G., Mead D.W. // J. Rheol. 1989. V. 33. № 2. P. 185.
39. Larson R.G. Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions, Boston: Butterworths, 1988.
40. Marrucci G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1982. V. 72. № 1. P. 153.
41. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics, Oxford Press, New York, 1986.
42. Семенов А.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1983. Т. 85. № 5. С. 54.
43. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
44. Кизии N., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1983. V. 52. P. 3486.
45. Кизии N., Doi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. P. 1031.
46. Дремин Л.И., Волков В.С. Тр. XV Всесоюз. симп. по реологии. Одесса, 1990. С. 73.

47. Bhave A.V., Menon R.K., Armstrong R.C., Brown R.A. // *J. Rheol.* 1993. V. 37. № 3. P. 413.
48. Таран Е.Ю., Придатченко Ю.В., Волков В.С. // Журнал прикл. механики и техн. физики. 1994. № 4. С. 403.
49. Gotlib Y.Y. // *Progr. Colloid. Sci.* 1989. V. 80. P. 245.
50. Даринский А.А., Готлиб Ю.А., Люлин А.В., Нелев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 1211.
51. Даринский А.А., Готлиб Ю.А., Люлин А.В., Нелев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 18.
52. Куличихин В.Г. // Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980. Гл. 3. С. 144.
53. Asada T., Onogi S. // *Pol. Eng. Rev.* 1983. V. 3. № 2 - 4. P. 323.
54. Grizzuti N. // *Theoretical and Applied Rheology*, Proc. XI Int. Congr. on Rheology / Ed. by Moldenaers P. and Kennings R., Brussels: Elsevier, 1992. P. 530.
55. Baek S.G., Magda J.J., Cementwala S., Larson R.G., Grizzuti N. // *Theoretical and Applied Rheology*, Proc. XI Int. Congr. on Rheology / Ed. by Moldenaers P. and Kennings R., Brussels: Elsevier, 1992. P. 516.
56. Kiss G., Porter R.S. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1980. V. 60. P. 267.
57. Волков В.С. // Прикл. матем. и механика. 1982. Т. 46. № 2. С. 248.
58. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // Proc. Golden Jubilee Meet. Brit. Soc. Rheol. and Third Europ. Rheol. Conf. / Ed. by Oliver D.R., Edinburg: Elsevier, 1990. P. 492.
59. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // *Theoretical and Applied Rheology*, Proc. XI Int. Congr. on Rheology / Ed. by Moldenaers and Kennings R., Brussels: Elsevier, 1992. P. 560.
60. Lin Y.G., Zhou R., Chien J.C.W., Winter H.H. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 2014.
61. Васильева О.В., Акулин Ю.Е., Стрелец Б.Н., Ходлов П.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1461.

## Dynamics of Liquid-Crystalline Polymers

V. S. Volkov and V. G. Kulichikhin

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – The paper reviews the results of the theory of dynamics of liquid-crystalline polymers. The effects associated with anisotropic relaxation processes in these “crystalline” liquids are considered. The predictions of the theory are compared with experimental data available in this field. The directions of further research on the rheology of liquid-crystalline polymers are discussed.