

УДК 532.135: 532.516

М. В. Якемсева, Н. В. Усольцева¹

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ – МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

VISCOELASTIC PROPERTIES OF CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL – MULTIWALL CARBON NANOTUBES COMPOSITE

ФГБОУ ВПО Ивановский институт ГПС МЧС России

153040 Иваново, пр. Строителей, д. 33. E-mail: m_yakemseva@yahoo.com

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
153025 Иваново, ул. Ермака, д. 39. E-mail: nv_usoltseva@mail.ru

В работе исследуется влияние диспергированных многостенных углеродных нанотрубок на вязкоупругие свойства холестерического жидкого кристалла (миристата холестерина). Проанализированы важные вязкоупругие параметры : комплексная вязкость, динамические модули упругости и потерь и их температурные зависимости.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, холестерический жидкий кристалл, модуль упругости, модуль потерь, комплексная вязкость.

The influence of multiwall carbon nanotube dispersion on viscoelastic properties of cholesteric liquid crystal (cholesteryl myristate) investigated in this work. Important viscoelastic data are analyzed : complex viscosity, dynamic elastic modulus and loss, their temperature dependence.

Key words: multiwall carbon nanotubes, cholesteric liquid crystal, storage modulus, loss modulus, complex viscosity.

Введение

Сосредоточение внимания на вязкоупругих характеристиках холестерических жидких кристаллов (ХЖК) обусловлено практической важностью этих свойств, определяющих времена включения электрооптических эффектов и поведение ЖК-материала во внешних полях [1]. Высокоточным и информативным методом, позволяющим оценить вязкость материала, а также динамические модули упругости и потерь при малых сдвиговых усилиях, то есть практически в состоянии покоя, является метод осцилляционной реологии. Особенно данный метод актуален при исследовании ЖК-материалов, поскольку относится к классу неразрушающих структуру материала измерений [2, 3].

Целью работы стало изучение влияния различных концентраций диспергированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) на вязкоупругие свойства холестерической ЖК-матрицы.

Экспериментальная часть

Исследуемый в работе в качестве ХЖК-матрицы представитель ряда сложных эфиров холестерина – миристат холестерина (соединение **II** : Cr 63,3°C SmA 78,8°C N^* 84,2°C Iso) был произведен Харьковским заводом химреактивов. Критериями доста-

точной чистоты соединения служили постоянство температуры просветления и соответствие значений температур фазовых переходов литературным данным [4].

В качестве активного сенсibilизатора использовался углеродный материал «Таунит-М» (чистота > 98 %, ООО «Нанотехцентр»), представляющий собой многостенные углеродные нанотрубки (с наружным диаметром 8—15 нм, внутренним 4—8 нм и удельной поверхностью 300 м²/г), полученные путем газового химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов.

Композиции ХЖК–МУНТ при различных концентрациях углеродного наполнителя были получены описанным ранее методом [5].

Вязкоупругие характеристики образцов исследовались при помощи реометра RheoStress RS 600 фирмы Haake с измерительной системой «конус-плоскость» (угол конуса составлял 1°, диаметр – 20 мм, величина зазора – 0,055 мм) в режиме осцилляций с угловой частотой 6,28 рад/с в широком температурном интервале существования ЖК-фаз и при различных частотах деформации. Регулировка температуры осуществлялась посредством термоконтроллера TC501 Haake с точностью 0,1 °С (ИНХС РАН, Москва). Исходными экспериментальными данными для анализа поведения ХЖК-композиций стали данные температурной и частотной зависимости модуля упругости G' , модуля потерь G'' и комплексной вязкости образцов в области линейной вязкоупругости.

Обсуждение результатов

Температурная зависимость динамических модулей и комплексной вязкости миристана холестерина при угловой частоте $\omega = 6,28$ рад/с (1 Гц) и амплитуде $0,01^\circ$ приведена на рис. 1.

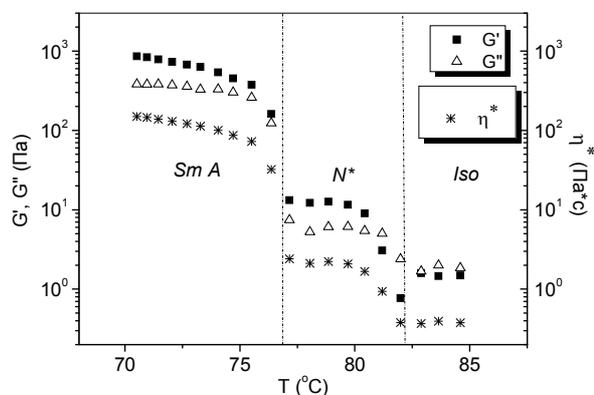


Рис. 1. Температурные зависимости динамических модулей и комплексной вязкости миристана холестерина

Из графика следует, ход температурных кривых динамических модулей и комплексной вязкости соответствует общей тенденции к снижению параметра порядка при увеличении температуры. В интервале существования изотропной фазы наблюдается превалирование модуля потерь G'' над модулем накопления G' , что свидетельствует о вязком поведении материала. Однако с понижением температуры в области перехода в N^* -фазу реакция образца на воздействие синусоидальных напряжений изменяется от вязкой к упругой ($G' > G''$), в дальнейшем при фазовом переходе 2 рода из N^* в SmA -фазу материал становится в большей степени вязкоупругим. Особенно важно, что увеличение динамических модулей G' и G'' в SmA -фазе по сравнению с N^* -фазой происходит более чем на порядок.

Дальнейшее исследование вязкоупругих свойств ХЖК-композиций с различной концентрацией МУНТ (0,01 и 0,02 вес. %) показало, что температурные зависимости η^* , G' и G'' нанокompозитов имеют качественно схожий вид (рис. 2, 3).

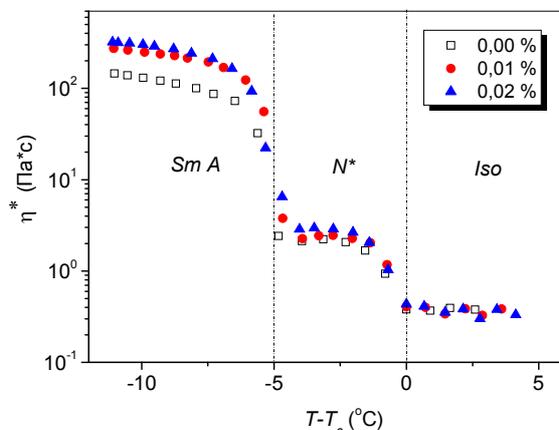


Рис. 2. Температурные зависимости комплексной вязкости ХЖК–МУНТ образцов

Введение МУНТ в исследуемый ХЖК в концентрации $\leq 0,02$ вес. % не влияет на комплексную вязкость образца в температурном интервале существования изотропной фазы (рис. 2). Однако приводит к незначительному повышению η^* на $\sim 25\%$ в N^* -фазе и к увеличению его значения в ~ 2 раза в SmA .

Экспериментальные данные по исследованию температурных зависимостей динамических модулей ХЖК–МУНТ-композиций представлены на рис. 3.

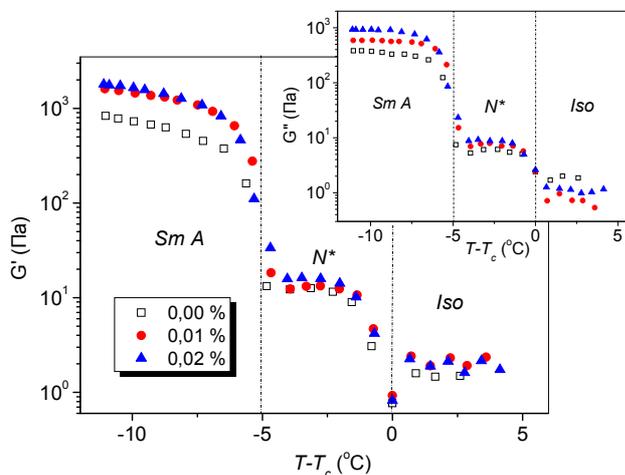


Рис. 3. Температурные зависимости динамических модулей ХЖК–МУНТ-композитов

Особенностью полученных результатов исследования G' и G'' исследуемых образцов явилось увеличение значения модуля упругости G' с одновременным уменьшением значения модуля вязкости G'' в изотропной фазе при введении в систему МУНТ. Таким образом, в Iso -фазе при определенной концентрации углеродных нанотрубок ЖК-материал проявляет вязкоупругое поведение, которое, вероятно, обуславливается образованием дополнительной пространственной структуры частицами наполнителя (перколяционной сетки). Вероятно, в этой области реологическое поведение

ХЖК-композитов определяется взаимодействием МУНТ. С целью реализации процесса дезагрегирования углеродного наноматериала и его стабилизации в объеме матрицы, УНТ следует вводить в ЖК-среду при температурах мезоморфного состояния [5]. В то же время введение в систему МУНТ в концентрации 0,02 вес. % приводит к повышению G' и G'' на $\sim 25\%$ в N^* -фазе и к увеличению значения данных модулей в $\sim 2,5$ раза в SmA .

При оценке результатов динамических исследований интерес представляет частотная зависимость исследуемых вязкоупругих характеристик, особенно при низких частотах. Поскольку введение в ХЖК-матрицу МУНТ не оказывает существенного влияния на вязкоупругие свойства N^* -фазы, нами будут изучены динамические особенности поведения параметров η^* , G' и G'' исследуемых ХЖК-образцов в диапазоне угловой частоты от 0,1 до 20 Гц в температурном интервале существования SmA -фазы $T-T_c = -8^\circ\text{C}$ (рис. 4, 5).

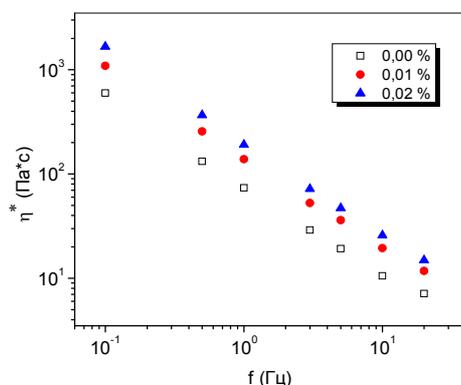


Рис. 4. Частотные зависимости комплексной вязкости ХЖК–МУНТ-композитов

Исследование динамических характеристик композиций с МУНТ в SmA -фазе показало, что при повышении частоты деформирования с 0,01 Гц до 20 Гц значение комплексной вязкости η^* ХЖК-материалов линейно уменьшается более чем на 2 порядка (рис. 4), в то время как модули накопления и потерь увеличиваются в ~ 2 раза (рис. 5). При этом все кривые имеют качественно схожий вид. Учитывая, что кривая $G''(f)$ возрастает быстрее кривой $G'(f)$, при высоких частотах ХЖК-материал будет склонен проявлять вязкое течение.

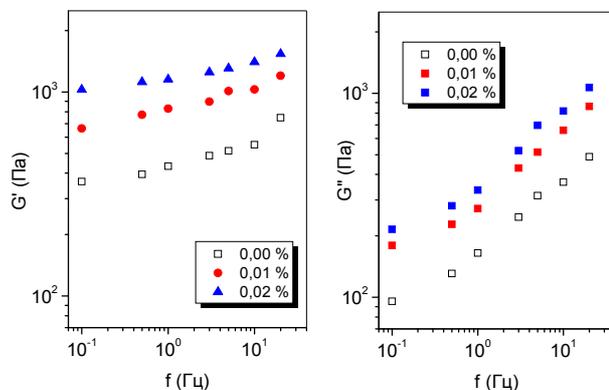


Рис. 5. Частотные зависимости динамических модулей композитов в SmA -фазе

Заключение

Анализируя рассмотренные в работе вопросы, касающиеся вязкоупругих свойствам композитов ХЖК–МУНТ, можно отметить следующее:

- Получены экспериментальные данные по вязкоупругим характеристикам представителя ряда сложных эфиров холестерина – миристана холестерина как индивидуального соединения, так и в присутствии 0,01 и 0,02 вес. % МУНТ в области температур существования *SmA*, *N**-фаз и изотропной жидкости.
- Показано, что в интервале температур существования *Iso*-фазы материал проявляет вязкую реакцию на воздействие синусоидальных напряжений, а в *SmA* и *N**-фазах наблюдается упругое поведение образца. Важно, что модули G' и G'' в *SmA*-фазе увеличиваются более чем на порядок, значительнее, чем с *N**-фазе.
- Установлено, что введение МУНТ в исследуемый ХЖК в концентрации 0,02 вес. % не влияет на комплексную вязкость η^* образца в температурном интервале существования изотропной фазы, однако приводит к незначительному повышению η^* на ~ 25 % в *N**-фазе и к увеличению ее значения в ~ 2 раза в *SmA*.
- Анализ температурных зависимостей динамических модулей ХЖК–МУНТ-композиций показал повышение G' и G'' на ~ 25 % в *N**-фазе и увеличение значения данных модулей в ~ 2,5 раза в *SmA*. Особенно интересным представляется проявление вязкоупругого поведения ЖК-материала в *Iso*-фазе в присутствии МУНТ которое, вероятно, обуславливается образованием дополнительной пространственной структуры частицами наполнителя (перколяционной сетки).
- Данные динамических характеристик ХЖК-образцов в *SmA*-фазе показали линейное уменьшение более чем на два порядка значения комплексной вязкости η^* при повышении частоты деформирования с 0,01 Гц до 20 Гц, в то время как модули накопления и потерь увеличиваются в ~ 2 раза.

Список использованной литературы

1. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М. : Наука. 1978. 384 с.
2. Nakamura N., Maekawahara H., Hanasaki T., Yamaguchi T. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2000. Vol. 352, Is. 1. P. 125—132.
3. Hanasaki T., Fukui K., Kawamura A., Shimada O. // VII International Conference «Lyotropic Liquid Crystals and Nanomaterials». Abstracts. Ivanovo : IvSU, 2009. P. 15.
4. Demus D., Demus H., Zschke H. Flüssigekristalle in Tabellen. Leipzig: VEB Deut. Verlag, 1974. 356 s.
5. Якемсева М. В., Новиков И. В., Усольцева Н. В. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2012. Вып. 1. С. 82—87.

Поступила в редакцию 12.02.2013 г.