

УДК 541. 182. 022: 532. 135

Е. А. Кирсанов

РЕОЛОГИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

RHEOLOGY OF LIQUID CRYSTALS

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт,
Коломна, Московская область. *E-mail: Kirsanov47@mail.ru*

Рассмотрены различные теоретические представления о течении неориентированных жидких кристаллов, как термотропных, так и лиотропных. Обобщённое уравнение течения использовано для описания характерных свойств жидких кристаллов как структурированных систем. Показана важность тиксотропных свойств жидкокристаллических систем.

Ключевые слова: *обобщённая модель течения, реология, жидкие кристаллы.*

We consider various theoretical perspectives on the flow of unoriented liquid crystals as thermotropic and lyotropic. Generalized flow equation is used for describing of the characteristic properties of liquid crystals as structured systems. The importance of thixotropic properties of liquid-crystal systems was shown.

Key words: *generalized flow model, rheology, liquid crystals.*

Введение

Наиболее ярко анизотропные свойства жидких кристаллов проявляются в образцах, ориентированных электрическим и магнитным полями или твёрдой поверхностью. Вязкость полностью ориентированных жидких кристаллов является тензорной величиной и её компоненты измеряются независимо специальными приборами [1]. Насколько нам известно, коэффициенты вязкости в ориентированных образцах не зависят от скорости сдвига. Обычно в литературе сообщают зависимость величины коэффициентов вязкости от температуры.

Обычные реологические исследования в капиллярах или ротационных вискозиметрах проводятся с неориентированными образцами [2, 3]. При этом наблюдается неньютоновское поведение в жидкокристаллической фазе и ньютоновское – в изотропной фазе. Далее будем рассматривать реологическое поведение неориентированных образцов, исследованное с помощью обычных реологических приборов.

Термотропные жидкие кристаллы

А. П. Капустин отметил [2, с. 106], что термотропные «жидкокристаллические вещества не подчиняются закону Ньютона, т. к. их коэффициент вязкости зависит от скорости сдвига». В холестерической фазе вязкость велика при низких температурах, быстро снижается с ростом температуры, но показывает скачкообразное увеличение при переходе в изотропную фазу с дальнейшим снижением по мере роста температуры.

В другой монографии А. П. Капустина [3, с. 38] приводится мнение Оствальда о возможной дисперсности нематических и холестерических фаз, что проявляется в структурной вязкости, уже известной для грубодисперсных систем. Эриксен [4, с. 28] предположил, что неньютоновское поведение ЖК может быть вызвано частичной ориентацией молекул стенками измерительной ячейки, которое преодолевается ориентирующим воздействием сдвигового течения. В книге А. С. Сониной [5] описано поведение холестерических жидких кристаллов. Эффективная вязкость холестерилмиристеата на пять порядков величины превышает вязкость типичных нематических кристаллов и резко снижается по мере увеличения скорости сдвига. Эти неньютоновские свойства холестерической жидкости обычно объясняют наличием слоистой (спиральной) структуры, образованной молекулами холестерического мезогена. Таким образом, наблюдения показали, что течение неориентированных жидких кристаллов (например, в вискозиметре с коаксиальными цилиндрами) очень похоже на течение суспензий с характерным сдвиговым разжижением.

Ранее нами показано [6], что течение неориентированных холестерических жидких кристаллов холестерилацетата и холестерилпальмитата, описывается обобщённым уравнением течения:

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

причём наблюдается пластичное поведение ($\chi = 0$) при температурах, близких к переходу в изотропную фазу, и псевдопластичное поведение ($\chi > 0$) при температурах вблизи перехода в твёрдую фазу. Экспериментальные данные взяты из [7].

В работе [8] экспериментально исследованы некоторые нематические, холестерические и смектические фазы методом конус-плоскость. Оказалось, что течение МББА носит ньютоновский характер в использованном интервале скоростей сдвига. Кривая вязкости холестерил олеата (СО), представленная на рис. 1, а, в корневых координатах преобразуется в «прямую Кэссона» (рис. 1, б).

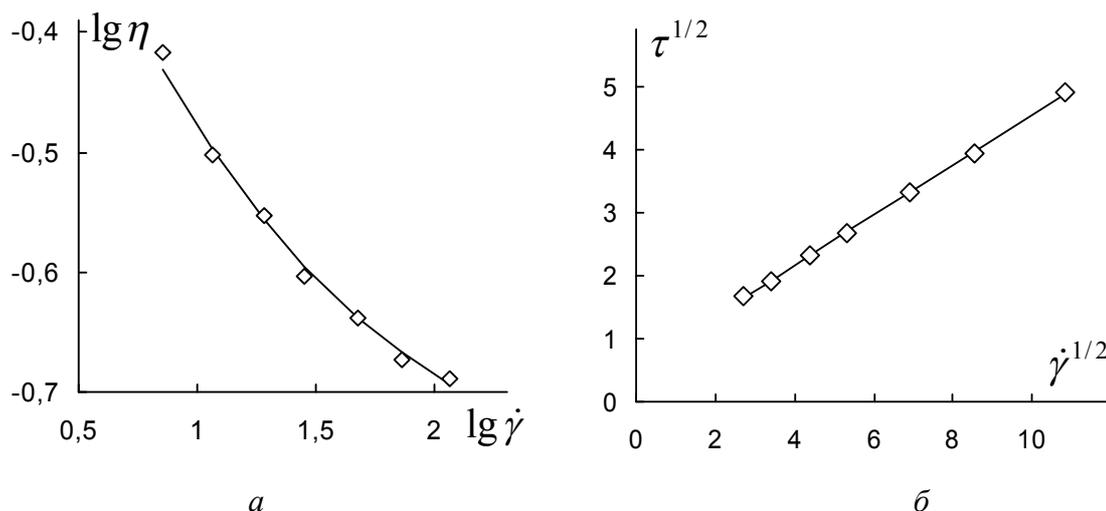


Рис. 1. Кривые течения холестерил олеата (СО) при 47 °С в холестерической фазе: в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Данные [8]

Таким образом, неориентированный холестерический кристалл ведёт себя подобно суспензии с предельным напряжением сдвига, что указывает на наличие неких агрегатов-доменов, количество и размеры которых уменьшаются с ростом скорости сдвига. Коэффициенты реологического уравнения имеют вид: $\tau_c^{1/2} = 0,57$; $\eta_c^{1/2} = 0,40$; $\chi = 0$. Здесь, как обычно, все единицы измерения в системе СИ, т. е. $\text{Па}^{1/2}$; $(\text{Па с})^{1/2}$; $\text{с}^{-1/2}$.

Поскольку жидкие кристаллы, в общем, представляют собой анизотропные среды, то авторы статьи [8] измеряли напряжение сдвига, вращая конус по часовой стрелке или против часовой стрелки. В холестерической фазе результаты практически совпадают, что связано со сравнительно низкой вязкостью и, соответственно, с быстрым установлением равновесия. В смектической фазе вязкость существенно выше и системы медленно достигают равновесия, особенно при низких скоростях сдвига. Холестерил олеат в смектической фазе (42 °С) описывается уравнением Кэссона с достаточно хорошей точностью ($\tau_c^{1/2} = 1,8$; $\eta_c^{1/2} = 0,99$; $\chi = 0$). Смектическая фаза диэтил-4,4'-азоксидбензоата (DADB) показывает разные результаты для вращения по часовой стрелке (А) и против (В), а также большой разброс экспериментальных значений (рис. 2). Коэффициенты обобщённого уравнения течения для образца А равны $\tau_c^{1/2} = 4,4$; $\eta_c^{1/2} = 0,26$; $\chi = 0,82$, для образца В равны $\tau_c^{1/2} = 5,0$; $\eta_c^{1/2} = 0,41$; $\chi = 0,11$. Таким образом, смектические жидкие кристаллы демонстрируют неньютоновское поведение, которое осложняется тиксотропным характером системы. Нужно отметить, что в оригинальной работе [8] результаты пытаются описать уравнением Бингама.

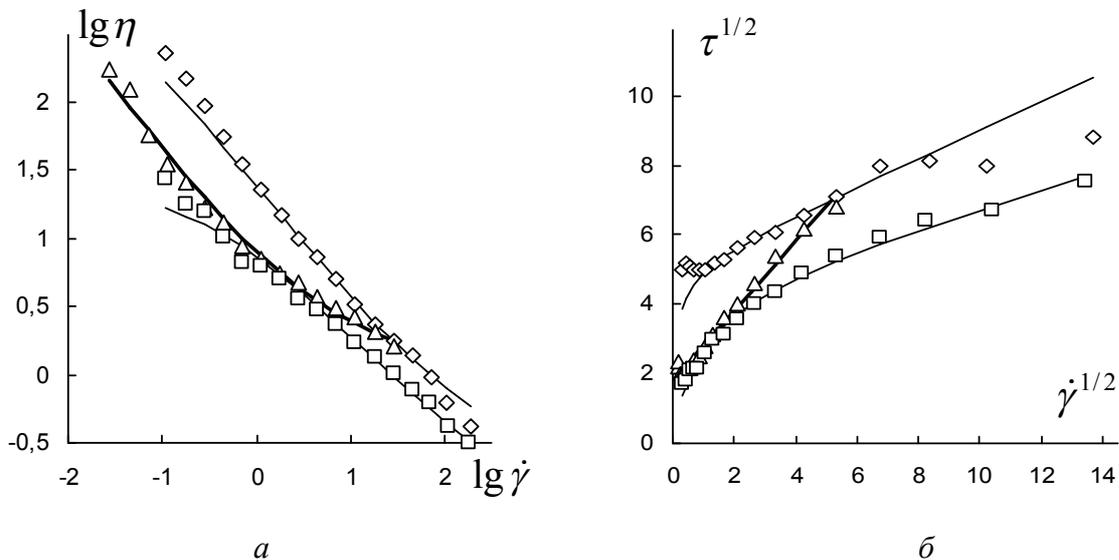


Рис. 2. Кривые течения в смектической фазе СО (треугольник) при 42 °С, в смектической фазе DADB при 118 °С при вращении против часовой стрелки (ромб) и по часовой стрелке (квадрат): в двойных логарифмических координатах (а); в корневых координатах (б). Данные [8]

В области низких скоростей наблюдается «сверханомалия вязкости», типичная для неравновесных систем, где напряжение сдвига снижается с увеличением скорости сдвига. Кроме того, при высоких скоростях на верхней кривой заметен аномальный участок, где напряжение сдвига выходит на «плато», что напоминает явление «срыва течения», типичное для полимерных растворов и расплавов в области высоких скоростей сдвига.

Холестерическая фаза гидроксипропилцеллюлозы (НРС)

Растворы полимеров со стержнеобразными молекулами при достаточно высокой концентрации переходят в жидкокристаллическое состояние [9]. Переход от неупорядоченной системы жёстких стержней к нематической упорядоченной системе описан теорией Флори. Основные особенности течения полимерных растворов, способных к мезоморфизму, состоят в следующем [10]. Эффективная вязкость увеличивается по мере увеличения концентрации полимера в изотропной фазе, достигает максимума в районе, где сосуществуют изотропная и анизотропная фазы, резко уменьшается с ростом концентрации в области анизотропной фазы и снова постепенно возрастает. Теория (Дой, 1981) связывает вязкость с величиной нематического параметра порядка S в однородном монодоменном образце. Вязкость выражается формулой

$$\frac{\eta}{\eta^*} = \left(\frac{\Phi}{\Phi^*} \right)^3 \frac{(1-s)^4 (1+s)^2 (1+2s)(1+3s/2)}{(1+s/2)^2}. \quad (2)$$

Здесь Φ^* – концентрация, при которой анизотропная фаза термодинамически стабильна, η^* – вязкость изотропного раствора при Φ^* .

С увеличением концентрации параметр порядка S постепенно увеличивается и вязкость η соответственно уменьшается. Модель Доя можно приложить по отдельности к изотропной и анизотропной фазам, но не к двухфазному району. Формула (2) не применялась для расчёта реальных систем, поскольку в реологических исследованиях используемые образцы являются полидоменными.

Более того, снижение вязкости при увеличении скорости сдвига связывают [11] с постепенным переходом от полидоменной к монодоменной структуре образца в результате ориентации молекул течением. Так истолковывается, например, кривая вязкости жидкокристаллической фазы НРС (рис. 3, *а*) в модели с тремя отдельными режимами течения (рис. 3, *б*). Район I на схеме Оноги и Асады [11] обычно связывают с возможным пределом текучести (предельным напряжением сдвига). Ранее мы показали [12], что существуют только два режима течения (при низких и при высоких скоростях сдвига), а переходный средний участок течения не является ньютоновским режимом течения. Никакого представительного «плато» на графике (рис. 3, *а*) не наблюдается. Поэтому схема Оноги и Осада является крайне грубым приближением к реальности. Действительно, участок низких скоростей описывается обобщённым уравнением течения с коэффициентами $\tau_c^{1/2} = 2,47$; $\eta_c^{1/2} = 18,47$; $\chi = 0$, т. е. уравнением Кэссона; участок высоких скоростей сдвига описывается обобщённым уравнением течения с коэффициентами $\tau_c^{1/2} = 60,4$; $\eta_c^{1/2} = 0,27$; $\chi = 3,07$. Данные для различных образцов НРС приведены в [6, 12].

Дальнейшим развитием модели Доя является теория Маруччи [13]. Она предсказывает нелинейное уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига и возможность отрицательных значений для первой разности нормальных напряжений N_I .

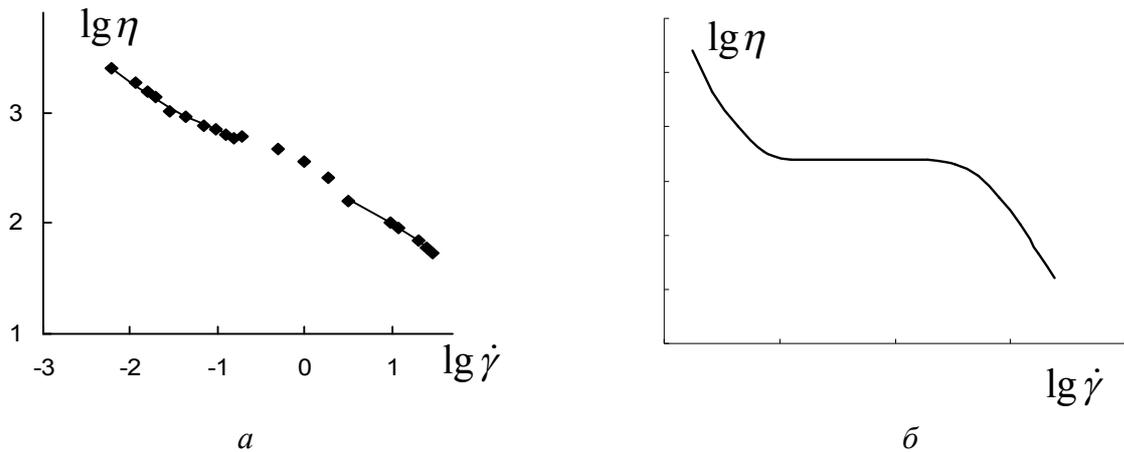


Рис. 3. Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы с массовой концентрацией 55 % (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа): *a* – зависимость вязкости от скорости сдвига [14]; *б* – схематическое изображение трех районов течения в жидких кристаллах согласно гипотезе Оноги и Асада [11]

Как и другие теоретические работы, модель описывает монодоменную ситуацию в рамках известной теории Лесли – Эриксона. Получено следующее уравнение для сдвигового течения [13]:

$$\tau = \eta_s \dot{\gamma} + (1/L) \{K(\alpha_3 - \alpha_2) \dot{\gamma}\}^{1/2} \quad (3)$$

где η_s – вязкость изотропной среды, L – длина стержнеобразной молекулы полимера, K – коэффициент упругости Франка, α_2 и α_3 – коэффициенты Лесли. В общем, это уравнение предсказывает достаточно быстрое уменьшение вязкости с ростом скорости сдвига ($\eta \sim 1/\dot{\gamma}^{1/2}$), но детального сравнения с экспериментом, насколько нам известно, не проводилось.

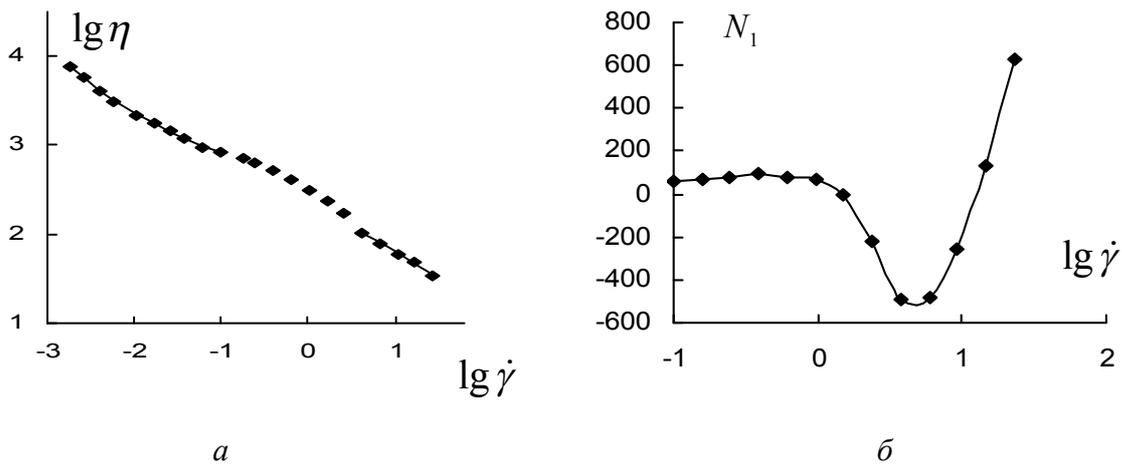


Рис. 4. Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы с массовой концентрацией 50 % (лиотропный жидкий кристалл холестерического типа): *a* – зависимость вязкости от скорости сдвига; *б* – зависимость первой разности нормальных напряжений от скорости сдвига. Данные из работы [15]

Реологическое поведение холестерической фазы НРС показано на рис. 4. Кривая вязкости описывается обобщённым уравнением течения, на участке низких скоростей сдвига – пластичное поведение с $\chi = 0$, ньютоновский участок отсутствует. Минимум на кривой зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ никак не связан с формой кривой вязкости $\eta(\dot{\gamma})$.

Более того, аналогичный минимум зависимости $N_1(\dot{\gamma})$ и зависимости функции $(N_1(\dot{\gamma}) - N_2(\dot{\gamma}))$ наблюдался при исследовании расплава полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [16], который на этом основании пытались отнести к жидкокристаллическим системам. Для сравнения приведём эти результаты на рис. 5.

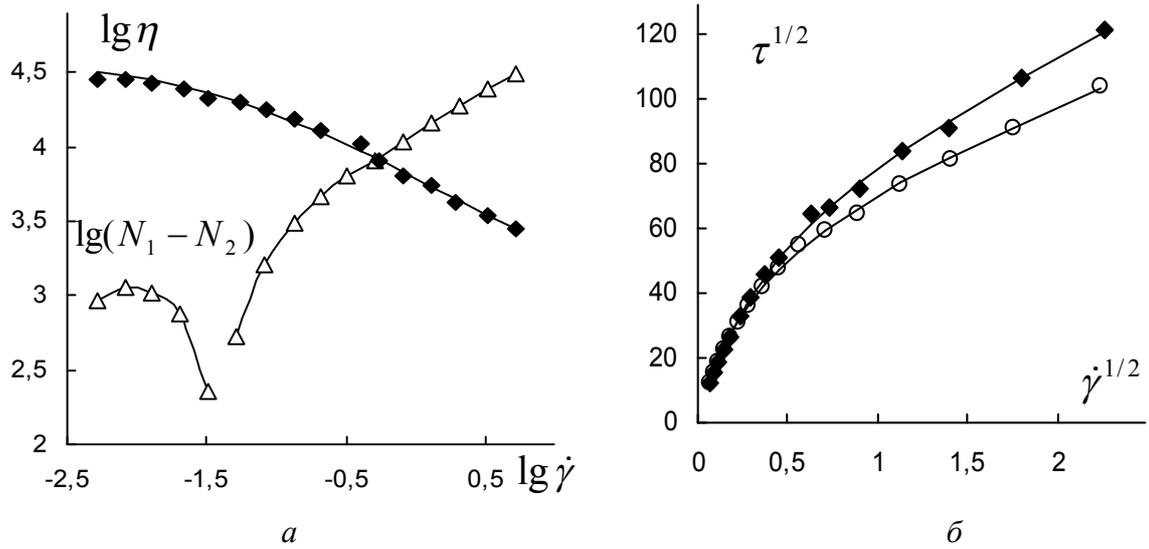


Рис. 5. Реологические характеристики расплава полиэтилена высокой плотности (ПЭВП): а – зависимость вязкости (ромбы) и зависимость функции нормальных напряжений (треугольники) от скорости сдвига при 240 °С; б – кривые течения в корневых координатах для ПЭВП при 240 °С (ромбы) и 250 °С (круги). Данные из работы [16]

Кривые вязкости описываются обобщённым уравнением течения, для ПЭВП при 240 °С (образец А) получены значения $\tau_c^{1/2} = 75,9$; $\eta_c^{1/2} = 24,8$; $\chi = 0,42$, для ПЭВП при 250 °С (образец С) – значения $\tau_c^{1/2} = 64,3$; $\eta_c^{1/2} = 20,8$; $\chi = 0,31$. При скорости сдвига 0,02 – 0,03 обр. сек наблюдается минимум на кривой $(N_1 - N_2)(\dot{\gamma})$, который не связан с какой либо особенностью на кривой $\eta(\dot{\gamma})$.

Для более точной интерпретации реологического поведения НРС необходимо сравнить характер течения в анизотропной фазе и в изотропной фазе. Соответствующие экспериментальные данные приведены в [17]. Два раствора были приготовлены для исследования: А (50 мас. %, анизотропный) и I (30 мас. %, изотропный). Отмечено, что какого-либо ньютоновского «плато» на кривой вязкости не существует в случае жидкокристаллического образца (А), хотя в изотропном образце (I) наблюдается типичное ньютоновское «плато» при низких скоростях сдвига (рис. 6, а). Такое реологическое поведение, как известно, характерно для изотропных растворов полимеров. Те же экспериментальные данные представлены в корневых координатах на рис. 6, б. Хорошо заметны два участка, которые описываются обобщенным уравнением течения с разными значениями реологических коэффициентов.

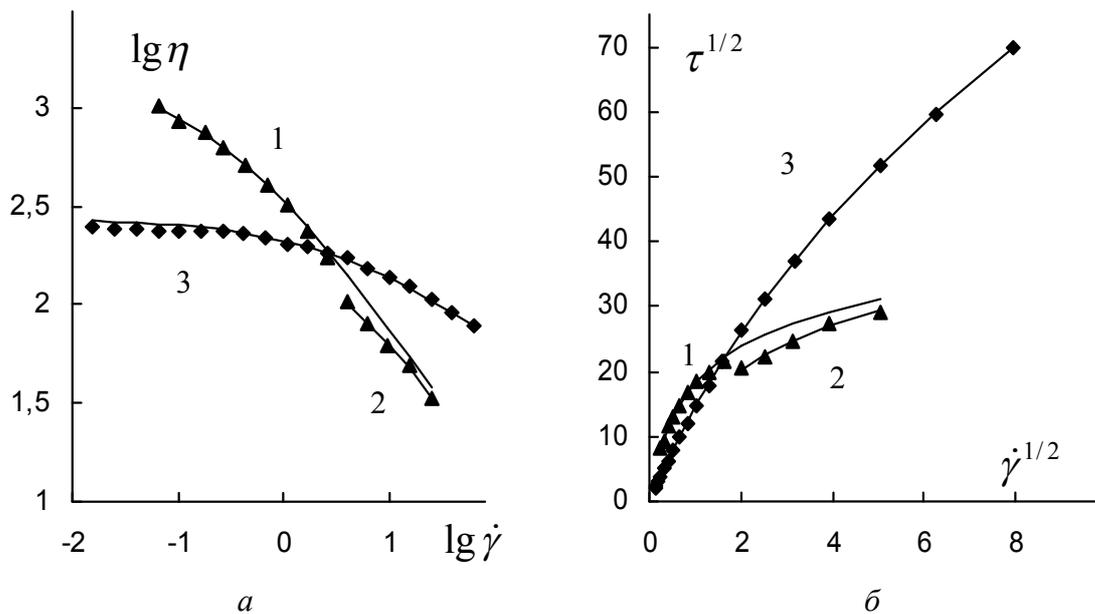


Рис. 6. Реологические характеристики водного раствора гидроксипропилцеллюлозы ($M = 100000$) в изотропном состоянии (3) при массовой концентрации 30 % и в анизотропном состоянии 1 – 2 при 50 % :
 а – зависимость вязкости от скорости сдвига; б – кривые течения в корневых координатах.
 Данные из [17]

Характерное пересечение кривых течения указывает на структурные изменения в системе при изменении концентрации полимера. Значения коэффициентов реологического уравнения для этой и подобных лиотропных систем представлены в книге [12].

Холестерическая фаза растворов синтетических полипептидов

Известно [9], что в определённых растворителях макромолекулы приобретают конфигурацию жёсткой α -спирали. Спираль стабилизирована внутримолекулярными водородными связями. В концентрированных растворах образуются жидкокристаллические системы, что проявляется в оптическом двулучепреломлении и специфических сферолитных структурах. Эти макромолекулы имеют высокую жёсткость и могут описываться как жёсткие стержни. В общем, структуру этих систем можно сопоставить с холестерической фазой низкомолекулярных термотропных жидких кристаллов. Наиболее характерные черты реологического поведения спиральных полипептидов: наличие максимума на кривой $\eta(C)$ в области перехода из изотропной фазы в лиотропный жидкий кристалл; неньютоновское поведение как в жидкокристаллической, так и в изотропной фазах; пересечение кривых течения для систем с разной концентрацией C в области высоких скоростей сдвига.

Появление жидкокристаллической фазы обычно связывают с наличием максимума на кривой зависимости вязкости от концентрации полимера. Ранее [18] уже приводился пример такой зависимости для рацемической смеси поли-(γ)-бензилглутамат (PBG) в растворе метакрезола. Характерные черты систем с лиотропными полимерными жидкими кристаллами на примерах вышеуказанных систем и водного раствора биополимера *шизофиллан* подробно описаны в монографии [12].

В рамках обобщенной модели течения поведение кривых вязкости прямо следует из изменения величины коэффициентов обобщенного уравнения течения с ростом концентрации полимера. Величина $\eta_c^{1/2}$, в общем, возрастает с ростом концентрации, а величина $\tau_c^{1/2}$ сначала возрастает, а затем резко уменьшается с увеличением доли анизотропной фазы. В результате предельная вязкость $\eta(0)$ резко возрастает, образуя максимум в двухфазном участке, а затем так же резко уменьшается при переходе в жидкокристаллическую фазу. Это можно объяснить слабым изменением гидродинамического взаимодействия отдельных стержнеобразных макромолекул, но значительным уменьшением диссипации энергии на жидкокристаллических агрегатах – доменах. Более компактная упаковка параллельных макромолекул, действительно, может привести к уменьшению размеров агрегатов – доменов, а, следовательно, к уменьшению диссипации энергии на агрегатах. Более рыхлые агрегаты в изотропной среде рассеивают энергию более интенсивно при том же числе молекул в агрегате. Рассчитанная величина $\eta^{1/2}(0)$ максимальна в точке перехода из изотропной фазы в двухфазную область, затем резко падает в ЖК-области и слабо возрастает при дальнейшем увеличении концентрации. В то же время, величина вязкости $\eta_c^{1/2}$ при бесконечном сдвиге ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$) равномерно увеличивается при росте концентрации полимера, «не замечая» переход из одной фазы в другую. Отсюда следует, что максимум на кривой $\eta(C)$ имеет наибольшую величину при низких скоростях сдвига и исчезает при высоких скоростях сдвига.

Раствор синтетического полипептида поли- β -бензил-аспартата (РВА) с молекулярной массой 60000 и массовой концентрацией 33,2 % в *m* – крезоле находится в жидкокристаллическом состоянии, демонстрируя характерную текстуру в скрещенных поляроидах [19]. Реологические измерения [19] в системе «конус-плоскость» показали существенные тиксотропные свойства образца (рис. 7, *a*). Их объяснили наличием некоторой структуры ЖК-системы, которая постепенно разрушается по мере увеличения скорости сдвига $\dot{\gamma}$, и спонтанно восстанавливается при уменьшении $\dot{\gamma}$ или в состоянии покоя. Таково обычное объяснение петли гистерезиса кривых вязкости, не подкреплённое конкретными представлениями о структуре системы и о механизме течения.

Покажем, что неньютоновское поведение жидкокристаллической фазы РВА согласуется с обобщённой моделью течения [12]. Для этого представим экспериментальные данные [19] в корневых координатах (рис. 7, *b*) и проведём аппроксимацию обобщённым уравнением течения (1).

Отметим, что точки при наиболее высокой скорости сдвига (625 c^{-1}) исключены из аппроксимации, поскольку при этой скорости осуществлялся продолжительный сдвиг до достижения низкой постоянной вязкости. Остальные значения вязкости получены пошаговым увеличением скорости сдвига (5 шагов на декаду), к сожалению, без указания скорости сканирования или времени единичного измерения.

Коэффициенты обобщённого уравнения течения показаны в таблице.

В опыте 1 \uparrow уменьшается вязкость исходного образца РВА и кривая течения описывается обобщённым уравнением течения, несмотря на то, что состояние течения явно отклоняется от равновесного состояния. Ранее мы назвали такое состояние течения квазиравновесным [12]. После длительного сдвига на скорости 625 c^{-1} измерения производятся при уменьшении скорости (опыт 2 \downarrow). Результаты описываются «прямой» в корневых координатах, что соответствует пластичному поведению образца.

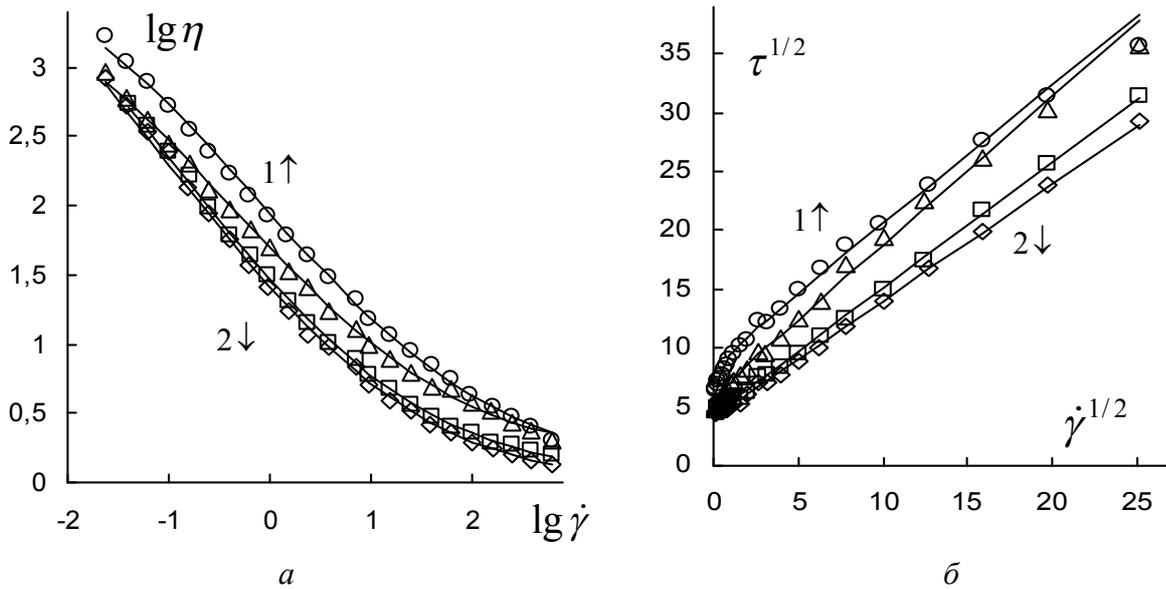


Рис. 7. Реологические характеристики раствора РВА в *m*-крезоле ($M = 60000$) в ЖК-фазе при массовой концентрации 33,2 % в опытах с увеличением скорости сдвига 1↑ (круги), с уменьшением скорости сдвига 2↓ (ромбы), 3↑ (треугольники), 4↓ (квадраты):
a – зависимость вязкости от скорости сдвига;
б – кривые течения в корневых координатах. Данные из [19]

Коэффициенты обобщённого уравнения течения образца РВА в *m*-крезоле

кривая	1↑	2↓	3↑	4↓
$\tau_c^{1/2}$ Па ^{1/2}	9,0	4,1	6,3	4,4
$\eta_c^{1/2}$ (Па с) ^{1/2}	1,17	0,992	1,26	1,07
χ с ^{-1/2}	0,0950	0	0,077	0
символ	кружок	ромб	треугольник	квадрат

Сразу после этого повторяется опыт с увеличением скорости 3↑, в котором восстановления структуры не происходит полностью. После нового продолжительного сдвига устанавливается низкая вязкость и проводится опыт 4↓, по завершении которого система возвращается в состояние, по-видимому, соответствующее равновесию между процессами разрушения и восстановления агрегатов. Может быть, в дальнейших опытах 5↑ и 6↓ гистерезис кривых течения существенно уменьшится, но эти опыты не проводились. Можно предположить, что в опытах с уменьшением скорости после продолжительного сдвига достигается состояние течения достаточно близкое к равновесному. Различие между парами кривых 1, 2 и 3, 4 можно объяснить тем, что процесс разрушения – восстановления структуры в опытах ↑↓ не является полностью обратимым, а жидкокристаллическая система не является гомогенной.

Заключение

Неориентированные жидкие кристаллы являются структурированными системами, роль агрегатов в которых играют отдельные холестерические или смектические домены. Поэтому они обладают некоторыми тиксотропными свойствами, что необходимо учитывать при проведении измерений. Реологические свойства описываются обобщённым уравнением течения как в равновесных условиях течения, так и при отклонении от равновесия. Характерные особенности кривых вязкости лиотропных полимерных жидких кристаллов связаны с изменением величины коэффициентов реологического уравнения при изменении концентрации полимера. Аномалии упругих свойств, в частности минимум на кривой функции нормальных напряжений, не обязательно связаны с жидкокристаллической природой системы.

Список использованной литературы

1. *Де Жё В.* Физические свойства жидкокристаллических систем : пер. с англ. М. : Мир, 1982. 152 с.
2. *Капустин А. П.* Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М. : Наука, 1978. 368 с.
3. *Капустин А. П.* Электрооптические и акустические свойства жидких кристаллов. М. : Наука, 1973. 232 с.
4. *Эриксен Дж.* Исследования по механике сплошных сред : пер. с англ. М. : Мир, 1977. 246 с.
5. *Сонин А. С.* Введение в физику жидких кристаллов. М. : Наука, 1983. 320 с.
6. *Курсанов Е. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2004. Вып. 2 (8). С. 57 – 65.
7. *Porter R. S., Johnson J. F.* // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34. № 1. P. 55 – 58.
8. *Charoy L. L., Duke R. W.* // Rheol. Acta. 1979. Vol. 18. P. 537 – 544.
9. *Папков С. П., Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977. 240 с.
10. *Wissbrun K. F.* // J. Rheol. 1981. Vol. 25. P. 619 – 662.
11. *Onogi Sh., Asada T.* // Rheology / ed. by G. Astaritor, G. Marrucci, L. Nicolais. Plenum, New York, 1980. Vol. 1. P. 127 – 147.
12. *Курсанов Е. А.* Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2006. 232 с.
13. *Marrucci G.* // Macromolecules. 1991. Vol. 24. P. 4176 – 4182.
14. *Moldenaers P., Vermant J., Heinrich E., Mewis J.* // Rheol. Acta. 1998. Vol. 37. P. 463 – 469.
15. *Grizzuti N., Cavella S., Cicarelli P.* // J. Rheol. 1990. Vol. 34. № 8. P. 1293 – 1310.
16. *Hussein Ib. A., Williams M. C.* // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1999. Vol. 86. P. 105 – 118.
17. *Grizzuti N., Guido S., Nistri V., Marrucci G.* // Rheol. Acta. 1991. Vol. 30. P. 71 – 76.
18. *Курсанов Е. А.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 1. С. 21 – 30.
19. *Kiss G., Orrell T. S., Porter R. S.* // Rheol. Acta. 1979. Vol. 18. P. 657 – 661.

Поступила в редакцию 2.09.2011 г.