

УДК 541.64:532.135:547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ИЗОТРОПНЫХ И АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЗЫ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОМ¹

© 2004 г. В. Ф. Шумский*, И. П. Гетманчук*, А. К. Терешин**, В. Г. Куличихин**

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.05.2004 г.
Принята в печать 19.07.2004 г.

Исследованы морфология потока и вязкоупругие свойства изотропного и жидкокристаллического растворов гидроксипропилцеллюзы, низкомолекулярного полиизобутилена и их смесей в режимах установившегося течения и малоамплитудного осциллирующего деформирования. Правило Кокса–Мерца выполняется для всех изученных систем. Изотропный 25%-ный раствор гидроксипропилцеллюзы проявляет ньютоновское поведение при низких скоростях сдвига. Анизотропный 50%-ный раствор гидроксипропилцеллюзы является существенно неニュтоновским во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига. Обнаружено заметное увеличение как диссипативных, так и упругих характеристик смесей по сравнению с исходными компонентами при небольших скоростях и частотах. Снижение масштаба положительного отклонения величин вязкости смесей от аддитивных значений при высоких скоростях сдвига объясняется уменьшением вклада межфазных границ в диссипативные потери. Нормальные напряжения для изотропного и анизотропного растворов при низких скоростях сдвига сопоставимы. При высоких скоростях макроупругость изотропного раствора становится значительно выше, чем для ЖК-раствора. Обнаруженные особенности реологического поведения систем с изотропной и анизотропной матрицей трактовали на основе сходства и различия поведения сетки зацеплений и гипотетической сетки дефектов (дисклинаций).

ВВЕДЕНИЕ

Течение расплавов смесей несовместимых полимеров сопровождается формированием сложной морфологии потока, особенности которой зависят от вида деформирования (сдвиг или одноосное растяжение), фазового состояния компонентов (изотропного или жидкокристаллического), межфазного взаимодействия, реологических характеристик фаз и т.п. Как общее правило принимается [1, 2], что близость величин вязкости и упругих характеристик компонентов приводит к формированию при сдвиговом течении хорошо развитой фибрillярной морфологии дискретных элементов дисперсной фазы, ориентирован-

ных вдоль направления течения (формования). Однако при существенной разнице в величинах вязкости расплавов полимеров, составляющих композицию, возникающая при сдвиге морфологическая картина оказывается более сложной.

В частности, если вязкость матрицы намного ниже вязкости дисперсной фазы, морфологические элементы дисперсной фазы остаются практически сферическими при самых высоких скоростях сдвига $\dot{\gamma}$, поскольку низковязкая матрица не способна генерировать на стенке рабочего узла и переносить в глубину потока напряжения сдвига, достаточные для деформирования высоковязких капель. При значительном превышении вязкостью матрицы вязкости дисперсной фазы маловязкие фазовые формирования имеют тенденцию растекаться, образуя двумерные чешуйки, пленки, ленты и т.п. [3]. Предельным случаем морфо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (грант 00-00278).

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

логии такого вида являются замкнутые кольца, образующиеся при течении гетерофазной смеси с низковязкой (и анизотропной) дисперсной фазой в однородном сдвиговом потоке, характеризуемом в различных точках одним и тем же значением скорости сдвига (рабочий узел конус–плоскость). Использование термина “анизотропная фаза” подчеркивает то обстоятельство, что способность к растеканию и деформированию вообще существенно выше для ЖК-расплавов и растворов, обладающих анизотропией реологических свойств, чем для обычных (изотропных) расплавов [4].

Очень часто объектами исследования реологических и морфологических характеристик смесей полимеров являются системы, представляющие сугубо практическую важность, хотя для них очень трудно варьировать фазовое состояние компонентов и их реологические свойства. Между тем, только на модельных системах возможно обнаружение систематически накапливающихся изменений поведения, приводящих к проявлению общих закономерностей явления. Относительно редким примером такой модельной смеси может служить гетерогенная смесь заведомо несовместимых компонентов: низкомолекулярных ПДМС и ПИБ [5]. В этом случае оба олигомера являются изотропными расплавами с ньютоновскими свойствами при комнатной температуре, что существенно облегчает процедуру визуализации потока и нахождения связи между его морфологией и реологическими свойствами смесей.

Как уже указывалось выше, кроме соотношения вязкостей полимеров смеси значительное влияние на структурообразование при течении оказывает межфазное напряжение, отражающее способность капель вытягиваться и ориентироваться в потоке. В этом случае определяющую роль в развитии исходной морфологии смеси и ее трансформации при течении играет фазовое состояние компонентов. Наиболее простым вариантом изменения фазового состояния является использование одного из компонентов в виде ЖК-расплава или раствора.

В работе [6] мы попытались оценить роль термотропной ЖК-фазы в особенностях фазовой морфологии расплавов смеси изотропного и анизотропного термопластов (здесь и далее термины “жидкокристаллический” и “анизотропный” для

расплавов и растворов жесткоцепных полимеров являются синонимами). Было показано, что капли дисперсной фазы анизотропной структуры легче ориентируются в потоке по сравнению с каплями изотропной фазы, образуя в пределе ультратонкие жидкие нити. Использование смеси двух термопластов позволило судить лишь о финальных стадиях развития морфологии – по микроскопическому анализу охлажденных (закаленных) образцов с определенной реологической предысторией.

Наблюдение за эволюцией морфологии смесевого потока *in situ*, как правило, ограничено следжением за изменением формы отдельных капель, их пар и ансамблей, содержащих небольшое число капель [7, 8]. Формирование реальной макроскопической морфологии потока в рабочем узле конус–плоскость, в частности, было описано в работе [9]. Так как для термотропных линейных ЖК-полиэфиров практически невозможно реализовать условия их существования либо в ЖК-фазе, либо в изотропной фазе (как правило, переход в изотропное состояние происходит выше 400°C), для модельных экспериментов использовали лиотропные ЖК-системы, в которых фазовое состояние легко варьируется изменением концентрации раствора. Наиболее подходящими для этой цели являются водные растворы гидроксипилцеллюлозы (ГПЦ) как доступные, легко получаемые, хорошо охарактеризованные и описанные в литературе [10–13]. В работе [9] партнером растворов ГПЦ в смесевых композициях являлись растворы полизобутилена (ПИБ) в декалине. Несмотря на то, что дисперсная фаза ЖК-растворов ГПЦ легче образует при течении стабильные жидкие нити, а в рабочем узле конус–плоскость даже концентрические кольца, наличие в системе двух растворителей с их возможной взаимной миграцией вызывало трудности в оценке состава и состояния межфазных поверхностей.

В настоящей работе в качестве модельной системы была выбрана смесь изотропных или анизотропных водных растворов ГПЦ с низкомолекулярным ПИБ в блоке (фактически низковязкого расплава при комнатной температуре). Реологические свойства смесей водных растворов ГПЦ с расплавом ПИБ в литературе не описаны. Таким образом, цель работы – исследование морфологии и реологических свойств лиотропно-термотропных смесей растворов ГПЦ с ПИБ. Изменяя

концентрацию ГПЦ, можно получить либо изотропные, либо ЖК-растворы примерно с одинаковой вязкостью, что позволяет легко варьировать фазовое состояние одного из компонентов смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были ГПЦ с $M \sim 8 \times 10^4$ (марка Klucel EF, фирма "Hercules") и низкомолекулярный ПИБ (марка Parapol 1300, фирма "Exxon"). Водные растворы ГПЦ готовили способом, предложенным в работах [14, 15], многократно осуществляя переход системы через линию ликвидуса фазовой диаграммы ($\sim 44^\circ\text{C}$) в циклах нагревание–охлаждение для более быстрой гомогенизации. Несколько циклов нагревания до 70°C с последующим охлаждением до комнатной температуры приводило к получению гомогенных растворов в течение 1–2 недель.

Концентрация изотропного раствора составляла 25 мас. % (ГПЦ-25), а анизотропного раствора – 50 мас. % (ГПЦ-50). В первом случае приготовленный раствор был прозрачным, во втором – опалесцирующим в результате формирования холестерической ЖК-фазы, типичной для производных целлюлозы. Вязкости того и другого раствора были близки вследствие их местоположения либо на восходящей (ГПЦ-25), либо на нисходящей (ГПЦ-50) ветвях концентрационной зависимости вязкости (рис. 1). Левая ветвь относится к изотропным, правая – к ЖК-растворам, легко ориентирующимся при сдвиге.

Смеси ГПЦ-25 и ГПЦ-50 с ПИБ состава 8 : 2, 5 : 5 и 2 : 8 готовили вручную тщательным механическим перемешиванием в течение нескольких минут. После того как воздушные пузырьки в смесях выходили на поверхность, верхний слой удаляли, поэтому объектами реологических и морфологических исследований были системы, не содержащие видимых пузырьков. Исходные растворы и смеси во избежание испарения воды хранили в герметичных стеклянных сосудах в холодильнике при 4°C .

Реологические характеристики компонентов и их смесей в режимах установившегося течения (напряжение сдвига τ , первую разность нормальных напряжений N_1) и гармонических малоамплитудных колебаний (модуль потерь G'' и модуль на-

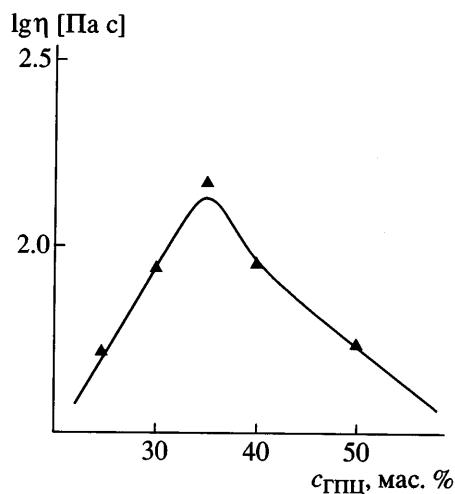


Рис. 1. Концентрационная зависимость вязкости водных растворов ГПЦ.

копления G') измеряли на реометре ПИРСП-03 [16] при 20°C в диапазоне изменения скорости сдвига $\dot{\gamma} = (7.3 \times 10^{-3}) - (3.3 \times 10^2) \text{ с}^{-1}$ и частоты $\omega = (2.5 \times 10^{-2}) - (1.7 \times 10^1) \text{ с}^{-1}$. Использовали рабочий узел конус–плоскость (угол при вершине конуса радиусом 19.9 мм составлял $1^\circ 58'$).

Для предотвращения испарения воды из образцов в процессе длительного эксперимента на границе рабочего узла реометра создавали гидравлический затвор. Для этой цели брали минеральное масло, которое несовместимо с объектами исследования. Поскольку вязкость минерального масла несопоставимо низка по сравнению с вязкостью изучаемых образцов, его присутствие на периферии рабочего узла не сказывалось на величине измеряемых реологических характеристик.

Начальную морфологию смесей изучали с помощью оптического микроскопа. Для этой цели небольшое количество смесей, приготовленных как описано выше, помещали между двумя стеклянными пластинками толщиной 0.8 мм и выдерживали под небольшим давлением (0.1 МПа) в течение 5 мин. Толщина полученных пленок между пластинками составляла $\sim 20 \text{ мкм}$.

Эволюцию морфологии в процессе течения в рабочем узле конус–плоскость изучали с помощью прозрачного узла, описанного в работе [9]. По сравнению со стандартной ячейкой металлическую плоскость заменили на прямоугольную призму полного внутреннего отражения, которая,

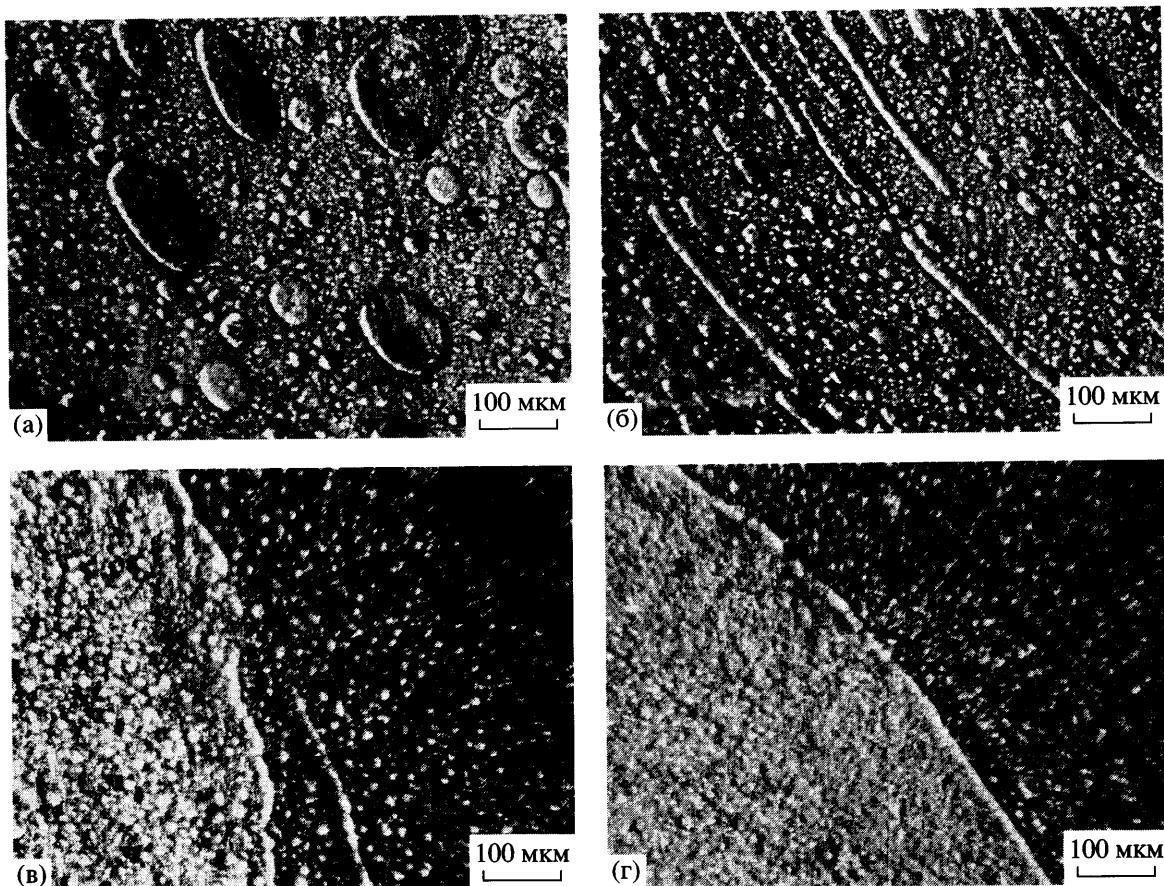


Рис. 2. Исходная морфология смеси ГПЦ-25 : ПИБ = 5 : 5 (а), ее эволюция при течении (б), процесс слияния капель ПИБ (в) и его завершение (г).

во-первых, позволяла видеть, что происходит в рабочем зазоре при течении, и, во-вторых, будучи соединенной с измерителем крутящего момента, играла роль элемента рабочего узла. Регистрацию эволюции морфологии осуществляли с помощью микроскопа и фотокамеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология потока

Морфология смесей изотропного раствора ГПЦ-25 и ПИБ в покое характеризуется как капельно-матричная дисперсия. Средний диаметр капель дисперсной фазы составляет ~3 мкм. Характер изменения морфологии в потоке определяется во многом не только реологическими свойствами компонентов, но и определяет их вследствие вытягивания и ориентации капель той или иной фазы.

Для большинства композиций наблюдается традиционное изменение гетерогенной морфоло-

гии во времени: крупные капли вытягиваются вдоль линий тока криволинейного потока и по достижении критического радиуса Тэйлора рвутся на сферические капли, практически не изменяя свою форму при дальнейшем деформировании. Мелкие капли почти не претерпевают каких-либо изменений в сдвиговом потоке.

Однако для наиболее гетерогенной композиции с равным содержанием компонентов (ГПЦ-25 : ПИБ = 1 : 1) наблюдается специфическое изменение морфологии потока во времени при постоянной скорости сдвига. В этом случае нельзя говорить о формировании взаимопроникающей или сосуществующей морфологии, ибо в начальный момент легко визуализируются капли ПИБ различного размера в матрице изотропного водного раствора ГПЦ (рис. 2а). При течении с $\dot{\gamma} = 1 \text{ с}^{-1}$ крупные капли вытягиваются и, достигая критического диаметра, разрушаются (рис. 2б). В дальнейшем они не остаются инертными по отношению друг к другу, а начинают коалесцировать

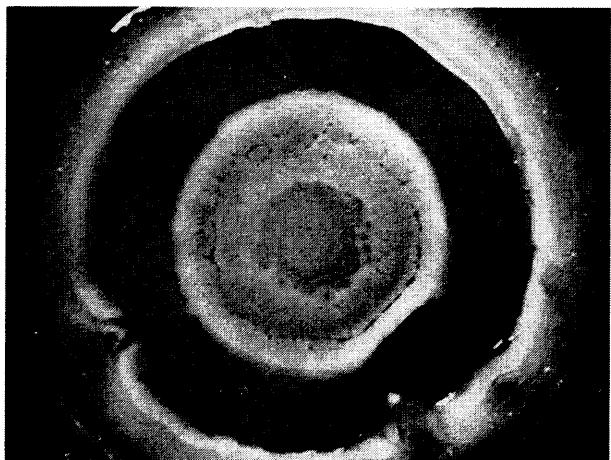


Рис. 3. Образец ГПЦ-25 : ПИБ = 5 : 5 после разъема конуса и плоскости (вид на конусе).

вплоть до превращения в непрерывную матрицу (своеобразная инверсия фаз). Процесс начинается в части рабочего узла приблизительно от середины радиуса к центру, где капли ПИБ сливаются в непрерывную среду, а ГПЦ становится дисперсной фазой (рис. 2в). При этом на периферии конуса сохраняется исходная морфологическая картина (капли ПИБ в ГПЦ). При увеличении скорости сдвига граница разделения матриц проявляется более отчетливо и сохраняется длительное время (>40 мин при $\dot{\gamma} = 2 \text{ c}^{-1}$, рис. 2г).

После раскрывания рабочего узла раствор ГПЦ, содержащий капли ПИБ, оказался на стеклянной плоскости, а фаза ПИБ с каплями ГПЦ осталась на конусе (рис. 3). Следует отметить, что капли (жидкие нити) в смесях изотропных компо-

нентов отличаются наибольшей устойчивостью (большее время жизни в растянутом состоянии при повышенных скоростях сдвига) по сравнению с гетерофазной смесью ЖК-раствора ГПЦ и ПИБ (см. ниже).

В случае анизотропной матрицы наиболее дисперсная морфология реализуется для состава ГПЦ : ПИБ = 8 : 2. Растигиваемые в поле сдвига капли быстро становятся неустойчивыми, легко дробятся в потоке и не проявляют тенденции к коалесценции. Жидкие нити образуются лишь на короткое время и рвутся уже при очень низкой скорости сдвига ($\sim 0.25 \text{ c}^{-1}$). Ситуация с исходным состоянием и деформацией в потоке капель дисперсной фазы ПИБ показана на рис. 4. По-видимому, межфазное натяжение в системе с ЖК-матрицей является анизотропным, т.е. зависит от преимущественной ориентации длинных осей макромолекул ГПЦ, окружающих капли ПИБ. Судя по затрудненному вытягиванию (растяжению) дискретных образований ПИБ, межфазное натяжение в случае анизотропной матрицы становится выше, чем в изотропном случае. Более того, возникает впечатление, что критический радиус Тэйлора зависит от фазового состояния матрицы.

Когда ЖК-раствор ГПЦ является дисперсной фазой (состав 2 : 8), деформация капель и формирование вытянутых жидких нитей в силу склонности ЖК-полимеров к ориентации происходит достаточно легко, но и разрушаются эти нити также быстро. Процессы растяжения и потери устойчивости жидких нитей при $\dot{\gamma} = 1 \text{ c}^{-1}$ проиллюстрированы рис. 5. Здесь, однако, следует заметить,

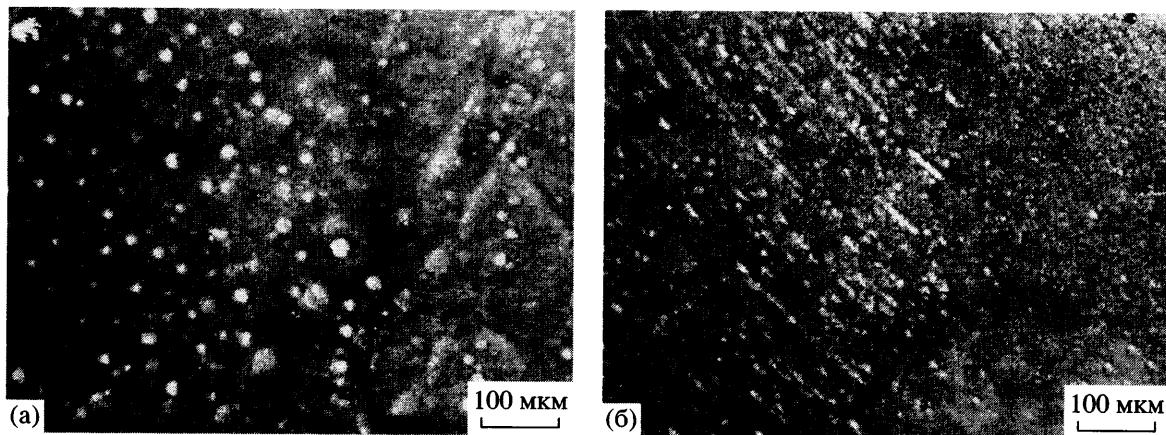


Рис. 4. Исходное состояние системы ГПЦ-50 : ПИБ = 8 : 2 (а) и растяжение в потоке капель ПИБ в анизотропном растворе ГПЦ-50 (б).

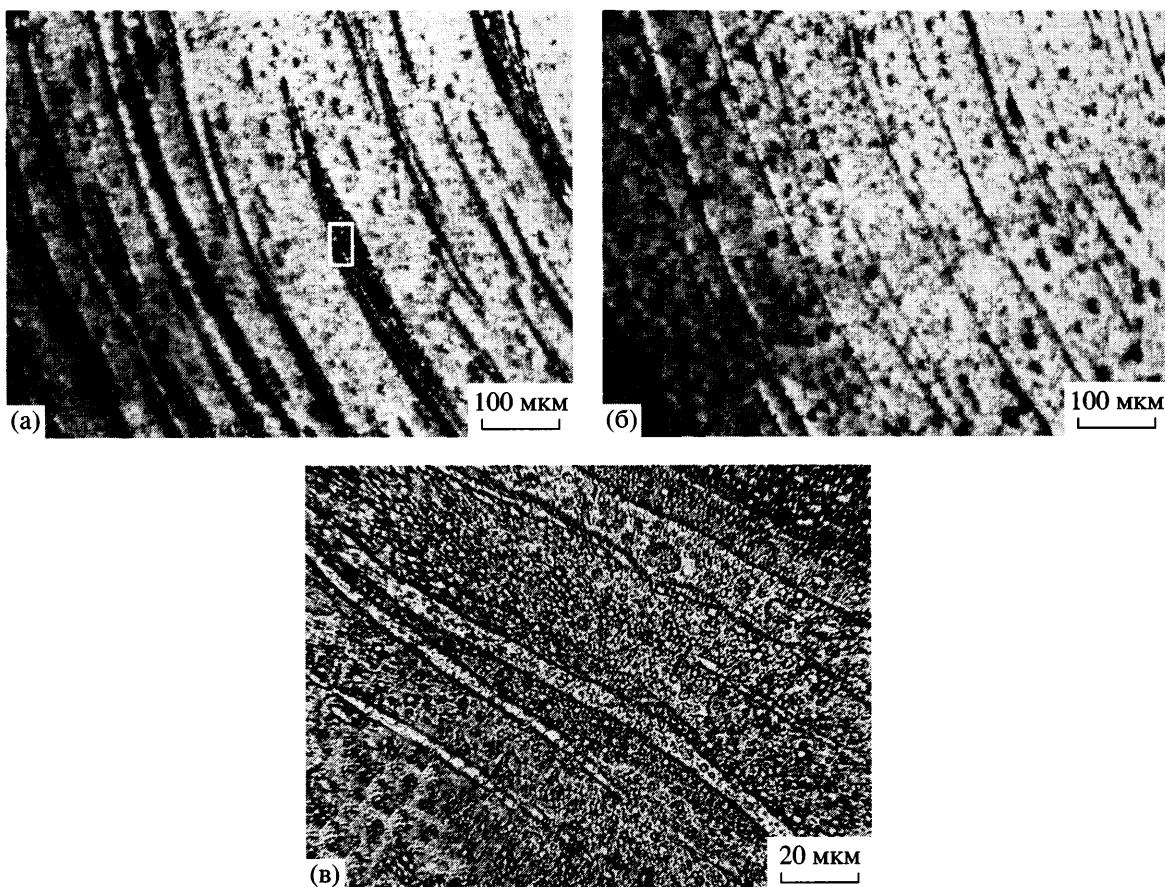


Рис. 5. Деформация (а) и разрушение (б) капель ГПЦ-50 в смеси ГПЦ-50 : ПИБ = 2 : 8, в – увеличенный фрагмент рис. 5а, показывающий структуру сложных капель ГПЦ.

что на самом деле возникают “сложные” капли ГПЦ, содержащие в себе мелкие капли ПИБ.

На рис. 5в при большем увеличении показан фрагмент жидкой нити ГПЦ, выделенный на рис. 5. Лишь самые мелкие капли ГПЦ (~1 мкм) являются простыми, т.е. не содержащими включений ПИБ, но они практически не деформируются при $\dot{\gamma} < 6.25 \text{ с}^{-1}$ (максимальная скорость, использованная в морфологических экспериментах). При интенсивном перемешивании можно получить простые капли ГПЦ, но слишком мелкие и не способные к деформированию. Выше было указано, что дробление изотропных капель в анизотропной матрице происходит особенно легко. Соответственно при деформировании сложных капель на первой стадии идет деформация и дробление внутренних изотропных капель ПИБ. При дальнейшем вытягивании ЖК-капля ГПЦ вытягивается в нить, наполненную мелкими сферическими каплями ПИБ.

Вполне возможно, что такое “наполнение” ослабляет нить ГПЦ и способствует ее разрыву до достижения критического радиуса устойчивости. Подобное явление наблюдается и в случае изотропного раствора ГПЦ, т.е. и в данном случае капли ГПЦ также могут заключать в себе мелкие капли ПИБ, но это проявляется существенно слабее. Обратный случай – капли ГПЦ внутри капель ПИБ – практически не встречался. Наиболее стабильные долгоживущие нити и нитевидные образования получаются при соотношении компонентов 1 : 1 как для системы двух изотропных жидкостей, так и для ЖК-раствора ГПЦ. Смеси при этом не проявляют заметной склонности к образованию переплетающейся морфологии, скорее образуются эмульсии со сложными каплями. Коалесценция при течении в основном присуща каплям ПИБ и наиболее вероятна для “изотропного случая” при соотношении компонентов 1 : 1.

Реология смесевых композиций

На рис. 6 представлены зависимости вязкости при установившемся течении от $\dot{\gamma}$ и комплексной динамической вязкости $|\eta^*| = [(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]^{1/2}$ от частоты ω для исходных компонентов и их смесей. Исходный 25%-ный раствор ГПЦ проявляет ньютоновское поведение при низких и существенную аномалию вязкости при высоких скоростях сдвига. Расплав ПИБ остается практически ньютоновским в использованном диапазоне изменения $\dot{\gamma} = 0.01-73 \text{ c}^{-1}$. В целом непрерывный и осциллирующий сдвиг дают сопоставимые результаты. Некоторые особенности частотных зависимостей динамической вязкости будут обсуждены ниже.

Смешение ГПЦ-25 и ПИБ приводит к увеличению сдвиговой вязкости, но в зависимости от концентрации ПИБ это происходит по-разному. Так как степень аномалии вязкости (крутизна линейных участков зависимостей $\lg \eta (\lg \dot{\gamma})$ и $\lg \eta^* (\lg \omega)$) при высоких скоростях сдвига и частотах также выше для смесей, можно констатировать, что наличие межфазных границ вызывает дополнительные диссипативные потери. С повышением скорости сдвига вязкость расплавов смесей снижается в результате вытягивания и ориентации капель в потоке. Это более существенно для смесей с ГПЦ-матрицей.

Концентрационные зависимости вязкости систем на основе изотропного раствора ГПЦ приведены на рис. 7. Максимум ньютоновской вязкости (кривая 1) наблюдается для композиции ГПЦ : ПИБ = 8 : 2, хотя вязкость смеси состава 5 : 5 практически сопоставима с этим максимумом. Характерно, что для неニュтоновской области течения при высокой скорости сдвига (36.6 c^{-1}) положение максимума вязкости смещается к концентрации ~50% (кривая 2). Аналогичное смещение максимума к составу с равным содержанием компонентов наблюдается и для динамической вязкости.

По-видимому, максимальная дисперсность смеси достигается при ГПЦ-25 : ПИБ = 8 : 2. Можно полагать, что в такой смеси роль межфазных границ в диссипации подведенной извне энергии является максимальной. Вследствие этого наибольшая ньютоновская вязкость оказывается максимальной среди исследованных составов.

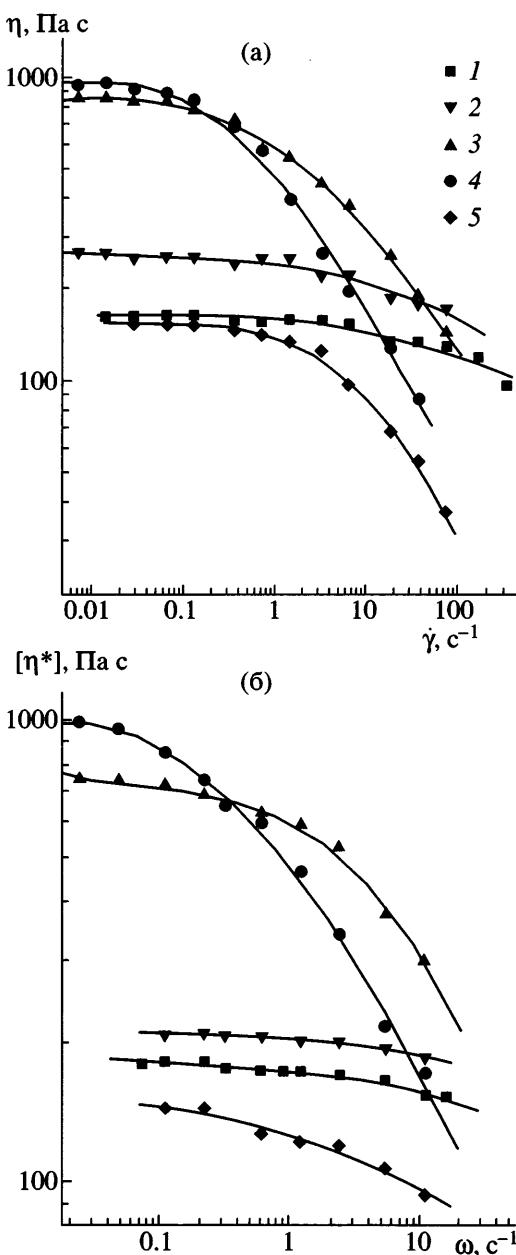


Рис. 6. Зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига (а) и комплексной динамической вязкости от частоты (б) для ПИБ (1), смесей ГПЦ-25 : ПИБ = 2 : 8 (2), 5 : 5 (3) и 8 : 2 (4) и ГПЦ-25 (5).

С увеличением продолжительности деформирования и скорости сдвига для композиции состава 5 : 5 эффективно протекают процессы коалесценции капель ПИБ вплоть до макрорасслоения системы на смеси с преимущественным содержанием ПИБ вблизи центра конуса и с преимущественным содержанием ГПЦ-25 на периферии рабочего узла. Вероятно, этот процесс сказывается

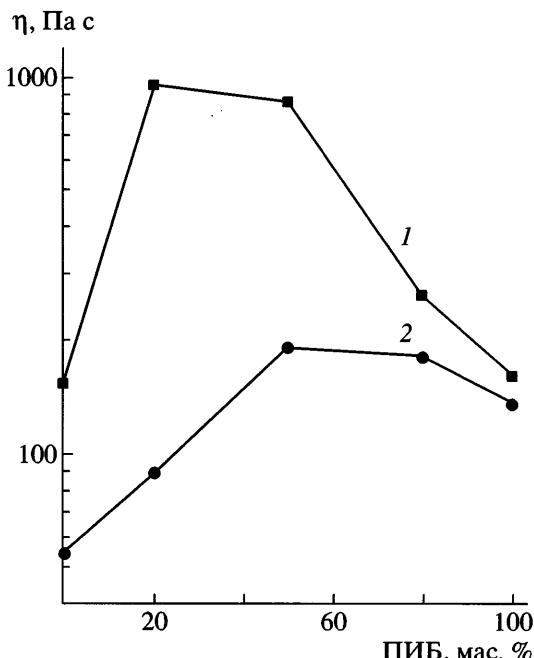


Рис. 7. Зависимости наибольшей ньютоновской вязкости (1) и эффективной вязкости при $\dot{\gamma} = 36.6 \text{ с}^{-1}$ от состава смеси ГПЦ-25-ПИБ (2).

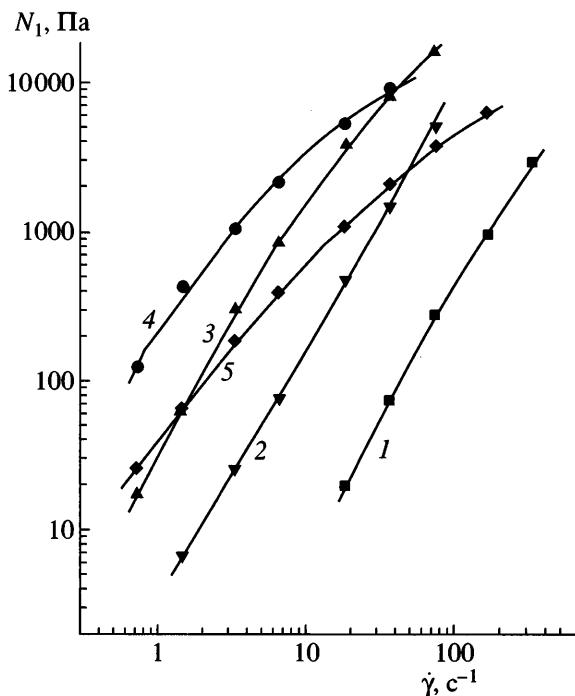


Рис. 8. Зависимости нормальных напряжений от скорости сдвига для ПИБ, ГПЦ-25 и их смесей. Описание кривых – на рис. 6.

на величинах локального внутреннего трения как в пределах каждой фазы, так и на появившейся макромежфазной поверхности (рис. 2в); вязкость такой системы становится выше, чем исходной, грубо дисперсной (рис. 2а). Масштаб повышения вязкости смеси состава 5 : 5 в результате изменения морфологии при течении с высокой скоростью оказался настолько высоким, что эта смесь стала лидером по величине положительного отклонения от правила логарифмической аддитивности вязкости.

Нормальные напряжения компонентов и смесей ГПЦ-25-ПИБ (рис. 8) в области низких $\dot{\gamma}$ зависят от скорости сдвига в степени ~ 2 , что характерно для обычных гибкоцепных полимеров в области линейной вязкоупругости [17]. Характерно, что N_1 для ГПЦ-25 намного выше, чем для ПИБ, и это может быть связано со значительно более высокой молекулярной массой ГПЦ. Максимальное значение N_1 при низких скоростях наблюдается для смеси ГПЦ-25 : ПИБ = 8 : 2, что согласуется с данными по вязкости и указывает на повышенную упругость системы вследствие возникновения развитой гетерофазной структуры.

Смесь состава 5 : 5 ведет себя несколько необычно. Дело в том, что для нее наблюдается максимальный наклон зависимости $\lg N_1 = f(\lg \dot{\gamma})$, и при высоких скоростях значения N_1 достигают соответствующей кривой для композиции состава 8 : 2. Это происходит потому, что с увеличением скорости сдвига упругость данной системы меньше, чем других систем из-за более высокой прочности физических узлов (в данном случае велика роль фрагментов межфазных границ).

Обнаруженные закономерности поведения смесей состава 8 : 2 и 5 : 5, а именно высокие значения касательных и нормальных напряжений в области низких скоростей деформации для первой системы и более высокий темп роста касательных и нормальных напряжений для второй, подтверждаются частотными зависимостями динамических модулей упругости и потерь (рис. 9). Из этих рисунков видно, что при низких частотах для исходных компонентов и смесей выполняются зависимости $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$, типичные для конечной зоны вязкоупругости линейных гибкоцепных полимеров и их растворов [18]. Все смеси изотропного раствора ГПЦ с ПИБ, как и исходные компоненты, ведут себя как линейные вязко-

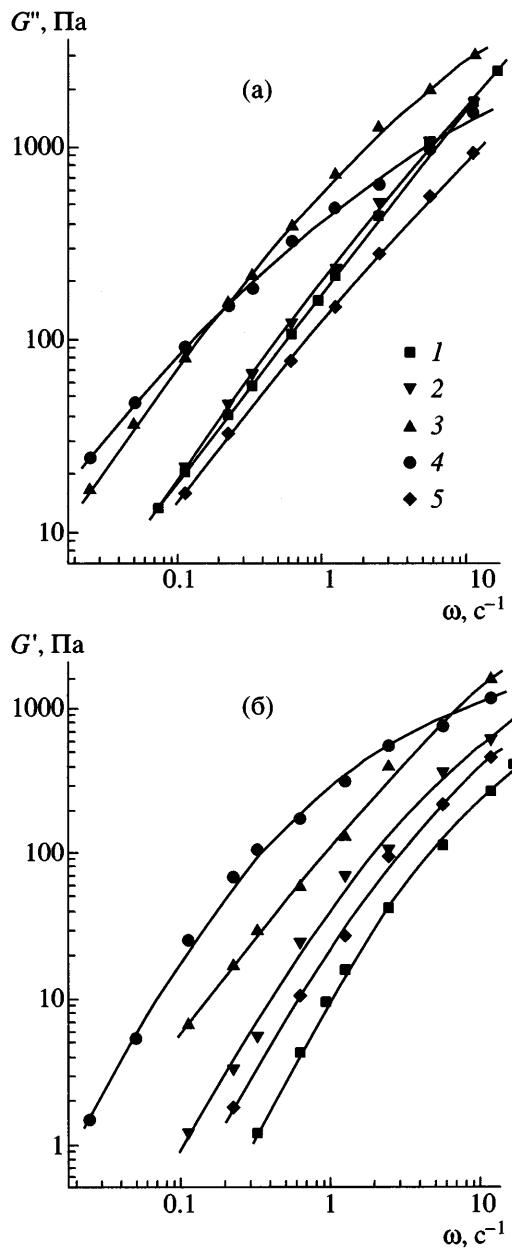


Рис. 9. Частотные зависимости модуля потерь G'' (а) и накопления G' (б) для ПИБ, ГПЦ-25 и их смесей. Описание кривых – на рис. 6.

упругие жидкости, т.е. их динамические модули не зависят от амплитуды деформации. При малых ω наиболее упругой является система состава 8 : 2, в то время как темп роста модуля накопления системы состава 5 : 5 с повышением частоты выше (по-видимому, из-за обсужденных выше морфологических особенностей), и в конце концов его величина для обеих смесей становится одинаковой. Аналогичным образом изменяются с составом местоположение и форма частотных зависимостей модуля потерь.

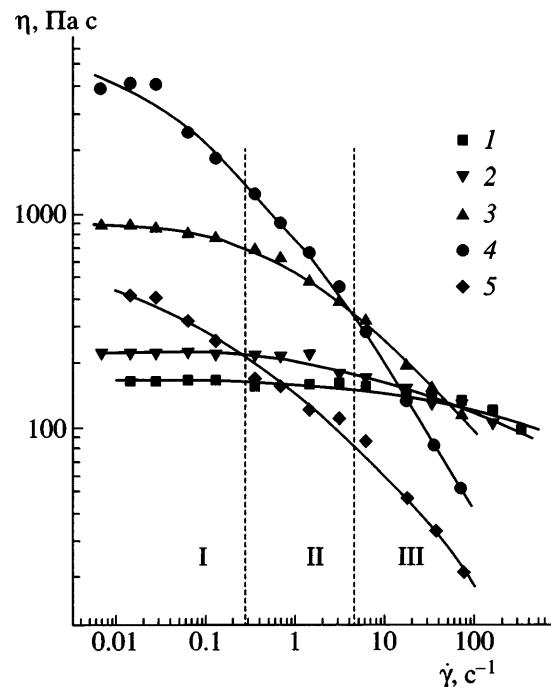


Рис. 10. Зависимости сдвиговой вязкости от скорости сдвига для ПИБ (1), смесей ГПЦ-50 : ПИБ = 2 : 8 (2), 5 : 5 (3) и 8 : 2 (4) и ГПЦ-50 (5).

Сопоставление зависимостей вязкости от скорости сдвига и абсолютного значения комплексной динамической вязкости от частоты при сопоставимых значениях $\dot{\gamma}$ и ω (рис. 10) показало справедливость правила Кокса–Мерца [19], согласно которому $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$ при $\dot{\gamma} = \omega$. Исключением, и по понятным причинам, является смесь состава 5 : 5, однако даже в этом случае разница между величинами вязкости при стационарном и осциллирующем сдвиге не превышает 18%.

При смешении с ПИБ 50%-ного ЖК-раствора ГПЦ морфологические наблюдения также указывают на тонкую дисперсность и стабильность смеси ГПЦ : ПИБ = 8 : 2. Для такой смеси частицы дисперсной фазы (капли ПИБ) имеют практически одинаковые размеры (~1–2 мкм). На рис. 10 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига для исходных компонентов и смесей ГПЦ-50–ПИБ. 50%-ный раствор ГПЦ (кривая 5) является существенно неньютоновским во всем исследованном диапазоне скорости сдвига, что характерно для лиотропных и термотропных ЖК-полимеров [20]. Главным образом это связано с ориентационными явлениями в потоке вследствие перехода от полидоменной к монодоменной системе с аннигиляцией границ и соответствующим

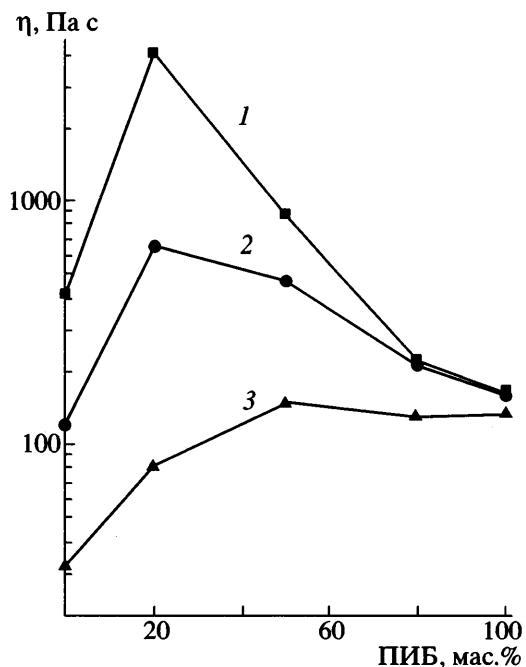


Рис. 11. Зависимости эффективной вязкости от состава смеси ГПЦ-50-ПИБ при $\dot{\gamma} = 0.015$ (1), 1.46 (2) и 36.6 c^{-1} (3).

щим изменением механизма течения [21–23]. Для ЖК-систем определяющую роль в проявлении реологических аномалий играет наличие неоднородностей (дефектов), поскольку роль сетки зацеплений для одноосно ориентированной системы (в пределах отдельного домена) становится менее существенной. Более того, само наличие реальной сетки зацеплений в нематических полимерных жидкких кристаллах весьма проблематично. Тем не менее, суперпозиция двух видов сеток в полимерной системе может представлять значительный интерес.

На зависимости вязкости от скорости сдвига для ЖК-раствора ГПЦ (рис. 10) можно выделить три участка, которые соответствуют трем различным механизмам течения, характерным для ЖК-полимеров [14–16]. На участке I ($\dot{\gamma} = 0.015\text{--}0.37 \text{ c}^{-1}$) вязкость снижается в результате разрушения сетки дисклиниаций (по аналогии с пределом текучести). На участке II ($\dot{\gamma} = 0.37\text{--}3.3 \text{ c}^{-1}$) вязкость очень слабо зависит от скорости сдвига (квазиньютоновская ветвь кривой течения, связанная с практически монодоменным течением). И, наконец, участок III ($\dot{\gamma} > 3.3 \text{ c}^{-1}$) характеризуется аномалией вязкости, обусловленной типич-

ным для полимеров релаксационным механизмом [24]. Удивительно реологическое поведение системы с 20% ГПЦ (кривая 2): кроме некоторого повышения вязкости в ньютоновской области практически не наблюдается какого-либо отличия от кривой течения исходного ПИБ. Возможно, это обусловлено наличием крупных "сложных" капель ГПЦ, наполненных мелкими каплями ПИБ (рис. 6). Для таких морфологических образований основные изменения при течении происходят внутри этих капель (растяжение и разрыв мелких капель ПИБ), что не отражается на величинах вязкости.

Добавки ПИБ к ГПЦ-50 приводят, как и в случае смеси ГПЦ-25 : ПИБ, к немонотонному изменению вязкости с составом (рис. 11). Однако для семейства смесей с анизотропным компонентом максимум вязкости при содержании ПИБ 20% является более выраженным, а абсолютная величина вязкости в максимуме в ~4–5 раз выше, чем для семейства смесей с изотропным раствором ГПЦ. При высоких скоростях сдвига также наблюдается сдвиг максимума к смеси состава 5 : 5, хотя в этом случае скорее можно говорить о слабой концентрационной зависимости при содержании ПИБ более 50%.

Нормальные напряжения ГПЦ-50 и смеси состава 8 : 2 гораздо меньше зависят от скорости сдвига, чем для изотропных систем. Для них N_1 практически пропорционально $\dot{\gamma}$, что в принципе соответствует предсказаниям теории для нематических полимерных жидкостей [24]. В то же время наблюдается более сильная зависимость N_1 от $\dot{\gamma}$ для смесей состава 2 : 8 и 5 : 5, т.е. при высоком содержании изотропного компонента. Для этих двух систем, как и для ПИБ, наклон зависимостей $\lg N_1 (\lg \dot{\gamma})$ близок к двум (по крайней мере в области низких $\dot{\gamma}$). Наибольшие нормальные напряжения в линейной области сдвига развиваются при содержании ПИБ в смеси 20%.

Сопоставим зависимости нормальных напряжений от скорости сдвига для смесей, содержащих изотропный и анизотропный растворы ГПЦ (рис. 12). Здесь вертикальными линиями отмечены границы участков кривой течения ЖК-раствора, соответствующих различным механизмам течения. В диапазоне низких скоростей сдвига, соответствующих участку I для ГПЦ-50 и участку

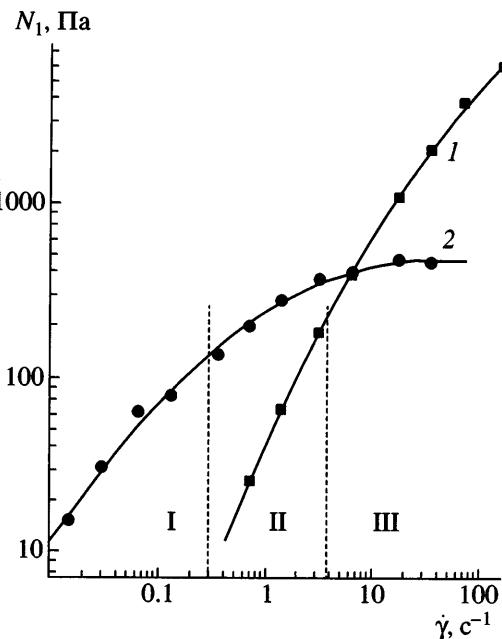


Рис. 12. Зависимости нормальных напряжений от скорости сдвига для ГПЦ-25 (1) и ГПЦ-50 (2). Римскими цифрами отмечены характерные участки кривой течения ГПЦ-50.

II для ГПЦ-25, уровень развивающихся нормальных напряжений в анизотропном растворе существенно выше, чем в изотропном растворе. В области монодоменного течения ЖК-раствора (участок II) при $\dot{\gamma} = \text{const}$ нормальные напряжения для ГПЦ-50 также выше, чем для ГПЦ-25. На границе участков II и III нормальные напряжения обоих растворов сопоставимы. При высоких $\dot{\gamma}$ (участок III) макроупругость, которую характеризует N_1 , для ЖК-раствора становится значительно ниже, чем для изотропного раствора. Сказанное означает, что при слабых воздействиях сетка дисклиниаций в ЖК-растворе реагирует на деформацию так же, как и сетка зацеплений в изотропном растворе, а при сильных воздействиях (когда обе сетки разрушены) конформационная подвижность (своего рода гибкость) макромолекул ГПЦ в низкоконцентрированной системе становится выше, чем в упорядоченной высококонцентрированной. Эти данные могут быть полезны в дальнейшем для более глубокого понимания причин вязкой и упругой реакций полимерных ЖК-систем. Практическим аспектом этих результатов является обычное отсутствие разбухания экструдата при экструзии ЖК-растворов и расплавов.

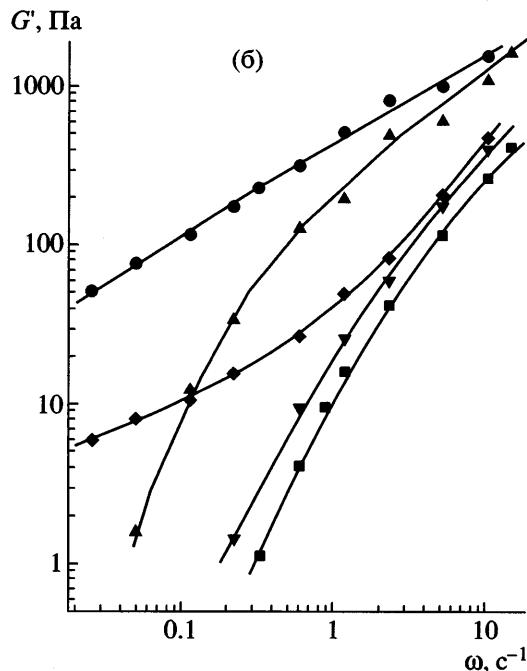
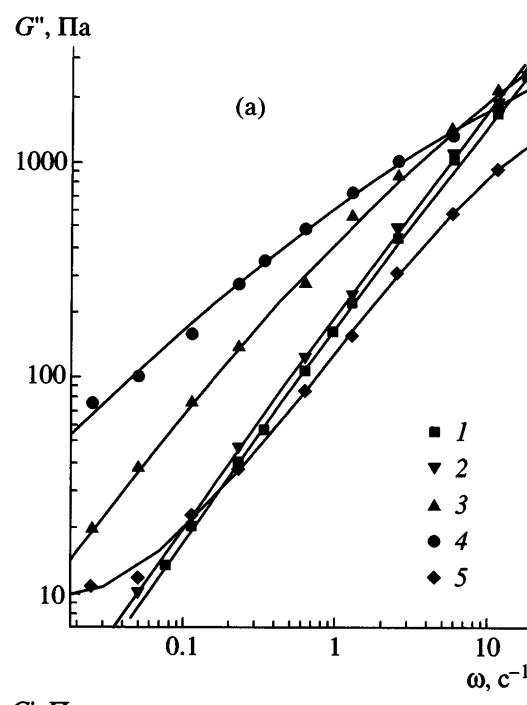


Рис. 13. Частотные зависимости модуля потерь (а) и накопления (б) для ПИБ, ГПЦ-50 и их смесей. Описание кривых – на рис. 6.

Определенную пользу в анализе такого рода могут дать и данные динамических (частотных) экспериментов, показанные на рис. 13 для семейства смесей на основе 50%-ных растворов ГПЦ. Наклон зависимостей $\lg G'$ и $\lg G''$ от $\lg \omega$ для анизотропного раствора ГПЦ в области умеренных и высоких частот близок к единице, что со-

гласуется с теоретическими предсказаниями для нематических монодисперсных полимеров [17]. Все смеси ГПЦ-50-ПИБ являются нелинейными системами, т.е. компоненты комплексного модуля сдвига зависят от амплитуды деформации.

Для исходного анизотропного раствора ГПЦ диссипативная характеристика – частотная зависимость модуля потерь G'' практически такая же, как и для ПИБ, и для смеси состава 2 : 8, т.е. ситуация близка к “изотропному” случаю (рис. 9). Некоторое ослабление зависимости $\lg G'' (\lg \omega)$ при очень низких частотах может быть связано с приближением к пределу текучести.

Что касается модуля упругости G' , то при низких ω для ЖК-раствора ГПЦ он существенно выше соответствующей характеристики ПИБ и смеси состава 2 : 8, хотя наклон зависимости $\lg G' (\lg \omega)$ остается аномально низким. Таким образом, налицо различия в поведении при низких частотах сетки зацеплений (для изотропного случая оба модуля изменяются с частотой примерно одинаково) и сетки дисклинаций (при низких частотах модуль накопления ЖК-раствора существенно выше, чем для ПИБ и смеси состава 2 : 8, в то время как значения модуля потерь примерно одинаковы). Эти различия согласуются с эволюцией нормальных напряжений по шкале интенсивности сдвигового воздействия и, по-видимому, отражают различные прочность узлов и характер разрушения сеток. Если допустить, что даже в анизотропном растворе сохраняется некоторая часть сетки зацеплений, то при малоамплитудном осциллирующем воздействии она разрушается (модуль потерь снижается до величин, характерных для ПИБ). При этом сетка дисклинаций сохраняется (модуль упругости остается существенно выше модуля упругости ПИБ). Альтернативным объяснением может быть анизотропия вязкоупругости полимерных ЖК-систем, когда фазовый угол зависит от молекуллярной ориентации.

Таким образом, сопоставление двух реологических характеристик, ответственных за упругость, а именно N_1 и G' , позволяет высказать определенные суждения о природе упругости практически неразрушенной анизотропной полимерной системы и о природе упругой деформации, накопленной при течении ЖК-растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Ouene H.* // *Polymer Blends* / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: Acad. Press, 1978. V. 1. P. 296.
2. *Utracki L.A.* *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Munich; Vienna; New York: Hanser, 1989.
3. *Borisenkova E., Kulichikhin V., Platé N.* // *Rheol. Acta*. 1991. V. 30. № 6. P. 581.
4. *Kulichikhin V., Plotnikova E., Subbotin A., Platé N.* // *Rheol. Acta*. 2001. V. 40. № 1. P. 49.
5. *Vinckier I., Moldenaers P., Mewis J.* // *J. Rheol.* 1996. V. 40. № 4. P. 613.
6. Куличихин В.Г., Габриелян С.Ж., Борисенкова Е.К., Кербер М.Л., Хайретдинов Ф.Н., Парсамян И.Л., Литвинов И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 125.
7. *Guido S., Villone M.* // *J. Rheol.* 1998. V. 42. № 2. P. 395.
8. *Greco F.* // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2002. V. 107. P. 111.
9. Куличихин В.Г., Плотникова Е.П., Терешин А.К., Субботин А.В., Цамалашвили Л.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2235.
10. *Astruc M., Navard P.* // *J. Rheol.* 2000. V. 44. № 4. P. 693.
11. *Sigillo I., Grizzuti N.* // *J. Rheol.* 1994. V. 38. № 3. P. 589.
12. *Navard P., Haudin J.M.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1986. V. 24. № 1. P. 189.
13. *Kernick III W.A., Wagner N.J.* // *J. Rheol.* 1999. V. 43. № 3. P. 521.
14. *Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A.* // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 4623.
15. *Fischer H., Odell J.A., Keller A., Murray M.* // *J. Mater. Sci.* 1994. V. 29. P. 1025.
16. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Плотникова Е.П., Константинов А.А., Крашенинников С.К., Кулапов А.К., Богомолов В.М., Шахрай А.А., Рогов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 226.
17. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. *Реология полимеров*. М.: Химия, 1980.
18. *Ferry J.* *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York: Wiley, 1970.
19. *Cox W.P., Merz E.H.* // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 28. № 118. P. 619.

20. Куличихин В.Г., Билибин А.Ю., Антипов Е.М., Забугина М.П., Хохлов П.И., Плотникова Е.П., Скородов С.С., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
21. Kulichikhin V.G. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1989. V. 169. № 1. P. 51.
22. Куличихин В.Г. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 331.
23. Куличихин В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 1. С. 3.
24. Volkov V.S., Kulichikhin V.G. // J. Rheol. 1990. V. 34. № 3. P. 281.

Blends of Isotropic and Anisotropic Solutions of Hydroxypropyl Cellulose and a Low-Molecular-Mass Polyisobutylene: Rheological Behavior

V. F. Shumskii*, I. P. Getmanchuk*, A. K. Tereshin**, and V. G. Kulichikhin**

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

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

Abstract—The stream morphology and viscoelastic properties of isotropic and liquid-crystalline solutions of hydroxypropyl cellulose, low-molecular-mass polyisobutylene, and their blends are studied in the steady-state flow and low-amplitude oscillating shear modes. The Cox–Merz rule is obeyed by all the studied systems. The isotropic 25% solution of hydroxypropyl cellulose exhibits Newtonian behavior at low shear rates. The anisotropic 50% solution of hydroxypropyl cellulose behaves in an essentially non-Newtonian fashion throughout the studied range of shear rates. It was demonstrated that both dissipative and elastic characteristics of the blends are increased compared to the starting components at small shear rates and frequencies. A reduction in the scale of positive deviations of mixture viscosities from additive values at high shear rates is assigned to a decrease in the contribution of interphase boundaries to dissipative losses. Normal stresses for isotropic and anisotropic solutions appear to be commensurable at low shear rates. At high shear rates, the macroelasticity of the isotropic solution becomes much higher than that of an LC solution. The rheological behavior of systems with isotropic and anisotropic matrices is treated in terms of similarity and difference in the behavior of the network of entanglements and the hypothetical network of defects (disclinations).