

УДК 541.182.022:532.135

E. A. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин

**НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ.
XXXI. ВЯЗКОСТЬ И УПРУГОСТЬ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Государственный социально-гуманитарный университет,
ул. Зелёная, д. 30, 140411 Коломна, Московская область, Россия.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Структурная реологическая модель используется для описания реологического поведения низкомолекулярных термотропных жидкокристаллов. Изменение вязкости при стационарном течении и динамических модулях при сдвиговых осцилляциях объясняются изменением структуры неориентированного жидкокристаллического образца. Кривые течения $\tau(\dot{\gamma})$ хорошо аппроксимируются обобщенным уравнением течения, за исключением начального периода течения с неустановившейся структурой. Динамические модули $G''(\omega)$ и $G'(\omega)$ хорошо описываются уравнениями структурной реологической модели, за исключением небольшого интервала низких частот и интервала высоких частот, где происходит переход к «псевдо-нейтоновскому» поведению. Показана необходимость учитывать значительную тиксотропию вещества для правильной интерпретации реологических данных.

Ключевые слова: реология, термотропные жидкокристаллы, структурная реологическая модель.

DOI: 10.18083/LCAppl.2020.1.75

E. A. Kirsanov, Yu. N. Timoshin

**NON-NEWTONIAN FLOW OF STRUCTURED SYSTEMS.
XXXI. VISCOSITY AND ELASTISITY OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS**

State University of Humanities and Social Studies,
30 Zelyonaya St., Kolomna, 140411, Moscow Region, Russia.
E-mail: Kirsanov47@mail.ru

Structural rheological model is used to describe the rheological behavior of thermotropic liquid crystals with low molecular weight. The change in viscosity at steady flow and dynamic moduli at shear oscillations is explained by the change in the structure of the non-oriented liquid crystal sample. The flow curves are well approximated by the generalized flow equation except the initial flow period with an unsteady structure. Dynamic modules $G''(\omega)$ and $G'(\omega)$ are well described by the structural rheological model equations except the small interval of low frequencies and the interval of high frequencies, where the transition to «pseudo-Newtonian» behavior occurs. The necessity to take into account the significant thixotropy of a substance for the correct interpretation of rheological data is shown.

Key words: rheology, thermotropic liquid crystals, structural rheological model.

Введение

Реологическое поведение термотропных низкомолекулярных жидких кристаллов исследуется обычными реологическими методами в капиллярных и ротационных вискозиметрах. В измерительных ячейках жидкий кристалл находится в неориентированном состоянии, т. е. представляет собой совокупность областей-доменов, внутри которых молекулы ориентированы одинаковым образом. На границах между доменами характер ориентации резко изменяется, поэтому они наблюдаются как дефекты – дисклинации. Сдвиговое течение несомненно влияет на структуру образца, например, при сдвиге стекол плоской ячейки с тонким слоем холестерического кристалла конфокальная текстура образца может превратиться в планарную.

В неориентированных полидоменных образцах жидких кристаллов может наблюдаться неньютоновское реологическое поведение, которое интерпретировано нами в рамках структурной реологической модели [1].

Структура полидоменного образца жидкого кристалла описывается размерами, формой и характером взаимного расположения доменов, а также ориентацией молекул внутри доменов. Структура типичного объекта реологических исследований – дисперсной системы – определяется характером пространственного расположения и ориентации отдельных частиц и их агрегатов. Если полидоменные образцы жидких кристаллов описать как дисперсную систему, то возникает возможность использовать уравнения структурной реологической модели. Действительно, реологические кривые, полученные для термотропных жидких кристаллов, весьма сходны по виду с кривыми, типичными для суспензий, растворов и расплавов полимеров [1].

Рассмотрим в рамках структурной реологической модели [1] характерные особенности реологических кривых некоторых типов жидких кристаллов как в случае стационарного течения, так и сдвиговых осцилляций.

1. Вязкость неориентированных жидких кристаллов холестерилмиристата

В монографии Ларсона [2] реологическим свойствам жидких кристаллов посвящена отдельная глава. Рассмотрим характерные особенности течения различных жидкокристаллических фаз с точки зрения структурной реологической модели.

На рисунке 1, *a* показаны результаты измерения вязкости холестерилмиристата при течении через капилляр при различных температурах. По мере снижения температуры кристалл переходит из изотропной фазы (90, 84 °C) в холестерическую фазу (79 °C), затем в смектическую фазу (77, 75, 70, 65 °C). В изотропной фазе наблюдается ньютоновское течение с постоянной вязкостью, в холестерической и смектической фазах – сдвиговое разжижение. В известной теории Хельфриха повышение вязкости связывают с наличием холестерической «спирали», в структурной модели повышение вязкости объясняется наличием структуры, препятствующей течению. На рис. 1 наблюдается большой разброс экспериментальных точек в смектической фазе. Представление данных в корневых координатах показывает резкое снижение напряжения сдвига τ при увеличении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в начале измерений при низких скоростях. Такое явление типично для тиксотропных систем, иногда именуется «сверханомалией вязкости» и объясняется недостаточным разрушением структуры образца при низких скоростях сдвига.

Поэтому первая точка исключается нами при аппроксимации обобщенным уравнением течения [1]:

$$\tau^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} \dot{\gamma}^{1/2} + \eta_c^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (1)$$

Результаты аппроксимации представлены на рис. 1 и в табл. 1.

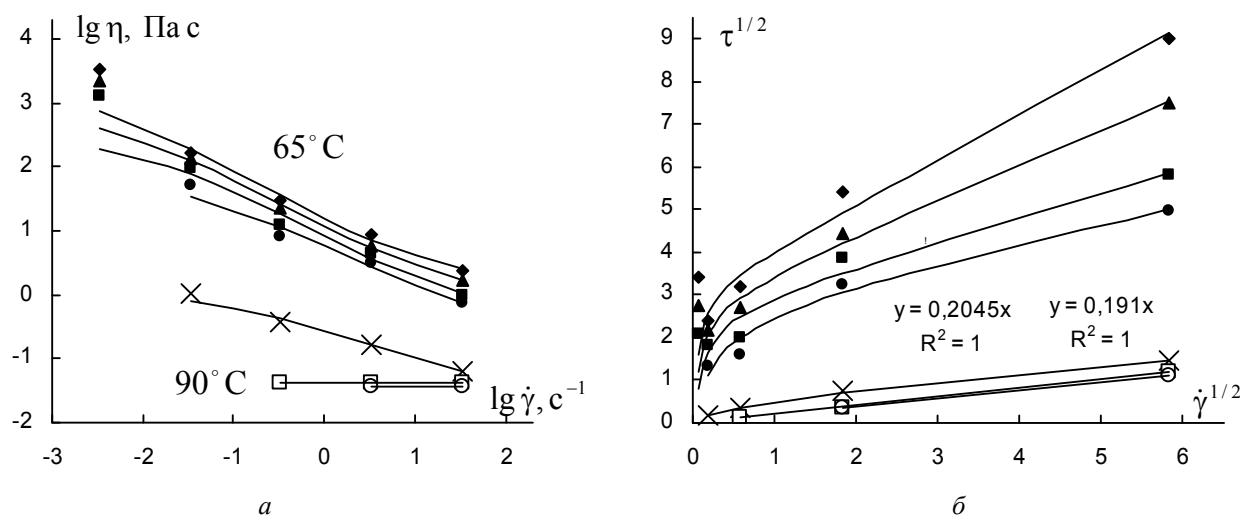


Рис. 1. Реологические характеристики термотропного жидкого кристалла (холестерилмиристат) при температурах (°C): 65, 70, 75, 77, 79, 84, 90 (сверху вниз):
а – кривые вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ в двойных логарифмических координатах, б – кривые течения в корневых координатах.

Экспериментальные данные из [2]

Fig. 1. Rheological characteristics of thermotropic liquid crystal (cholesterol myristate) at temperatures (°C) of 65, 70, 75, 77, 79, 84, 90 (from top to bottom):
a – viscosity curves $\eta(\dot{\gamma})$ in double logarithmic coordinates, b – flow curves in root coordinates.
Experimental data are taken from [2]

Таблица 1. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [2] для холестерилмиристата при различных температурах

Table 1. Approximation results of rheological data [2] for cholesterol myristate at different temperatures obtained by the generalized flow equation

Температура, °C	65	70	75	77	79	84	90
Фаза	S	S	S	S	Ch	I	I
$\tau_c^{1/2}$, Па $^{1/2}$	3,15	2,87	2,66	2,605	0,59	–	–
$\eta_c^{1/2}, (\text{Па с})^{1/2}$	1,04	0,81	0,56	0,435	0,16	0,205	0,191
χ , $\text{с}^{-1/2}$	0,06	0,09	0,14	0,29	0,63	–	–
$\eta^{1/2}(0)$, (Па с) $^{1/2}$	53,5	33,0	19,6	9,4	1,1	–	–
$\tau_c^{1/2}/\chi$	52,5	32,2	19,1	8,9	0,94	–	–
СКР	0,33	0,12	0,41	0,23	0,0012	–	–

По мере уменьшения температуры в жидкокристаллических фазах закономерно увеличиваются как структурная часть вязкости $\tau_c^{1/2}/\chi$,

так и часть вязкости, связанная с перемещением отдельных молекул $\eta_c^{1/2}$.

2. Вязкость и вязкоупругость смектической А-фазы октилцианобифенила

Кривые течения смектической А-фазы октилцианобифенила (8CB) представлены на рис. 2 и 3. Измерения выполнены на реометре с контролируемым напряжением сдвига в геометрии конус-плоскость.

Реологические кривые отчетливо разделяются на две части: I и II. На интервале низких скоростей (I) кривые течения хорошо аппроксимируют-

ся с помощью обобщенного уравнения течения (1) как при увеличении, так и при уменьшении скорости сдвига. На интервале высоких скоростей сдвига (II) экспериментальные данные соответствуют ньютоновскому течению. Скачок скорости сдвига при переходе от режима (I) к режиму (II) соответствует резкому изменению структуры образца при использовании для измерений вискозиметра с контролируемым напряжением сдвига. Коэффициенты реологических уравнений представлены на графиках в виде уравнений «тренда», а также в табл. 2.

Таблица 2. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [2] для октилцианобифенила (8CB) при температуре 31 °C при увеличении и при уменьшении напряжения сдвига

Table 2. Approximation results of rheological data [2] for octyl cyanobiphenyl (8CB) at 31 °C with increasing and decreasing shear stress obtained by the generalized flow equation

	$\tau_c^{1/2}$, Па $^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}$, (Па с) $^{1/2}$	χ , с $^{-1/2}$	$\tau_c^{1/2}/\chi$	СКР
увеличение	5,84	0,045	5,1	1,14	0,085
уменьшение	5,44	0,061	4,0	1,36	0,026

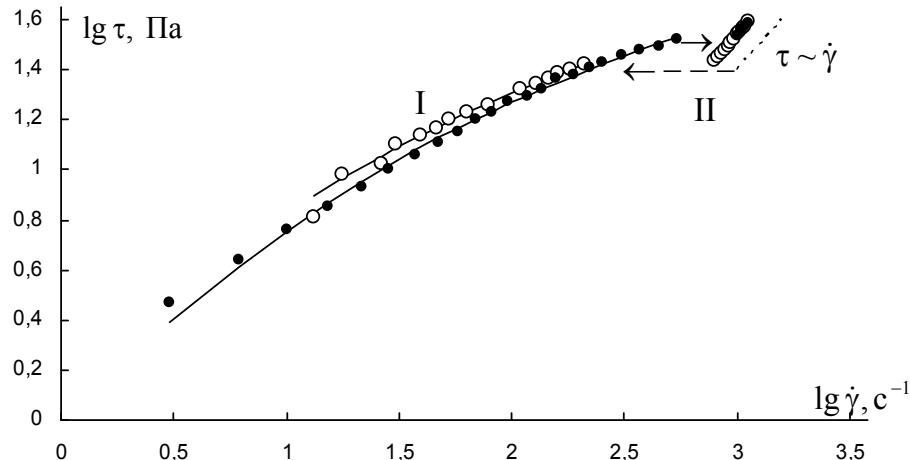


Рис. 2. Кривые течения смектического жидкого кристалла (октилцианобифенил, 8CB) при температуре 31 °C в двойных логарифмических координатах: при увеличении напряжения сдвига (точки) и при уменьшении напряжения сдвига (кружки). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 2. Flow curves of smectic liquid crystal (octylcyanobiphenyl, 8CB) at the temperature of 31 °C in double logarithmic coordinates: with an increase in shear stress (dots) and with a decrease in shear stress (circles).

Experimental data are taken from [2]

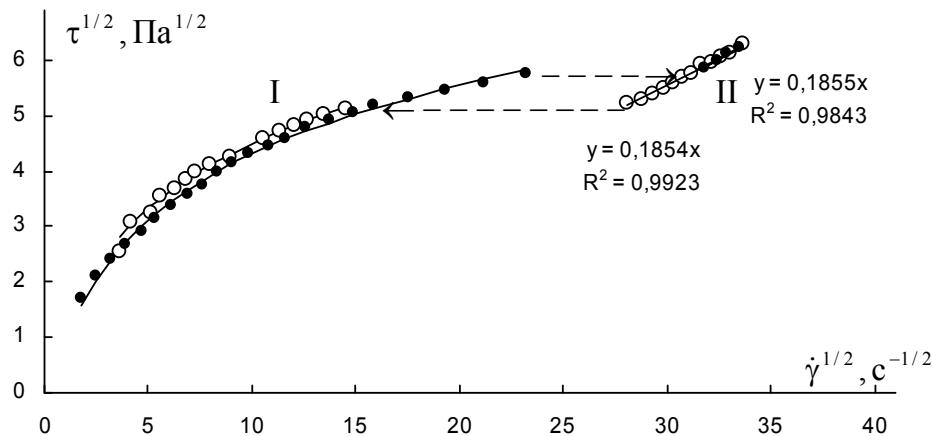


Рис. 3. Кривые течения смектического жидкого кристалла (октилцианобифенил, 8СВ) при температуре 31 °С в корневых координатах: при увеличении напряжения сдвига (точки) и при уменьшении напряжения сдвига (кружки). Экспериментальные данные из [2]

Fig. 3. Flow curves of smectic liquid crystal (octylcyanobiphenyl, 8CB) at the temperature of 31 °C in root coordinates: with an increase in shear stress (dots) and with a decrease in shear stress (circles). Experimental data are taken from [2]

Вязкоупругие характеристики октилцианобифенила (8СВ) были исследованы при постоянной деформации сдвига $\gamma_0 = 0,1$ для двух состояний образца 8СВ при 27,5 °С. Измерения проводились в системе конус-плоскость непосредственно после охлаждения при переходе в смектическую А-фазу (макроскопически разориенти-

рованный образец МД) и после предварительной обработки в течение 20 мин при большой амплитуде деформации $\gamma_0 = 1$ и циклической частоте $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$ (макроскопически ориентированный образец МО). Результаты динамических измерений представлены на рис. 4 и 5.

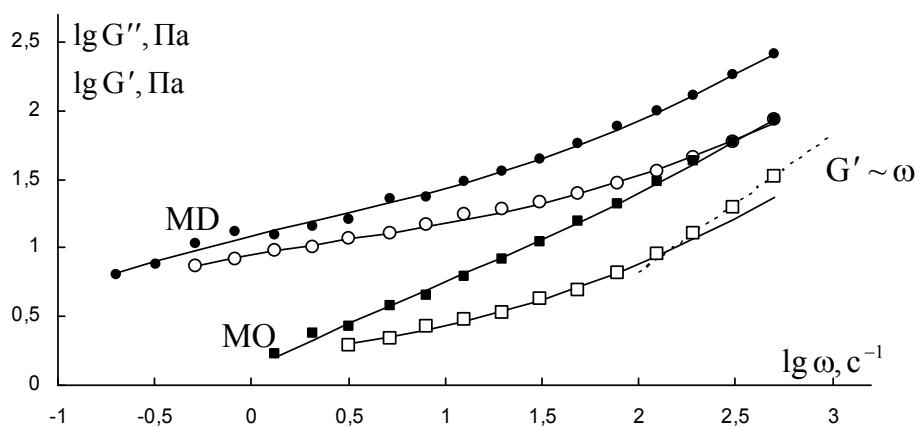


Рис. 4. Модули потерь G'' (закрытые символы) и модули накопления G' (открытые символы) в зависимости от частоты в двойных логарифмических координатах, измеренные для смектического-А жидкого кристалла 8СВ при температуре 27,5 °С. Экспериментальные данные из [2]

Fig. 4. Loss modulus (closed symbols) and storage modulus (open symbols) as a function of frequency in double logarithmic coordinates, measured for the smectic-A liquid crystal 8CB at the temperature of 27,5 °C. Experimental data are taken from [2]. MD – macroscopically disordered sample, MO – macroscopically ordered sample

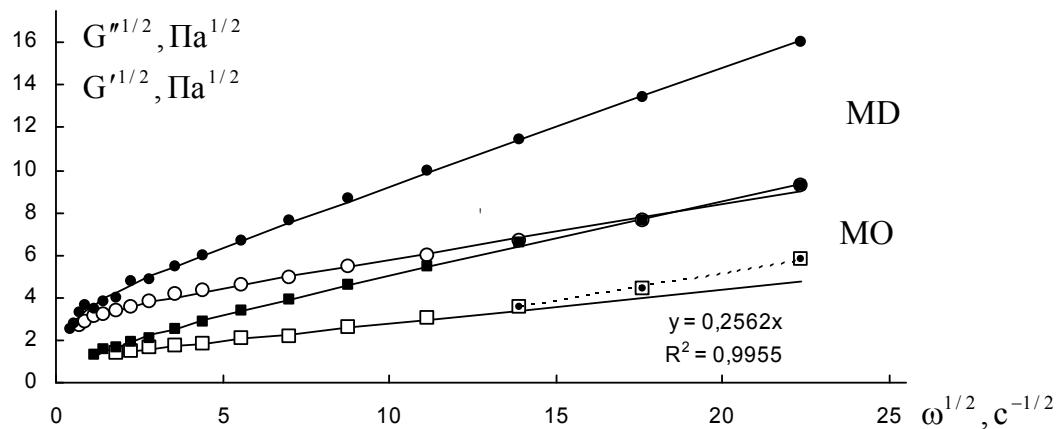


Рис. 5. Модули потерь G'' (закрытые символы) и модули накопления G' (открытые символы) в зависимости от частоты в корневых координатах, измеренные для смектического-А жидкого кристалла 8СВ при температуре 27,5 °C. Экспериментальные данные из [2]

Fig. 5. Loss modulus (closed symbols) and storage modulus (open symbols) as a function of frequency in root coordinates, measured for the smectic-A liquid crystal 8CB at the temperature of 27,5 °C.
Experimental data are taken from [2]

Для описания модуля потерь $G''(\omega)$ и модуля накопления $G'(\omega)$ использованы уравнения [1]:

$$G''^{1/2} = \frac{g' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi'} + \eta_\infty'^{1/2} \omega^{1/2}, \quad (2)$$

$$G'^{1/2} = \frac{g'' \omega^{1/2}}{\omega^{1/2} + \chi''} + \eta_\infty''^{1/2} \omega^{1/2}. \quad (3)$$

Результаты аппроксимации показаны на рис. 3, 4, и коэффициенты приведены в табл. 3.

Аппроксимация уравнениями структурной модели (2) и (3) представляется успешной, за исключением небольшого «псевдоныютоновского» участка при высоких частотах на кривой $G'(\omega)$ в случае предварительной механической обработке образца.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для различных образцов смектического-А жидкого кристалла 8СВ (система СИ)

Table 3. Equation coefficients of the loss modulus and the storage modulus for various samples of the smectic-A liquid crystal 8CB (SI system)

Октилцианобифенил, 27,5 °C	динамическая вязкость G'' , η'			упругость G' , η''		
	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
Смектика А						
Макроскопически разориентированный «MD»	11,9	1,75	0,286	10,3	0,82	0,20
Макроскопически ориентированный «МО» ($\gamma_0 = 1$, $\omega = 10 \text{ c}^{-1}$, 20 мин)	5,65	1,08	1,24	3,53	0,522	0

3. Вязкость и вязкоупругость холестерического жидкого кристалла

В работе [3] приведены результаты реологического исследования холестерического жидкого кристалла с большим шагом холестерической спирали (15 мкм) и типичной сеткой дефектов-дисклинаций. Холестерический жидкий кристалл представляет собой смесь цианобифенилов с добавкой хиральных молекул. Для измерений вязкости и динамических модулей использовалась ячейка Куэтта с коаксиальными цилиндрами.

В первой серии экспериментов образец нагревался до 70 °C, т. е. выше температуры перехода в изотропную фазу, а затем охлаждался до 20 °C. Во второй серии измерений образец дополн-

нительно подвергался предварительному сдвигу в течение 500 с при скорости сдвига 10 с⁻¹.

Кривые вязкости образца сразу после термической обработки представлены на рис. 6 и 7 для двух измерений при увеличении скорости сдвига и при уменьшении скорости сдвига.

Поскольку наблюдается значительный гистерезис кривых течения, то разумно предположить изменение структуры образца под действием сдвигового течения, причем восстановление структуры происходит медленно. Тем не менее на кривой (\uparrow) и на кривой (\downarrow) имеются большие участки, которые хорошо аппроксимируются обобщенным уравнением течения с $\chi = 0$, т. е. уравнением Кэссона (рис. 6, 7).

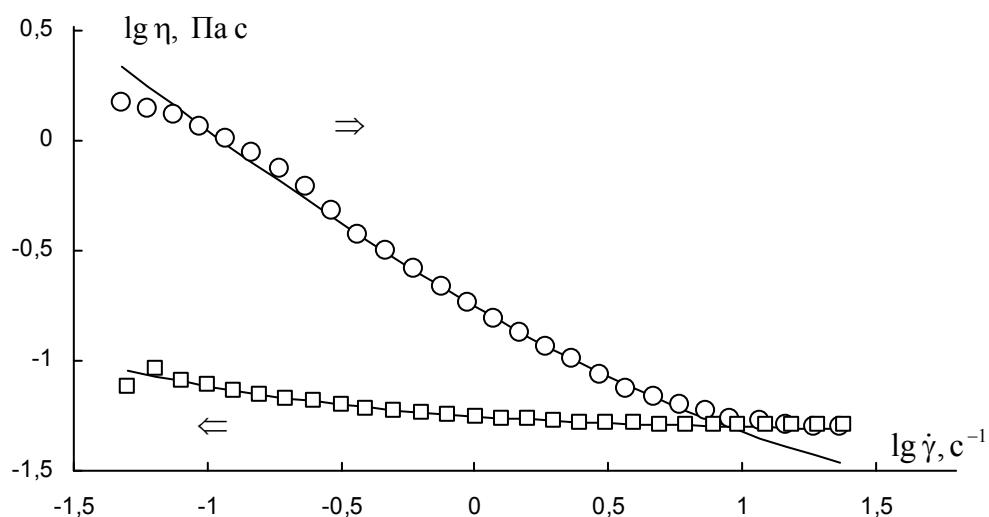


Рис. 6. Зависимость вязкости от скорости сдвига $\eta(\dot{\gamma})$ в двойных логарифмических координатах для холестерического жидкого кристалла при 20 °C после термической обработки: при увеличении скорости сдвига (круг); при уменьшении скорости сдвига (квадрат).

Экспериментальные данные из [3]

Fig. 6. Viscosity versus shear rate in double logarithmic coordinates for a cholesteric liquid crystal at 20 °C after heat treatment: with an increase in shear rate (circles), with a decrease in shear rate (squares).

Experimental data are taken from [3]

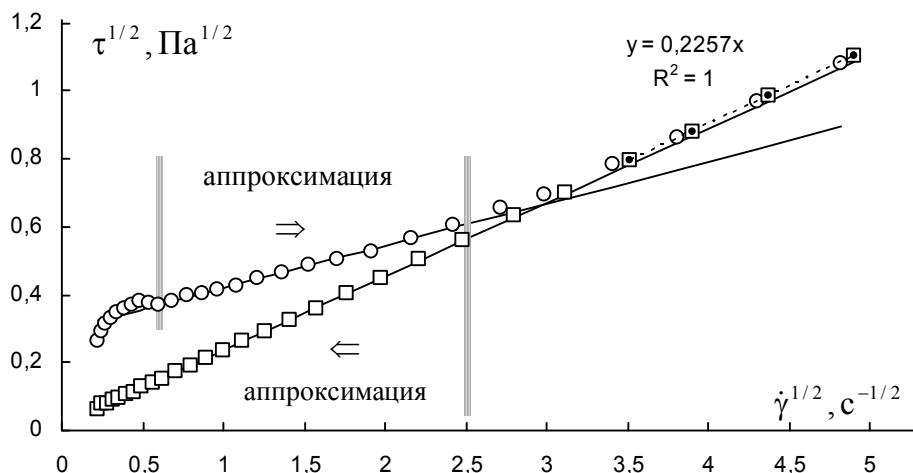


Рис. 7. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига $\tau(\dot{\gamma})$ в корневых координатах для холестерического жидкого кристалла при 20 °C после термической обработки: при увеличении скорости сдвига (круг), при уменьшении скорости сдвига (квадрат). Экспериментальные данные из [3]

Fig. 7. Dependence of shear stress on shear rate in root coordinates for a cholesteric liquid crystal at 20 °C after heat treatment: with an increase in shear rate (circles), with a decrease in shear rate (squares). Experimental data are taken from [3]

Значения коэффициентов показаны в табл. 4. На участке высоких скоростей сдвига течение постепенно приобретает ньютоновский характер (пунктирная прямая на рис. 7). Нужно отметить,

что кривые течения образца, полученные после предварительного сдвига, практически совпадают с кривой, представленной на рис. 6 при уменьшении скорости сдвига.

Таблица 4. Результаты аппроксимации обобщенным уравнением течения реологических данных [3] для холестерического жидкого кристалла на основе цианобифенилов с добавкой хиральных молекул при температуре 20 °C при увеличении и при уменьшении скорости сдвига

Table 4. Approximation results of rheological data [3] for a cholesteric liquid crystal based on cyanobiphenyls with the addition of chiral molecules at 20 °C with increasing and decreasing shear rate obtained by a generalized flow equation

	$\tau_c^{1/2}, \text{Pa}^{1/2}$	$\eta_c^{1/2}, (\text{Па} \cdot \text{с})^{1/2}$	$\chi, \text{с}^{-1/2}$	СКР
увеличение	0,296	0,124	0	0,000238
уменьшение	0,0187	0,218	0	$2,92 \cdot 10^{-5}$

Результаты динамических измерений (амплитуда деформации $\gamma = 0,05$) показаны на рис. 8 и 9 для образцов после охлаждения из

изотропной фазы и для образцов после дополнительного предварительного сдвига.

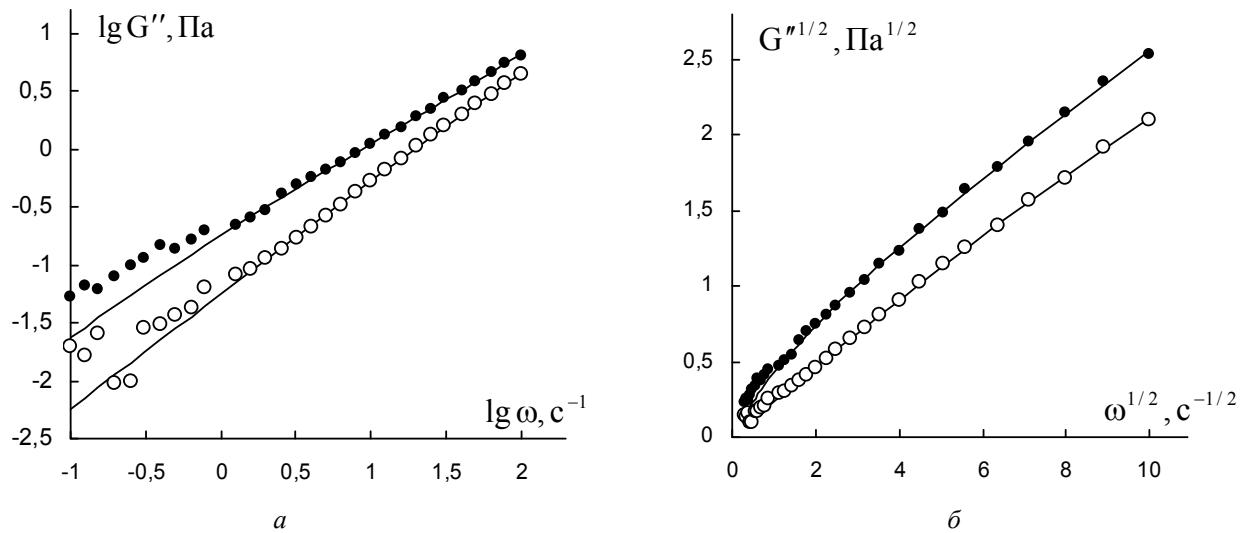


Рис. 8. Частотная зависимость модуля потерь G'' для холестерического образца, подвергнутого температурной обработке (точки) и образца после дополнительного сдвига (кружки):
а – в двойных логарифмических координатах, б – в корневых координатах. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 8. The frequency dependence of the loss modulus G'' of a cholesteric sample subjected to heat treatment (dots) and a sample after an additional shift (circles):
a – in double logarithmic coordinates, b – in root coordinates. Experimental data are taken from [3]

Кривая модуля потерь $G''(\omega)$ хорошо описывается уравнением (2) на участке циклической частоты выше 1 c^{-1} . Большой разброс экспериментальных точек в интервале низких частот свидетельствует об

отклонении структуры образца от равновесного состояния и постепенной перестройке структуры под влиянием сдвига.

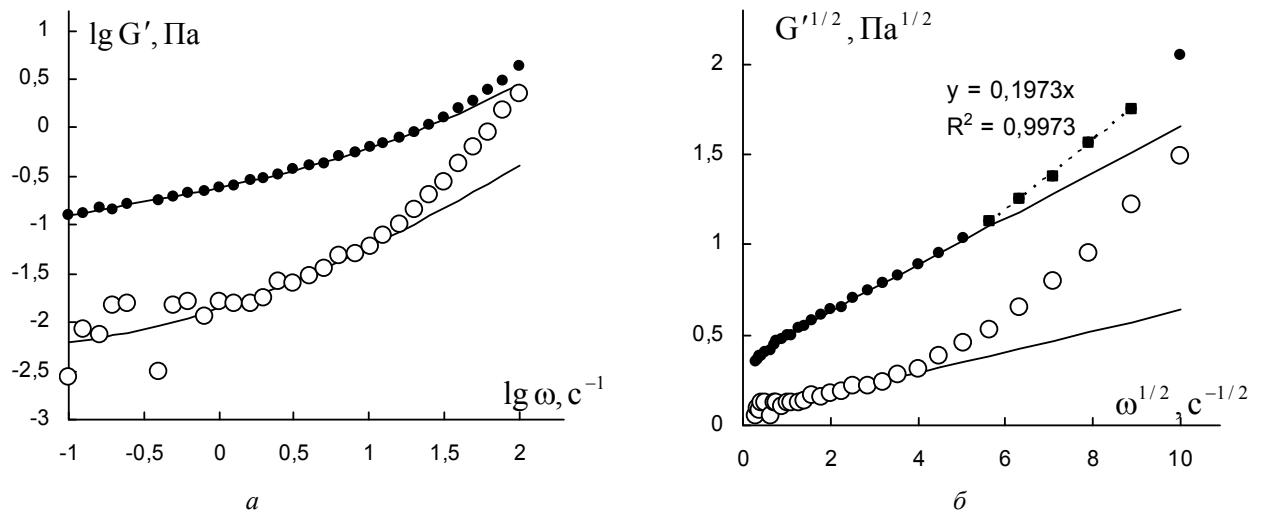


Рис. 9. Частотная зависимость модуля накопления G' для холестерического образца, подвергнутого температурной обработке (точки) и образца после дополнительного сдвига (кружки):
а – в двойных логарифмических координатах, б – в корневых координатах. Экспериментальные данные из [3]

Fig. 9. The frequency dependence of the storage modulus G' of a cholesteric sample subjected to heat treatment (dots) and a sample after an additional shift (circles):
a – in double logarithmic coordinates, b – in root coordinates. Experimental data are taken from [3]

Кривая модуля накопления $G'(\omega)$ хорошо описывается уравнением (3) на участке низких частот. В области высоких частот наблюдается

тенденция к «псевдоныютоновскому» поведению, т. е. разрушение структуры с ростом частоты прекращается. Коэффициенты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Коэффициенты уравнений модуля потерь и модуля накопления для различных образцов холестерического жидкого кристалла на основе цианобифенилов с хиральными молекулами (система СИ)

Table 5. Equations coefficients of the loss modulus and the storage modulus for various samples of a cholesteric liquid crystal based on cyanobiphenyls with chiral molecules (SI system)

	динамическая вязкость G'', η'			упругость G', η''		
	g'	$\eta_\infty'^{1/2}$	χ'	g''	$\eta_\infty''^{1/2}$	χ''
Состояние образца						
температурная обработка	0,731	0,196	2,23	0,396	0,126	0,083
предварительный сдвиг	14,3	0,024	65,9	0,060	0,058	0

Выводы

Реологическое поведение термотропных жидкких кристаллов имеет много общего с поведением некоторых дисперсных систем и в определенных случаях может адекватно описываться уравнениями структурной реологической модели. Однако структура полидоменных жидкких кристаллов более сложна, чем структура агрегированных суспензий или растворов макромолекул с зацеплениями. Тиксотропные свойства в неориентированных жидкких кристаллах проявляются в значительной степени. Эти обстоятельства затрудняют интерпретацию реологического поведения жидкких кристаллов и требуют проведения серий измерений одного и того же вещества при разных условиях измерения и различной предварительной обработке образца жидкого кристалла.

Уточнение структурной реологической модели применительно к реологии жидкких кристаллов возможно при установлении связи между изменением структуры образца жидкого кристалла и характером реологических кривых.

Список литературы / References

1. Кирсанов Е. А., Матвеенко В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход. М. : Техносфера, 2016. 384с. [Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach. Moscow : Technosphere, 2016, 384 p. (in Russ.)].
2. Larson R.G. The structure and rheology of complex fluids. N.Y., Oxford : Oxford University Press, 1999, 663 p.
3. Ramos L., Zapotocky M., Lubensky T.C., Weitz D.A. Rheology of defect networks in cholesteric liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 2002, **66** (3), 031711-1–031711-10.
DOI: 10.1103/PhysRevE.66.031711.

Поступила 22.08.2019 г.

Received 22.08.2019

Принята 19.11.2019 г.

Accepted 19.11.2019