

УДК 541.64:532.135

ВЯЗКОУПРУГОСТЬ АНИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ¹

© 2004 г. В. С. Волков, А. К. Терешин, В. Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 05.04.2004 г.

Принята в печать 12.07.2004 г.

Представлены результаты общего анализа анизотропной вязкоупругости ЖК-полимеров и полимерных нанокомпозитов в жидким состоянии. Эти системы рассматриваются как анизотропные вязкоупругие жидкости с несимметричными напряжениями. В качестве иллюстрации релаксационной анизотропии теоретически исследовано осциллирующее сдвиговое течение полимерных нематиков для различных начальных ориентаций директора. Определено релаксационное уравнение ориентации. Впервые экспериментально измерены анизотропные коэффициенты продольной вязкости и продольных динамических модулей для ЖК-полимеров и полимерных суспензий, содержащих плоские силикатные наночастицы. Полученные результаты согласуются с предсказаниями теории.

ВВЕДЕНИЕ

Анизотропные полимерные системы получили в настоящее время широкое распространение. Прежде всего это касается ЖК-расплавов и растворов полимеров, их смесей с изотропными полимерными системами или друг с другом, сшитых ЖК-эластомеров и текучих предшественников (прекурсоров) полимерных нанокомпозитов в условиях эксфолиации. Несмотря на то, что они принадлежат к общему классу вязкоупругих материалов, специфические особенности их структуры влекут за собой анизотропию всех свойств, включая и реологические.

В этих случаях речь идет о термодинамически обусловленной анизотропии структуры и свойств. Однако существует большой круг гетерофазных полимерных систем, в которых при деформировании появляется анизотропия ориентации и морфологии. Прежде всего это относится к смесям несвместимых полимеров, расплавы которых представляют собой вязкоупругие эмульсии, и капли дисперсной фазы способны вытягиваться при течении вплоть до образования замкнутых колец в

ротационных приборах. Превращение таких текучих прекурсоров в твердые материалы сопровождается “наследованием” анизотропии структурных и морфологических образований, что приводит к анизотропии морфологии и соответственно механических характеристик, таких как модуль упругости, прочность, разрывное удлинение. Но в этих случаях следует иметь в виду, что речь идет о наведенной механическим полем анизотропии, исчезающей в равновесных условиях.

Аналогичная ситуация складывается и для полимеров вообще, которые вследствие анизодиаметрии макромолекул могут рассматриваться как потенциально анизотропные системы. Однако только в случае ЖК-упорядочения анизотропия становится внутренним свойством полимерных систем, и реология именно таких объектов будет проанализирована в настоящей работе.

Разнообразие анизотропных полимерных систем и широкий спектр их использования диктуют необходимость разработки общего подхода к анализу их анизотропных вязкоупругих свойств. Простейший пример анизотропных полимеров – ЖК-нематики, которым присуще одно предпочтительное направление ориентации, характеризуемое директором. Самым существенным их отличием от обычных изотропных полимерных материалов является наличие анизотропных времен

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32111 и 04-03-32152), фонда INTAS (грант 00-278), гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-1598.2003.3).

E-mail: klch@ips.ac.ru (Куличихин Валерий Григорьевич).

релаксации. Мы должны представлять себе, что развивающиеся в материале напряжения релаксируют с разной скоростью в зависимости от направления, а характер анизотропной релаксации, порождающей анизотропную вязкоупругость, определяется строением макромолекул и в конечном счете их жесткостью и межмолекулярным взаимодействием, т.е. теми факторами, которые влияют на структуру ЖК-фазы.

Таким образом, вязкоупругие характеристики анизотропных полимерных систем зависят от направления измерения и релаксационной анизотропии. Вследствие этого они являются тензорными и определяются (в отличие от изотропных систем) существенно большим числом скалярных базовых параметров. Экспериментальное измерение тензорных реологических свойств полимерных ЖК-систем – сложнейшая проблема. В целом, эта область реологии находится еще на начальной стадии развития. Не говоря уже о вязкоупругих характеристиках, более простое определение зависящих от ориентации среды коэффициентов вязкости Месовича или Лесли даже для низкомолекулярных жидкых кристаллов не всегда выполнимо, хотя для таких систем практически идеальная одноосная ориентация может быть достигнута приложением магнитных полей разумной напряженности.

В дальнейшем мы рассмотрим наиболее интересные подходы к измерению вязкоупругих характеристик ЖК-полимеров, которые были развиты за последние 10 лет, однако следует принять как непреложный факт, что направляющую роль здесь пока играют теоретические исследования [1–4].

Развитие молекулярных теорий вязкоупругости было начато с лиотропных ЖК-полимеров [5–8]. Исследование молекулярных механизмов анизотропной вязкоупругости термотропных полимеров уделяется значительно меньшее внимание. Наибольший прогресс в описании анизотропной вязкоупругости термотропных ЖК-полимеров в настоящее время достигнут в рамках феноменологического подхода.

Континуальная теория анизотропной вязкоупругости ЖК-полимеров была инициирована работами [1, 4]. В них на основе простых соображений симметрии сформулировано квазилинейное реологическое уравнение состояния с анизот-

ропными временем релаксации и вязкостью. Основная цель указанных работ – описание анизотропной вязкоупругости монодисперсных ЖК-полимеров в области медленной релаксации. Эта теория позволяет также анализировать анизотропную вязкоупругость и ориентационные свойства жидких полимерных нанокомпозитов – расплавов изотропных полимеров, наполненных анизодиаметрическими плоскими частицами наноразмерной толщины. Такие системы можно условно рассматривать как лиотропные жидкые кристаллы, ибо при определенной степени наполнения анизотропные наночастицы формируют ЖК-фазу. Для них анизотропная вязкоупругость порождается совокупностью изотропных вязкоупругих свойств матрицы и анизотропной вязкоупругостью структур, образованных наночастицами, например слоистых силикатов.

Для анализа анизотропной вязкоупругости нематических полимеров в разработанном подходе определяющую роль играет молекулярная гибкость ЖК-полимеров и связанные с ней упругие деформации, которые сопровождают их течение. При этом ориентационная упругость, обусловленная неоднородным распределением директора, играет второстепенную роль. Для низкомолекулярных жидкых кристаллов, наоборот, развивающиеся при течении обычные обратимые деформации очень малы, поэтому основной тип упругости – ориентационная упругость. Хорошим примером систем, в которых молекулярная гибкость играет существенную роль, являются также сшитые ЖК-эластомеры. На этот факт впервые указал De Gennes при анализе их анизотропной упругости в рамках феноменологической термодинамики [9].

В континуальной теории вязкоупругости ЖК-полимеров [1, 4] учитывается эффект релаксационной анизотропии. Релаксационные свойства монодисперсных ЖК-полимеров в области медленной релаксации характеризуются тензором времен релаксации четвертого ранга. Термодинамический подход к реологии анизотропных полимерных систем [10, 11] привел к важному выводу о том, что релаксационная анизотропия ЖК-полимеров и эластомеров может быть естественно описана в рамках термодинамики неравновесных процессов. Таким образом, два разных континуальных подхода приводят к одинаковому результату.

Далее мы ограничимся детальным рассмотрением континуального подхода, который имеет основополагающее значение для исследования симметричной и несимметричной анизотропной вязкоупругости не только ЖК-полимеров, но и текучих полимерных нанокомпозитов. В силу отсутствия удовлетворительной структурной теории этих полимерных систем в настоящее время феноменологический подход для описания их вязкоупругих свойств более предпочтителен. Аналогичная ситуация наблюдается в теории низкомолекулярных жидкых кристаллов. Наибольший успех в описании вязкой нематодинамики достигнут с помощью континуальных теорий [12–14].

ВЯЗКОУПРУГАЯ НЕМАТОДИНАМИКА

С макроскопической точки зрения ЖК-полимеры представляют собой анизотропные вязкоупругие жидкости, реологические свойства которых различны в разных направлениях. В работе [1] предложено простейшее определяющее уравнение анизотропной вязкоупругой жидкости, учитывающее специфику релаксационных свойств монодисперсных ЖК-полимеров в области медленной релаксации:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= -p\delta_{ij} + \tilde{\sigma}_{ij} \\ \tau_{ijke} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij} &= \eta_{ijkl}e_{kl}, \end{aligned} \quad (1)$$

где p – изотропное давление, σ_{ij} – тензор напряжений, а e_{ij} – тензор скоростей деформации. В этой модели тензор напряжений является симметричным. Динамические напряжения $\tilde{\sigma}_{ij}$ описываются релаксационным уравнением первого порядка с тензорными вязкостью η_{ijke} и временем релаксации τ_{ijke} . Релаксационное определяющее уравнение (1) основано на естественном предположении, что течение ЖК-полимеров, как и любых реальных полимерных жидкостей, сопровождается накоплением упругой деформации. Учет анизотропии упругих свойств ЖК-полимеров естественно приводит к анизотропии времен релаксации. Уравнение (1) представляет собой обобщение уравнения Максвелла на случай анизотропных жидкостей с произвольной симметрией. Оно может быть использовано для анализа анизотропной вязкоупругости ЖК-полимеров в области медленной релаксации. Для несжимаемых поли-

мерных нематиков тензор вязкости и тензор времен релаксации записываются как

$$\begin{aligned} \eta_{ijke} &= \eta_1 \alpha_{ijke}^1 + \eta_2 \alpha_{ijke}^2 + \eta_3 \alpha_{ijke}^3 \\ \tau_{ijke} &= \tau_1 \alpha_{ijke}^1 + \tau_2 \alpha_{ijke}^2 + \tau_3 \alpha_{ijke}^3 \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно выражениям (2), симметричная вязкоупругость полимерных нематиков в общем случае может быть описана тремя базисными коэффициентами вязкости η_s и тремя базисными временами релаксации τ_s . Они представляют собой масштабные множители для трех независимых базисных тензоров α_{ijke}^s ($s = 1, 2, 3$), которые являются нелинейными функциями директора n . Эти базисные тензоры определены в работе [1].

В частном случае, когда тензор времен релаксации τ_{ijke} равен нулю, реологические уравнения (1), (2) сводятся к уравнению трансверсально-изотропной жидкости Эриксена [15]. Оно является обобщением реологического закона течения ньютоновских систем на случай одноосно анизотропных вязких жидкостей и может быть представлено в виде

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \eta_{ijkl}e_{kl}, \quad (3)$$

где тензор вязкости η_{ijke} определяется формулой (2).

Хорошо известно, что с точки зрения характера проявления вязкоупругих свойств наблюдается существенное различие между монодисперсными и полидисперсными гибкоцепными полимерами. Особенность монодисперсных полимеров состоит в том, что переход от конечной зоны к зоне плато на частотной зависимости модуля накопления является резким. Таким образом, вязкоупругость линейных монодисперсных полимеров высокой молекулярной массы (с зацеплениями) в области медленной релаксации может быть охарактеризована практически одним временем релаксации. Поэтому естественно предположить, что конечная область анизотропного релаксационного спектра монодисперсных ЖК-полимеров определяется одним тензорным (анизотропным) временем релаксации. Это является главной характерной особенностью континуальной модели (1).

Выбор простейшей инвариантной (яуманновской) производной $D\sigma_{ij}/Dt$ для скорости изменения напряжений во времени основывается на опыте исследования квазилинейной динамики монодисперсных гибкоцепных полимеров. Согласно работам Виноградова [16], Файтельсона и Якобсона [17], модель изотропной жидкости Максвелла с яуманновской производной достаточно хорошо описывает вязкоупругие свойства гибкоцепных полимеров с узким ММР в области медленной релаксации. Отметим, что этот результат согласуется с предсказаниями нерептационной молекулярной модели нелинейной вязкоупругости гибкоцепных полимеров [18]. Она моделирует движение полимерных молекул движением линейной цепочки броуновских частиц в вязкоупругой (релаксирующей) среде, образованной макромолекулами окружения. Эта модель является естественным обобщением модели Каргина–Слонимского–Рауза на случай полимеров с зацеплениями.

АНИЗОТРОПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НЕСИММЕТРИЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ

В классической теории Навье и Стокса [19, 20] элементарные частицы вязких жидкостей трактуются как материальные точки, для которых понятие внутреннего вращения не имеет смысла. Эта модель приводит к симметричным напряжениям. Напряжения, возникающие в жидкости при течении, могут быть связаны только со скоростью ее деформации. Если считать частицы жидкости действительно частицами, способными вращаться, можно получить гораздо более общее выражение для тензора напряжений, согласно которому напряжения в жидкости могут возникать и при отсутствии скольжения ее слоев относительно друг друга. Таким образом, в жидкостях с внутренними степенями свободы (имеется скрытый момент импульса) могут возникать напряжения, которые связаны с их вращением без деформации. Модель изотропной жидкости с внутренними вращениями предложил Born в 1920 г. [21]. Им впервые было введено понятие вращательной вязкости жидкости. Эта модель получила дальнейшее развитие в работе Сорокина [22].

Как известно, для ЖК-сред также необходимо учитывать вращательные степени свободы молекул. Введение внутренних степеней свободы приводит к возникновению несимметричных сило-

вых и моментных напряжений. При этом отсутствует синхронизация между скоростью вращения элемента среды и скоростью внутреннего вращения (вращение директора), что ведет к дополнительной диссипации энергии и дополнительным напряжениям в среде. Первым экспериментальным свидетельством существования несимметричных напряжений (внутренних вращений) в низкомолекулярных жидкостях кристаллах является эксперимент Цветкова [23]. Он показал, что вращающееся магнитное поле вызывает движение жидкого кристалла. Для объяснения данного эффекта Лесли ввел в реологическое уравнение Эриксена зависимость тензора напряжений от относительной скорости директора. Эта теория теперь называется теорией Лесли–Эриксена [24, 25]. Она описывает вязкую анизотропную жидкость с внутренними вращениями.

Однако теория Лесли–Эриксена пренебрегает спиновыми степенями свободы, т.е. взаимодействием между поворотами молекул вокруг собственных осей. Такой эффект становится существенным при течении нематиков между параллельными плоскостями в магнитном поле, когда директор перпендикулярен направлениям течения и градиента скорости. В данном случае поток не разворачивает директор, а вращает частицы среды вокруг директора. Модель вязкой нематической жидкости с учетом спиновых эффектов рассматривалась в работах [26, 27].

В работах [28, 29], исходя из простых соображений симметрии, мы предложили модель анизотропной вязкоупругой жидкости с внутренними вращениями для ЖК-полимеров различной симметрии (нематиков, смектиков и холестериков). Введение спиновых степеней свободы и анизотропии релаксационных свойств среды связано с весьма радикальным видоизменением и обобщением теории Лесли–Эриксена. В этом случае полный тензор напряжений определяется соотношением

$$\sigma_{ij} + p\delta_{ij} = \sigma_{ij}^e + \tilde{\sigma}_{ij}, \quad (4)$$

где p – изотропное давление; σ_{ij}^e – тензор напряжений, связанный с ориентационной упругостью. Динамические несимметричные напряжения $\tilde{\sigma}_{ij}$ выражаются релаксационным уравнением первого порядка

$$\tau_{ijke} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij} = \eta_{ijke} \dot{\epsilon}_{ke} \quad (5)$$

(η_{ijke} – тензор вязкости, τ_{ijke} – тензор времен релаксации). Несимметричный тензор скоростей деформации $\dot{\epsilon}_{ke}$ записывается в виде

$$\dot{\epsilon} = \underline{\underline{\epsilon}} + \underline{\underline{\omega}}, \quad \underline{\underline{\omega}}' = \underline{\underline{\omega}} - \underline{\underline{\omega}} \quad (6)$$

Здесь $\underline{\underline{\epsilon}}$, $\underline{\underline{\omega}}$ – симметричная и антисимметричная части градиента скорости. Внутреннее вращение характеризуется тензором $\underline{\omega}'_{ij} = \varepsilon_{ijk}\omega'_k$, где $\underline{\omega}'$ – угловая скорость внутреннего вращения, ε_{ijk} – антисимметричный единичный тензор. Антисимметричная часть тензора напряжений обусловлена отличной от нуля относительной скоростью внутреннего вращения.

Для нематических вязкоупругих жидкостей тензор вязкости и тензор времен релаксации являются трансверсально-изотропными относительно директора n . В случае несжимаемой жидкости нематический тензор вязкости определяется как сумма

$$\eta_{ijke} = \alpha_{ijke}^0 + \alpha_{ijke}^1 \quad (7)$$

изотропного тензора

$$\alpha_{ijke}^0 = \eta_1 \delta_{ik} \delta_{je} + \eta_2 \delta_{ie} \delta_{jk}$$

и анизотропного тензора четвертого ранга

$$\begin{aligned} \alpha_{ijke}^1 = & \eta_3 n_i n_j n_k n_e + \eta_4 n_i n_k \delta_{je} + \\ & + \eta_5 n_j n_k \delta_{ie} + \eta_6 n_i n_e \delta_{jk} + \eta_7 n_j n_e \delta_{ik} \end{aligned}$$

Нематический тензор вязкости характеризуется семью скалярными коэффициентами вязкости η_α . Нематический тензор времен релаксации имеет аналогичную структуру [28].

В анизотропной вязкоупругой жидкости с несимметричными напряжениями, определяемой уравнениями (5), (6), могут возникать напряжения при ее вращении без сдвиговой деформации. При этом видимое вращение жидкости переходит в скрытую форму внутреннего вращения или, наоборот, вихревое движение жидкости создается за счет внутреннего вращения. Для специального класса анизотропных вязкоупругих жидкостей с

симметричными напряжениями реологическое уравнение (5) сводится к более простому определяющему уравнению (1).

Тензор напряжений для несимметричных жидкостей можно представить в виде суммы симметричной $\tilde{\sigma}_{ij}^s$ и антисимметричной частей $\tilde{\sigma}_{ij}^a$. Реологическое уравнение (5) ведет к взаимосвязанной системе релаксационных уравнений для симметричных и антисимметричных напряжений

$$\begin{aligned} \tau_{[ij][ke]} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}^a}{Dt} + \tau_{[ij](ke)} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}^s}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij}^a &= \eta_{[ij]ke} \dot{\epsilon}_{ke} \\ \tau_{(ij)(ke)} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}^s}{Dt} + \tau_{(ij)[ke]} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}^a}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij}^s &= \eta_{(ij)ke} \dot{\epsilon}_{ke} \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь по индексам в круглых скобках проводится симметризация. Квадратные скобки обозначают антисимметризацию по соответствующим индексам.

Рассмотрим частные случаи, которые существенно упрощают рассмотренную модель вязкоупругой жидкости с внутренними вращениями. Если среда не имеет предпочтительного направления и ее релаксационными свойствами можно пренебречь, то уравнение (5) сводится к определяющему уравнению жидкости Борна [21]

$$\sigma_{ij} + p \delta_{ij} = \eta e_{ij} + \eta_r \omega'_{ij} \quad (9)$$

(η_r – вращательная вязкость), которое можно обобщить на вязкоупругие среды. В случае изотропного тензора вязкости и тензора времен релаксации из выражения (5) получаем следующее релаксационные уравнения для вязкоупругой жидкости Борна:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= -p \delta_{ij} + \tilde{\sigma}_{ij} \\ \tau_1 \frac{D\tilde{\sigma}_{ij}}{Dt} + \tau_2 \frac{D\tilde{\sigma}_{ji}}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij} &= \eta e_{ij} + \eta_r \omega'_{ij} \end{aligned} \quad (10)$$

Несжимаемая изотропная вязкоупругая жидкость с внутренними вращениями характеризуется двумя коэффициентами вязкости η , η_r , и двумя временами релаксации τ_1 , τ_2 . Если пренебречь эффектами вращения вокруг директора и релаксационными (полимерными) свойствами среды, определяющее уравнение (5) сводится к известному

уравнению Лесли–Эриксена для низкомолекулярных жидких кристаллов [24]

$$\tilde{\sigma}_{ij} = \alpha_1 n_i n_j n_k n_s e_{ks} + \alpha_2 n_i N_j + \alpha_3 N_i n_j + \alpha_4 e_{ij} + \alpha_5 n_i n_k e_{kj} + \alpha_6 e_{ik} n_k n_j, \quad (11)$$

где $N_i = \dot{n} - \omega_{ie} n_e = -\omega'_{ie} n_e$. Материальные параметры α_i обычно называются коэффициентами вязкости Лесли. Более простая теория анизотропной жидкости была предложена Эриксеном [15]. Она является специальным случаем жидкости Лесли–Эриксена, когда $\sigma_{ij}^e = 0$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ и $\alpha_5 = \alpha_6$. Анизотропная жидкость Эриксена характеризуется симметричными напряжениями и тремя независимыми коэффициентами вязкости.

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ДИНАМИКА

Динамика директора n , входящего в реологические уравнения полимерных нематических фаз, описывается с помощью дополнительного уравнения, которое характеризует ориентационные свойства среды. Уравнение движения директора анизотропной вязкоупругой жидкости можно вывести непосредственно из уравнения для изменения внутреннего момента импульса [4, 30, 31]

$$\frac{dS_i}{dt} = \sigma_i + \mu_{ei,e} + m_i, \quad \sigma_i = \epsilon_{ijk} \sigma_{jk} \quad (12)$$

(μ_{ij} – несимметричный тензор моментных напряжений). Внутренний момент импульса определяется соотношением $S_i = I_{ie} \omega_e^I$, где $I_{ij} = I_{\perp} \delta_{ij} + (I_{\parallel} - I_{\perp}) n_i n_j$ – тензор вращательной инерции; I_{ij} является дополнительной характеристикой среды и зависит от природы молекул и их взаимной ориентации. Угловая скорость внутреннего вращения $\omega^I = \omega_{\parallel}^I + \omega_{\perp}^I$ складывается из скорости вращения (переориентации) директора $\omega_{\perp i}^I = \epsilon_{ijk} n_j \dot{n}_k$ и скорости вращения вокруг директора $\omega_{\parallel i}^I = \omega_e^I n_e n_i$.

Уравнение (12) учитывает три вращательные степени свободы среды и показывает, что изменение внутреннего момента импульса происходит по трем причинам: в результате действия момента внешних сил m , вследствие действия поверхностных моментных сил $\mu_{ei,e}$ и как результат процесса преобразования внешнего момента импуль-

са во внутренний, описываемого вектором σ_i . Если этот вектор отличен от нуля, то тензор напряжений σ_{ij} несимметричен.

Анализ влияния магнитного поля на жидкие кристаллы обычно основывается на предположении о том, что оно взаимодействует с жидкостью только через момент m , который определяется в виде

$$m = M H, \quad (13a)$$

где H – напряженность магнитного поля, M – вектор намагниченности. При этом для намагниченности в основном используется линейное соотношение

$$M = \chi_{\perp} H + \chi_a (n \cdot H) n \quad (13b)$$

Здесь $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, а χ_{\parallel} и χ_{\perp} – главные значения тензора динамической восприимчивости вдоль и поперек директора соответственно. Магнитный момент $m = n h^m$ можно рассматривать как результат действия на директор эффективного поля $h^m = \chi_a (n \cdot H) H$.

Используя уравнение вращательного движения (12), находим [29] ориентационное уравнение

$$I_{\perp ie} \ddot{n}_e - I_{\parallel} \omega_{\parallel}^I \omega_{\perp i}^I = h_i^{\perp} + 2 n_e \tilde{\sigma}_{ei}^a \quad (14)$$

и спиновое уравнение

$$I_{\parallel} \dot{\omega}_{\parallel}^I = \epsilon_{ijk} n_i \tilde{\sigma}_{jk}^a, \quad (15)$$

которое описывает вращение среды вокруг директора. Здесь $I_{\perp} = I_{\perp} (\underline{\delta} - nn)$ – поперечная компонента тензора вращательной инерции, а $h^{\perp} = h - nn \cdot h$ – поперечная компонента молекулярного поля. Внутренние упругие силы ЖК-нематика и внешние силы, действующие на директор со стороны магнитного поля, могут быть определены с помощью единого молекулярного поля $h = h^e + h^m$, где h^e играет роль молекулярного поля, стремящегося установить одинаковое направление директора во всем объеме нематика. Согласно работе [13], оно определяется как $h_i = \pi_{ei,e} - \partial f_d / \partial n_i$, где $\pi_{ij} = \partial f_d / \partial n_{j,i}$, а f_d – свободная энергия Франка, связанная с искажением поля директора.

При выводе уравнений (14) и (15) учтен только равновесный вклад в моментные напряжения. Он имеет вид [12, 32]

$$\mu_{ei} = \epsilon_{ijk} n_j \pi_{ek} \quad (16)$$

Здесь не рассматриваются эффекты, связанные с неоднородными внутренними вращениями, поэтому динамический вклад в моментные напряжения равен нулю.

Согласно уравнениям (14) и (15), ориентационная и спиновая динамика определяется антисимметричными напряжениями, которые в свою очередь описываются релаксационным уравнением (8). Их анализ показывает, что инерционные и вязкоупругие эффекты могут быть связаны в ориентационной динамике вязкоупругих анизотропных сред при больших временах релаксации. Из моментного уравнения (12) видно, что если можно пренебречь инерцией внутреннего вращения и эффектами ориентационной упругости, то тензор напряжений является симметричным в отсутствие внешних полей. При этом получаем уравнение ориентации директора для полимерных нематиков

$$\frac{Dn_i}{Dt} = F_i \quad (17)$$

с релаксирующей ориентационной силой

$$\tau_{ie} \frac{DF_e}{Dt} + F_i = \lambda(e_{is} n_s - n_i n_s n_k e_{sk}),$$

где $\tau_{ie} = \tau(\delta_{ie} - n_i n_e)$, $Dn_i/Dt = \dot{n}_i - \omega_{ie} n_e$ – относительная скорость директора, τ – ориентационное время релаксации. В случае вязкой нематодинамики оно сводится к известному уравнению ориентации Эриксена

$$\frac{Dn_i}{Dt} = \lambda(e_{is} n_s - n_i n_s n_k e_{sk}) \quad (18)$$

(λ – безразмерный материальный параметр, определяющий характер ориентационного процесса).

Таким образом, ориентационная динамика полимерных (вязкоупругих) нематиков зависит от ускорения директора. Данным эффектом можно пренебречь для процессов переориентации директора, происходящих с малыми ускорениями.

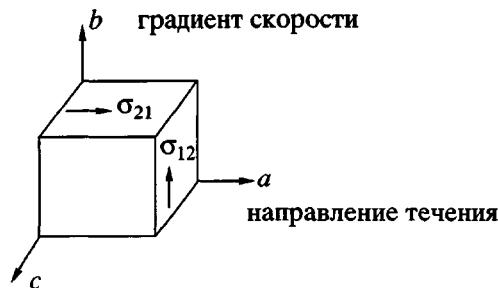


Рис. 1. Касательные напряжения при простом сдвиговом течении.

Тогда для вязкоупругих нематиков можно использовать уравнение ориентации Эриксена, как это было сделано в работе [1]. В общем случае анализ ориентационной динамики высокомолекулярных жидкых кристаллов на основе уравнений ориентации Лесли–Эриксена не является корректным.

В работах [33–35] начаты экспериментальные исследования ориентационной релаксации ЖК-полимеров и обнаружен существенный рост времени релаксации директора нематических гребнеобразных полимеров по сравнению с низкомолекулярными системами.

ПРОДОЛЬНАЯ И ПОПЕРЕЧНАЯ ВЯЗКОСТИ

Для общего описания напряженного состояния любой сплошной среды требуется девять величин – одно нормальное и два касательных напряжения для каждой из трех координатных плоскостей. Общая совокупность напряжений сводится к девяти компонентам: три нормальных напряжения и три пары касательных напряжений. Для сред с симметричными напряжениями из всех девяти компонентов только шесть отличны друг от друга. Это обстоятельство является чрезвычайно важным, так как число неизвестных в общих уравнениях движения среды уменьшается на три.

Рассмотрим простое сдвиговое течение. Для жидкостей с несимметричными напряжениями оно характеризуется только одной парой [4] касательных напряжений σ_{21} и σ_{12} (рис. 1). Первый индекс в них указывает плоскость, на которую действует напряжение, второй – направление его действия. Компоненты касательных напряжений, изображенные на рис. 1, положительны. Таким образом, анизотропные жидкости с несимметрич-

ными напряжениями, к которым относятся и жидкие кристаллы, при простом сдвиговом течении должны характеризоваться двумя вязкостями сдвига

$$\eta_1 = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}}, \quad \eta_2 = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}}, \quad (19)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига. Продольная (относительно направления течения) вязкость сдвига η_1 связана с касательным напряжением, действующим в плоскости, параллельной направлению течения; поперечная вязкость сдвига η_2 обусловлена поперечным касательным напряжением, действующим в плоскости, перпендикулярной направлению сдвига. Для обычных полимерных жидкостей (расплавов и растворов гибкоцепных полимеров) напряжения σ_{21} и σ_{12} совпадают и поэтому достаточно исследовать только одну вязкость сдвига. Традиционные ротационные и капиллярные реологические приборы позволяют измерять продольную вязкость только в одном направлении. Изучать ее анизотропию можно только на специально созданном оборудовании (см. ниже). Измерение поперечной (относительно направления течения) вязкости сдвига анизотропных полимерных жидкостей составляет предмет нетрадиционной вискозиметрии. До сих пор не существует подходов к ее измерению. Это дело будущего.

Важной особенностью нематических жидкких кристаллов является то, что сдвиговые вязкости весьма чувствительны к ориентации директора. В линейной области они зависят только от начальной ориентации. Если фиксировать начальную ориентацию директора с помощью внешнего поля параллельно направлению течения (*a*), параллельно градиенту скорости (*b*) и перпендикулярно к этим двум направлениям (*c*), то можно определить три вязкости сдвига η_1^a , η_1^b и η_1^c . Их обычно называют вязкостями Месовича [36]. Для низкомолекулярных жидкких кристаллов они могут быть вычислены на основе теории Лесли–Эриксена (см., например, работу [13]) и определяются как линейные комбинации вязкостей Лесли.

Согласно изложенному, для жидкких кристаллов при простом сдвиговом течении в общем случае необходимо определять дополнительно три сдвиговые (поперечные) вязкости η_2^a , η_2^b и η_2^c .

Наш расчет показывает, что они связаны с вязкостями Лесли следующими линейными соотношениями:

$$\begin{aligned} \eta_2^a &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_2) \\ \eta_2^b &= \frac{1}{2}(\alpha_4 + \alpha_6 - \alpha_3) \\ \eta_2^c &= \frac{1}{2}\alpha_4 \end{aligned} \quad (20)$$

Необходимо отметить, что простое сдвиговое течение одноосных (нематических) жидкостей, когда отлична от нуля только одна пара касательных напряжений, наблюдается не для всех ориентаций директора. Можно показать, что оно существует тогда и только тогда, когда директор находится в плоскости сдвига, определяемой направлениями течения и градиента скорости, или перпендикулярен этой плоскости. В противном случае простой сдвиг сопровождается появлением при течении еще двух пар касательных напряжений σ_{13} , σ_{31} и σ_{23} , σ_{32} .

Для анизотропных полимерных систем ситуация существенно усложняется наличием анизотропных релаксационных процессов. В данном случае рассмотренные выше продольная и поперечная вязкости зависят как от ориентации директора, так и от характера релаксационной анизотропии. Проиллюстрируем этот эффект на примере вязкоупругих характеристик, определяемых при малоамплитудном осциллирующем сдвиговом течении для трех базовых начальных ориентаций, создаваемых магнитным полем. В области линейной вязкоупругости продольная и поперечная (относительно направления течения) комплексные вязкости сдвига зависят только от начальной ориентации директора.

“Асимметрию” вязкости сдвига можно оценить на основе простого релаксационного уравнения для динамических напряжений с одним анизотропным временем релаксации [4, 30, 31]

$$\tau_{ijk} \frac{D\tilde{\sigma}_{ke}}{Dt} + \tilde{\sigma}_{ij} = \eta_{ijk} e_{ks} + \beta_{ijk} N_k, \quad (21)$$

где N – вектор, характеризующий относительную скорость вращения (переориентации) директора. Оно является частным случаем релаксационного реологического уравнения (5) и учитывает толь-

ко две вращательные степени свободы, пренебрегая эффектами, связанными с вращениями вокруг директора. В случае нулевого тензора времен релаксации $\tau_{ijk} = 0$ релаксационное уравнение (21) сводится к реологическому уравнению теории Лесли–Эриксена (11). Для несжимаемых нематических (одноосных) жидкостей тензоры вязкости η_{ijk} , β_{ijk} и тензор времен релаксации τ_{ijk} являются функциями директора и определяются в виде

$$\begin{aligned}\beta_{ijk} &= \eta_5 n_i \delta_{jk} + \eta_6 n_j \delta_{ik} \\ \eta_{ijk} &= \eta_1 I_{ij(ke)} + \eta_2 n_{ijke} + \eta_3 n_i \delta_{j(k} n_{e)} + \eta_4 n_i \delta_{i(k} n_{e)} \\ \tau_{ijke} &= \tau_1 I_{ij(ke)} + \tau_2 n_{ijke} + \tau_3 n_i \delta_{je} n_k + \tau_4 n_j \delta_{ie} n_k + \\ &\quad + \tau_5 n_i \delta_{jk} n_e + \tau_6 n_j \delta_{ik} n_e\end{aligned}\quad (22)$$

Здесь $I_{ij(ke)} = \delta_{ik} \delta_{je}$ – единичный тензор четвертого ранга, $n_{ijke} = n_i n_j n_k n_e$, $n_i \delta_{j(k} n_{e)} = \frac{1}{2} (n_i \delta_{jk} n_e + n_i \delta_{je} n_k)$.

В силу слабой намагниченности рассматриваемых анизотропных полимерных жидкостей влиянием магнитного поля H на материальные функции можно пренебречь. Это значительно упрощает их реологические уравнения. Входящие в выражения (22) материальные параметры η_i и τ_i могут быть найдены из эксперимента или в рамках молекулярных теорий. Примеры вычислений коэффициентов вязкости Лесли (анизотропной вязкости) из простых молекулярных соображений хорошо известны [5–8].

Частотные зависимости продольной и поперечной вязкости были оценены [4], исходя из определяющих уравнений (21), (22) для простого случая независимой релаксации симметричных и антисимметричных напряжений. На рис. 2 и 3 представлены характерные безразмерные частотные зависимости продольной и поперечной комплексных вязкостей для трех базовых начальных ориентаций директора a , b , c . Анализ этих кривых показывает, что динамические свойства полимерных нематиков существенным образом зависят как от ориентации директора, так и от анизотропии их релаксационных свойств. При этом частотные зависимости поперечной вязкости обнаруживают особенности, не присущие изотропным полимерным жидкостям. Наибольшее отклонение от изотропного поведения жидкости Максвелла (штриховые кривые на рис. 2) при простом сдвиге происходит тогда, когда директор ориентирован параллельно градиенту скорости.

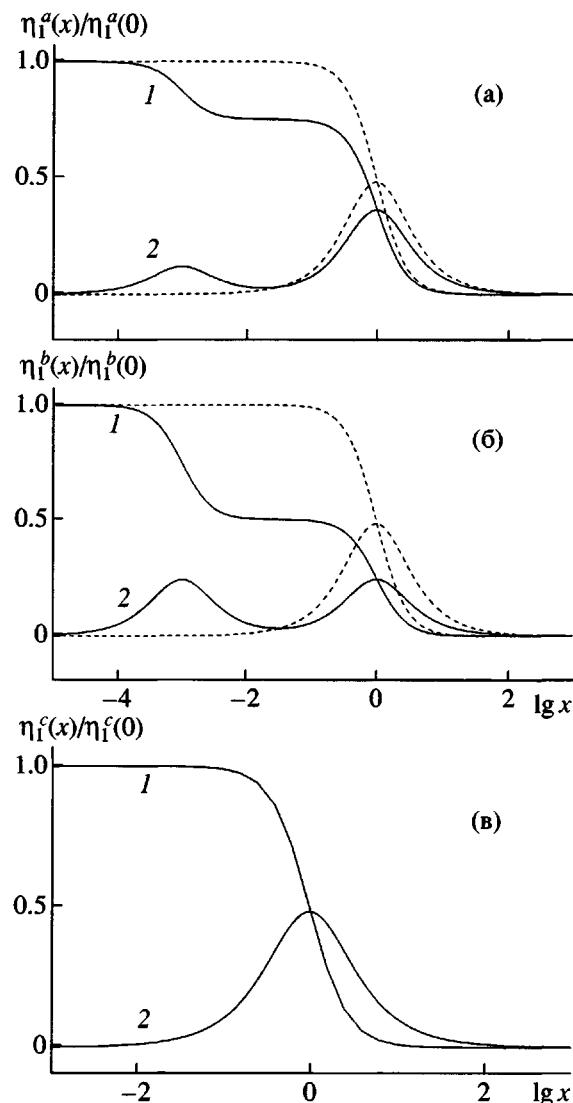


Рис. 2. Зависимости действительной (1) и минимой (2) частей продольной комплексной вязкости $\eta_l(x)/\eta_l(0)$ от безразмерной частоты x для трех ориентаций директора: $\alpha = a$ (а), b (б) и c (в). Штриховые кривые характеризуют вязкоупругость жидкости Максвелла.

Следует отметить, что для ЖК-систем вязкость, соответствующая ориентации директора, параллельной направлению градиента скорости, также максимально отличается от изотропного случая. Как правило, она наибольшая [37–40].

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОДОЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ И АНИЗОТРОПНОЙ ВЯЗКОУПРУГОСТИ

Впервые продольная вязкость, определяемая касательным напряжением σ_{21} , для низкомолекулярных жидкостей кристаллов была измерена

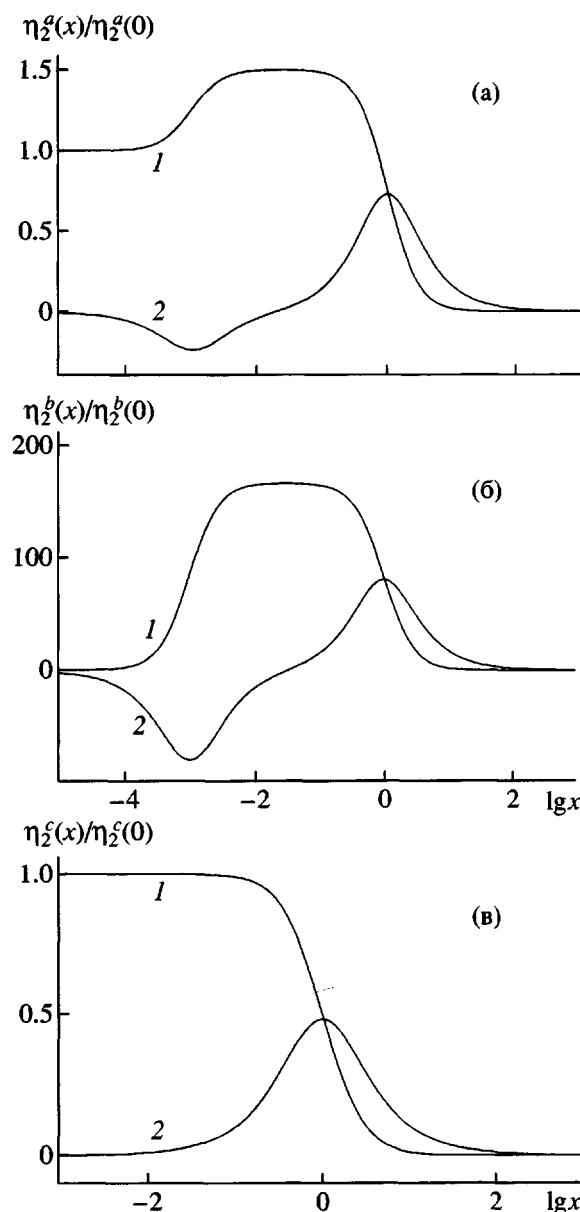


Рис. 3. Безразмерные частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент по-перечной комплексной вязкости $\eta_2(x)/\eta_2(0)$ для трех начальных ориентаций директора $\alpha = a$ (а), b (б) и c (в).

Schenck [41]. На температурной зависимости вязкости был обнаружен максимум в точке перехода в ЖК-состояние. Более поздние работы Месовича [36], Цветкова и Михайлова [42] и других авторов показали наличие зависимости продольной вязкости низкомолекулярных жидких кристаллов от ориентации директора относительно течения. Современное состояние этой проблемы отражено в обзоре [43]. В нем описаны различные

методы измерения продольной вязкости нематических жидкых кристаллов, наиболее широко используемых в практике.

При исследовании анизотропии вязкости ЖК-систем важное значение имеет возможность создания различных (хорошо определенных) ориентаций среды относительно направления течения. Для низкомолекулярных жидких кристаллов это достигается приложением сильных магнитных полей. Для ЖК-полимеров (особенно линейного строения) определенная ориентация в магнитном или электрическом поле разумной напряженности труднодостижима из-за высокой вязкости высокомолекулярных соединений.

Не обсуждая сейчас проблему ориентации полимерных жидких кристаллов с помощью электрического и магнитного поля для реологических исследований (хотя и известны измерения вращательной вязкости гребнеобразных ЖК-полимеров в магнитном поле ЯМР-спектрометра), укажем некоторые подходы к определению продольных коэффициентов вязкости и динамических модулей упругости при различных ориентациях среды относительно направления течения. В качестве ориентирующего средства использовали механическое поле или эффект взаимодействия анизотропной полимерной системы с подложкой. Мы не можем претендовать на количественное сопоставление экспериментальных данных с предсказаниями теории, однако о качественном сопоставлении можно говорить уже сейчас.

Первые попытки измерения анизотропной продольной вязкости были сделаны в 70-х годах XX столетия на примере анизотропных растворов поли-*n*-бензамида в ДМАА с LiCl [44, 45]. Фактически речь шла об оценке трех коэффициентов вязкости Месовича для полимерных жидких кристаллов. Что касается первых двух коэффициентов вязкости η_1^a и η_1^c , соответствующих параллельной и перпендикулярной (относительно направления течения) ориентации среды, то для их оценки впервые была использована простая и оригинальная схема измерения на ротационной паре цилиндр–цилиндр. Одновременно с регистрацией крутящего момента на валу внутреннего (подвижного) цилиндра измеряли и продолжительность падения стального шарика в зазоре при течении анизотропного раствора (рис. 4а). По смыслу рассчитанная по величине крутящего

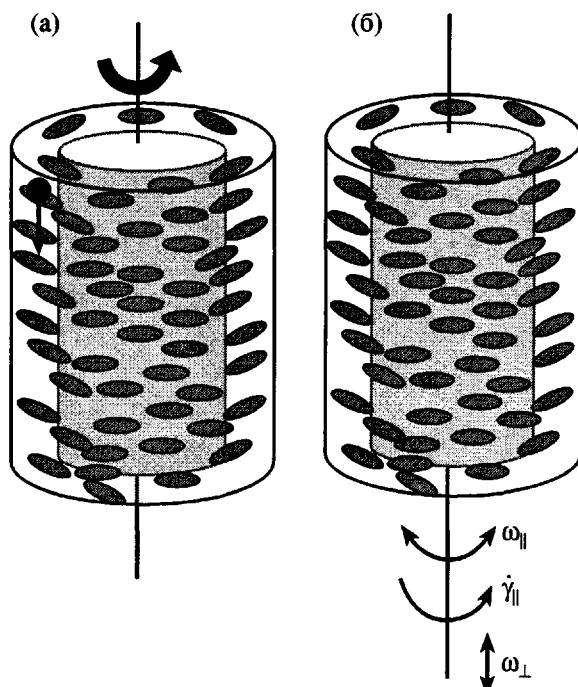


Рис. 4. Схемы измерительных узлов для оценки анизотропии продольных вязкости (а) и комплексного модуля упругости (б).

момента вязкость η_{\parallel} должна быть близка к η_1^a , а рассчитанная по Стоксу вязкость η_{\perp} – к вязкости η_1^c . Зависимости соответствующих вязкостей от скорости сдвига приведены на рис. 5. Как и ожидалось, вязкость $\eta_{\parallel}(\eta_1^a)$ снижается, а вязкость $\eta_{\perp}(\eta_1^c)$ возрастает с увеличением скорости деформации. При определенной скорости обе вязкости достигают постоянства, которое можно интерпретировать как достижение максимально возможной в данных условиях молекулярной ориентации (аномалия вязкости для этих растворов несущественна). Впоследствии ситуация с движением шарика в анизотропной среде была проанализирована теоретически [2, 46].

Для измерения вязкости η_1^b был использован другой оригинальный подход [45], основанный на определенной обработке поверхности стеклянной ячейки (плоского капилляра), приводящей к формированию гомеотропной текстуры ЖК-раствора (длинные оси арамидных макромолекул ориентированы перпендикулярно поверхности стекол). Наклон такой ячейки приводит к деформированию препарата, хотя в этом случае отме-

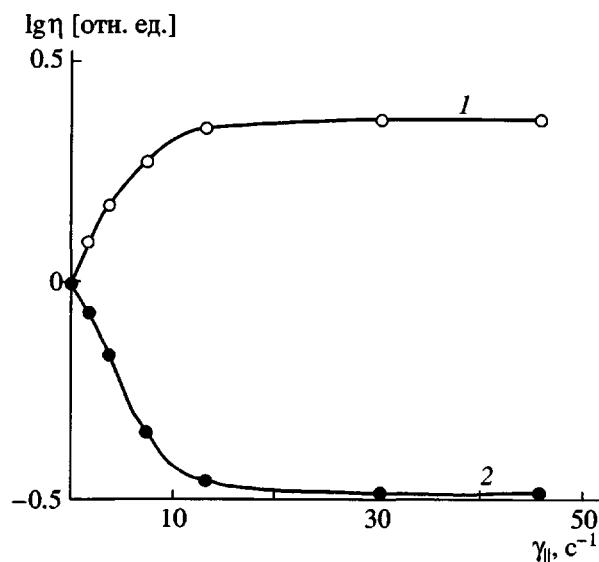


Рис. 5. Зависимость коэффициентов продольной вязкости η_{\perp} (1) и η_{\parallel} (2) от продольного градиента скорости $\dot{\gamma}_{\parallel}$ для 10%-ного раствора поли-*n*-бензамида в ДМАА.

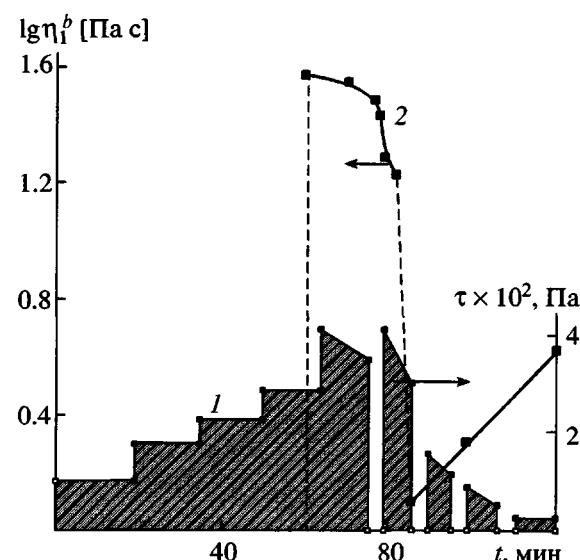


Рис. 6. Кинетика изменения напряжения сдвига τ (1) и вязкости η_1^b (2) гомеотропной текстуры ЖК-раствора поли-*n*-бензамида в наклонной плоской ячейке.

чается наличие предела текучести (рис. 6). После преодоления предела текучести начинается течение практически неразрушенной структуры, скорость которого измеряется микроскопом по скорости перемещения выбранного дефекта текстуры. Такое течение отвечает гомеотропной

ориентации ЖК-препарата. Наступающее вскоре лавинообразное снижение вязкости, сопровождающееся просветлением поля зрения между скрещенными поляроидами, свидетельствует о частичном переходе при сдвиге гомеотропной текстуры в планарную. Замедление потока путем уменьшения угла наклона ячейки с определенным запаздыванием вызывает повышение вязкости, сопровождающееся потемнением поля зрения поляризационного микроскопа (формирование исходной гомеотропной текстуры).

В результате впервые для полимерных жидкких кристаллов при относительно низких скоростях сдвига были оценены три коэффициента вязкости, близкие по смыслу к коэффициентам вязкости Месовича: $\eta_1^a = 6.5 \text{ Па с}$, $\eta_1^b = 35 \text{ Па с}$ и $\eta_1^c = 12 \text{ Па с}$. Порядок величин коэффициентов вязкости такой же, как и для низкомолекулярных жидкких кристаллов, например метоксибензилиден-*n*-бутиланилина (**ММБА**) [43]: минимален коэффициент вязкости η_1^a и максимален коэффициент вязкости η_1^b .

Следующим шагом была разработка подхода к экспериментальному определению анизотропных вязкоупругих свойств. Движущей силой экспериментов такого рода является необходимость использования для анизотропных сред соответствующего "анизотропного реометра", позволяющего проводить измерения динамических модулей в двух ортогональных направлениях, а не традиционных приборов для определения изотропных вязкоупругих характеристик. Прибор ВР-04 был сконструирован и изготовлен в СКБ ИНХС РАН в середине последнего десятилетия XX века [47].

При использовании рабочего узла в виде двух кваксиальных цилиндров (рис. 4б) возникает возможность тестирования анизотропного образца (ЖК-систем, наночастиц Na-монтмориллонита, распределенных в полимерной матрице, анизодиаметричных капель дисперской фазы в расплавах смесей полимеров и т.п.) вдоль и поперек направления его преимущественной ориентации. Главной особенностью прибора является возможность предварительной ориентации испытуемой среды непрерывным сдвигом с последующим воздействием на ориентированный образец маломагнитудных частотных деформаций в угловом

(вдоль ориентации) и осевом (поперек ориентации) направлениях. Более того, в приборе предусмотрен режим наложения синусоидальных колебаний на непрерывный сдвиг, что с учетом возможности работы при температурах до 300°C делает его единственным в мире аппаратом такого рода. В работах бельгийской группы реологов аналогичные возможности достигаются использованием двух различных приборов, изготовленных и испытанных позже виброреометра ВР-04 [48].

Таким образом, прибор позволяет измерять продольную вязкость в установившемся или динамическом (частотном) режиме, а также продольный комплексный модуль вдоль и поперек направления преимущественной ориентации. К сожалению, прибор не позволяет строго задавать и контролировать начальную ориентацию образца, поэтому в начале опыта образец подвергается интенсивному сдвигу в течение определенного времени для создания ориентации, после чего проводятся частотные измерения. Как правило, релаксация созданной непрерывным сдвигом ориентации происходит в течение продолжительного времени, поэтому можно считать, что она не изменяется в процессе определения комплексного динамического модуля. В пользу этого соображения свидетельствует то обстоятельство, что измерение комплексного модуля при первой, самой низкой частоте после снятия частотной зависимости приводит к тому же результату, что и в начале опыта.

Итак, чего мы можем ожидать от эксперимента для подтверждения предсказаний теории? Прежде всего существенного различия продольных реологических характеристик вдоль и поперек директора. В качестве примера функций такого рода приведем частотные зависимости продольного модуля накопления G' и продольной динамической вязкости $\eta' = G''/\omega$ для водного ЖК-раствора гидроксипропилцеллюлозы Klucel (фирма "Hercules", $M = 1.3 \times 10^5$), измеренные в различных направлениях в чисто колебательном режиме и в режиме суперпозиции (рис. 7а и 7б из работы [49]).

В принципе получен ожидаемый результат, а именно: при наложении угловых колебаний на установившееся сдвиговое течение происходит снижение, а в случае осевых колебаний – повышение

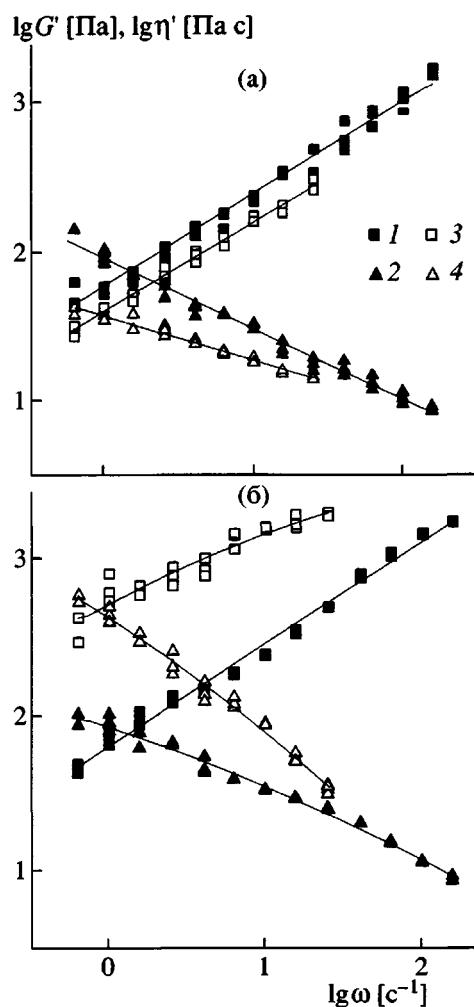


Рис. 7. Частотные зависимости модуля накопления (1, 3) и динамической вязкости (2, 4) для водных ЖК-растворов гидроксипропилцеллюлозы в режиме угловых колебаний и суперпозиции (а), а также в режиме осевых колебаний и суперпозиции (б). $\dot{\gamma} = 0$ (1, 2) и 0.11 c^{-1} (3, 4).

модуля упругости и динамической вязкости по сравнению с данными для чисто колебательных режимов. Обращает на себя внимание асимметрия эффекта, проявляющаяся в том, что динамические характеристики при угловой (параллельной) суперпозиции снижаются в меньшей степени, чем возрастают при осевой (перпендикулярной) суперпозиции. Не исключено, что это может быть обусловлено выходом директора из плоскости сдвига и нарушением условий простого сдвига.

Другой пример относится к жидким прекурсорам нанокомпозитов, т.е. расплавам полипропилена, наполненным 10% слоевого силиката – Na-монтмориллонита. Поверхность элементарных

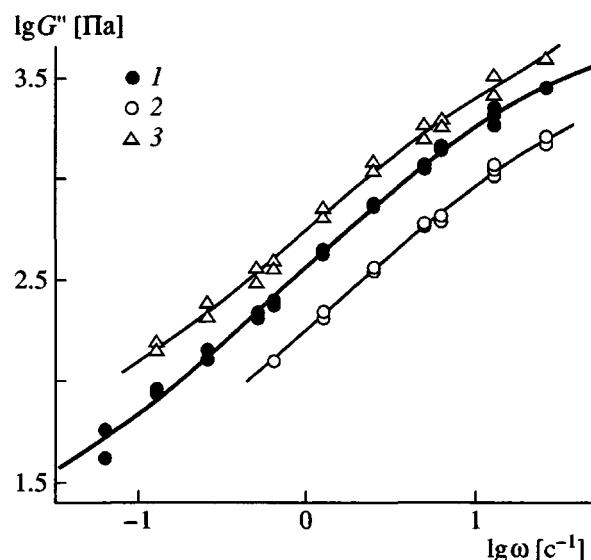


Рис. 8. Частотные зависимости модуля потерь для расплава полипропилена, наполненного 10% модифицированного Na-монтмориллонита, сразу после загрузки (1) и при угловых (2) и севых (3) малоамплитудных колебаниях после 30-минутного ориентирующего сдвига при $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$. $T = 180^\circ\text{C}$.

пластина глины модифицирована диблок-сополимером с блоками ПЭО и сополимера этилена с изобутиленом. В этом случае для ориентации системы использовали предварительный сдвиг со скоростью 1 c^{-1} в течение 30 мин, после чего определяли частотные зависимости модулей в одном из взаимно перпендикулярных направлений. Затем снова включали ориентирующий непрерывный сдвиг с той же скоростью и на то же время, что и в первом случае, и измеряли частотные зависимости модулей в ортогональном направлении.

Экспериментальные результаты для модуля потерь показаны на рис. 8. И для этой системы наблюдается существенная анизотропия продольного модуля потерь, а следовательно, и динамической вязкости. Как и в предыдущем случае, в направлении ориентации модуль ниже, чем в направлении, перпендикулярном ей. Здесь также имеет место небольшая асимметрия эффекта: прирост модуля в ортогональном направлении ниже, чем его снижение в направлении, параллельном ориентации. По-видимому, специфическая ориентация директора с выходом элементов структуры из плоскости сдвига является скорее правилом, чем исключением.

Таким образом, во всех случаях продольные реологические характеристики, измеренные в направлении ориентации директора, оказываются значительно ниже соответствующих характеристик в трансверсальном направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлена общая методология анализа анизотропной вязкоупругости ЖК-полимеров и жидких полимерных нанокомпозитов, которые характеризуются анизотропными релаксационными свойствами и несимметричными напряжениями. Особенность этих систем состоит в том, что они сочетают в себе анизотропные свойства жидких кристаллов и релаксационные (вязкоупругие) свойства полимеров. ЖК-полимеры и полимерные нанокомпозиты рассматриваются с позиций анизотропных вязкоупругих жидкостей с внутренними вращениями. Предложенные из простых соображений симметрии определяющие уравнения описывают наряду с анизотропией вязкости анизотропию динамических характеристик и ориентационной релаксации. Представленный теоретический анализ ограничивается областью квазилинейной динамики.

Прямая экспериментальная проверка теории несимметричной вязкоупругости в отсутствие внешних полей в настоящее время невозможна, поскольку не существует рациональных подходов к измерению поперечной вязкости сдвига. Что же касается анизотропии продольной вязкости, то она была экспериментально исследована на примере ЖК-растворов ароматических полиамидов. Анизотропия продольных вязкоупругих характеристик была измерена для ЖК-растворов окси-пропилцеллюзы, ЖК-расплавов алкилен-ароматического сополиэфира, их смесей с изотропными растворами и расплавами соответственно [49], а также для расплавов изотактического полипропилена, наполненного частицами Na-монтмориллонита. Последняя система представляет собой жидкий предшественник нанокомпозита на основе полимерной матрицы и частиц слоевых силикатов, способных формировать ЖК-фазу.

Основным результатом проведенных экспериментов является обнаружение релаксационной анизотропии в ЖК-полимерах и нанокомпозитах. Этот факт поддерживает основное положение те-

ории о существовании в полимерных системах анизотропных релаксационных процессов.

Теоретическое рассмотрение сильно нелинейных вязкоупругих эффектов в ЖК-полимерах достаточно сложно. Заметного продвижения в этом направлении следует ожидать в рамках термодинамического подхода. В работах [10, 11, 50] начаты исследования анизотропной нелинейной вязкоупругости разных полимерных систем с различной степенью жесткости в рамках термодинамики необратимых процессов. Весьма существенным здесь является то, что физика таких сплошных сред не может быть описана в общей форме ни механикой, ни электро(магнито)динамикой в отдельности. Только термодинамика необратимых процессов дает возможность получить общее описание макроскопических свойств анизотропных полимерных систем. При этом в рамках единого подхода можно исследовать анизотропную вязкоупругость полимерных жидкостей и твердых или высокоэластических тел, например ЖК-эластомеров [51, 52]. Неравновесная термодинамика дает общую основу для описания макроскопических свойств различных анизотропных полимерных систем в равновесной и неравновесной ситуациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // J. Rheol. 1990. V. 34. P. 281.
2. Kulichikhin V.G., Volkov V.S., Platé N.A. Comprehensive Polymer Science, First Supplement / Ed. by Aggarwal S., Russo S. New York: Pergamon Press, 1992. P. 385.
3. Волков В.С., Куличихин В.Г. // Высокомолек. со-ед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1776.
4. Volkov V.S., Kulichikhin V. G. // Rheol. Acta. 2000. V. 39. P. 360.
5. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. New York: Oxford Press, 1986.
6. Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
7. Marrucci G., Greco F. // Adv. Chem. Phys. 1993. V. 86. P. 331.
8. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998.
9. De Gennes P.G. Liquid Crystals in One- and Two Dimensional Order / Ed. by Helfrich W., Kleppke G. Berlin: Springer, 1980. P. 231.

10. Leonov A.I., Volkov V.S. // Los Alamos e-print archive: cond mat. ArXiv.org. 2002. N. 0202275.
11. Leonov A.I., Volkov V.S. // Иж.-физ. журн. 2003. Т. 76. № 3. С. 24.
12. Аэро А.Э., Булыгин А.Н. // Гидромеханика. Итоги науки и техники. 1973. Т. 7. С. 106.
13. De Gennes P.G., Prost G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993.
14. Кац Е.И., Лебедев В.В. Динамика жидкокристаллов. М.: Наука, 1988.
15. Erickson J.L. // Kolloid Z. 1960. V. 173. P. 117.
16. Виноградов Г. В. // Механика полимеров. 1977. № 6. С. 1062.
17. Якобсон Э.Э., Файтельсон Л.А. // Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 328.
18. Volkov V.S., Vinogradov G.V. // Rheol. Acta. 1988. V. 26. P. 96.
19. Navier M. // Mem. de l'Acad. des Sci. 1826. № 6. P. 389.
20. Stokes G.G. // Math. and Phys. Pap. 1847. № 1. P. 75.
21. Born M. // Z. Physik. 1920. V. 1. P. 221.
22. Сорокин В.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1943. Т. 13. № 7–8. С. 306.
23. Цветков В.Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1939. Т. 9. № 5. С. 603.
24. Leslie F.M. // Arch. Ration. Mech. Anal. 1968. V. 28. P. 265.
25. Carlson T., Leslie F.M. // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 9. P. 1267.
26. Allen S.J., de Silva C.N. // J. Fluid Mech. 1966. V. 24. P. 801.
27. Аэро Э.Л., Булыгин А.Н. // Гидромеханика. 1973. Т. 7. № 1. С. 106.
28. Volkov V.S. // Macromol. Symp. 2000. V. 160. P. 261.
29. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // Proc. 6 Eur. Conf. on Rheology / Ed. by Muenstedt H., Kaschta J., Merten A. Erlangen, Germany, 2002. P. 407.
30. Волков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1150.
31. Volkov V.S. Proc. 4 Eur. Conf. on Rheology "Progress and Trends in Rheology" / Ed. by Emri I. Portoroz. Slovenia, 1998. P. 240.
32. Leslie F.M. // Continuum Mech. Thermodyn. 1992. V. 4. P. 167.
33. Gotz S., Stille W., Stroble G., Scheuermann H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1520.
34. Van der Putten D., Schwenk N., Spiess H.W. // Liq. Cryst. 1989 V. 4. № 3. P. 341.
35. Bock F.J., Kneppre H., Schneider F. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 3848.
36. Miesowicz M. // Nature. 1946. V. 158. № 4001. P. 27.
37. Porter R. S., Johnson J. F. // Rheology / Ed. by Erich F.R. New York: Acad. Press, 1967. V. 4.
38. Gahwiller Ch. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 20. P. 301.
39. Kneppre H., Schneider F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 65. P. 23.
40. Benicewicz B.C., Johnson J.F. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 65. P. 111.
41. Schenck R. // Phys. Chem. 1898. V. 27. P. 167.
42. Tsvetkov V.N., Mikhailov G.M. // Acta Physicochim. USSR. 1938. V. 8. P. 77.
43. Беляев В.В. // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 3. С. 267.
44. Малкин А.Я., Васильева Н.В., Белоусова Т.А., Кулличихин В.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 61. № 1. С. 200.
45. Kulichikhin V.G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 51.
46. Волков В.С. // Прикл. математика. и механика. 1982. Т. 46. № 2. С. 248.
47. Kulichikhin V., Volkov V., Vasil'eva O. / Proc. Polymer Processing Society Meeting. Stuttgart, Germany, 1995. P. 4.2.
48. Vermant J., Walker L., Moldenaers P., Mewis J. // J. Non-Newton. Fluid. Mech. 1998. V. 79. № 1. P. 173.
49. Кулличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2235.
50. Leonov A.I., Volkov V. S. // Proc. 6 Eur. Conf. on Rheology / Ed. by Muenstedt H., Kaschta J., Merten A. Erlangen, Germany, 2002. P. 315.
51. Leonov A.I., Volkov V.S. // Los Alamos e-print archive: cond mat. ArXiv. org. 2003. № 0302128.
52. Леонов А.И., Волков В.С. // Иж.-физ. журн. 2004. Т. 77. № 4. С. 36.

Viscoelasticity of Anisotropic Polymer Systems

V. S. Volkov, A. K. Tereshin, and V. G. Kulichikhin

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Results of the general analysis of anisotropic viscoelasticity of LC polymers and polymer nanocomposites in a liquid state are reported. These systems are considered as anisotropic viscoelastic liquids with asymmetric stresses. The oscillating shear flow of polymer nematics is theoretically analyzed at various initial director orientations as an illustration of relaxation anisotropy. The relaxation equation of orientation is derived. The anisotropy of longitudinal viscosity and longitudinal dynamic moduli for LC polymers and polymer suspensions containing plain silicate nanoparticles are experimentally measured for the first time. The results obtained agree with theoretical predictions.