УДК 541.182.022:532.135

DOI: 10.18384/2310-7251-2021-4-22-31

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А.

Государственный социально-гуманитарный университет

140411, Московская обл., г. Коломна, ул. Зелёная, д. 30, Российская Федерация

Аннотация

Цель: рассмотреть реологическое поведение раствора жесткоцепного полимера, который образует при высоких концентрациях лиотропный нематический кристалл.

Процедура и методы. Проведена аппроксимация экспериментальных данных неньютоновского течения на отдельных интервалах скорости сдвига.

Результаты. Представлены уравнения структурной реологической модели, которые связывают реологические свойства со структурой полимерного раствора.

Теоретическая и/или практическая значимость. Предложены уравнения, которые способны аппроксимировать экспериментальные данные на отдельных интервалах скорости сдвига, соответствующих определённому структурному состоянию полимерного раствора.

Ключевые слова: раствор жесткоцепного полимера, структурная реологическая модель, коэффициенты сдвиговой вязкости, обобщённое уравнение течения, реологические кривые

NON-NEWTONIAN FLOW OF A LYOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMER

M. Vekovichchev, E. Kirsanov

State University of Humanities and Social Studies

30 ulitsa Zelyonaya, Kolomna 14041, Moscow region, Russian Federation

Abstract

Aim. We consider the rheological behavior of a rigid-chain polymer solution, which forms a lyotropic nematic crystal at high concentrations.

Methodology. An approximation of the experimental data of the non-Newtonian flow is carried out on separate intervals of the shear rate.

Results. We present the equations of the structural rheological model that relate rheological properties to the structure of the polymer solution.

Research implications. Equations are proposed that can approximate the experimental data on separate intervals of the shear rate corresponding to a certain structural state of the polymer solution.

Keywords: rigid-chain polymer solution, structural rheological model, shear viscosity coefficients, generalized flow equation, rheological curves

Введение

Жесткоцепные полимеры в растворах при достаточно высоких концентрациях образуют лиотропные жидкие кристаллы. Стержнеобразные макромолекулы ориентируются параллельно друг другу, образуя анизотропную фазу с характерным двулучепреломлением. Способность жесткоцепных полимеров к ориентации в процессе течения используется в технологических процессах получения высокопрочных полимерных волокон. Реологическое поведение подобных систем имеет характерные особенности. Вязкость жидкости увеличивается с ростом концентрации C полимера в изотропной фазе вплоть до образования двухфазного раствора, а затем начинает уменьшаться с переходом системы в жидкокристаллическую фазу. При заданной концентрации с увеличением скорости сдвига $\dot{\gamma}$ сдвиговая вязкость η уменьшается, при одновременном увеличении напряжения сдвига τ [1].

Реологические характеристики некоторых систем с жесткоцепными полимерами описаны в книге [1] и в обзоре [2]. Реологические кривые для жидкокристаллических систем приведены в публикациях [3; 4], но без использования каких-либо реологических уравнений.

Согласно гипотезе Оноги и Осада в нематической фазе кривую зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ можно разделить на три части: сдвиговое разжижение (уменьшение вязкости) на участках I и III на интервалах низких и высоких скоростей, ньютоновское течение с постоянной вязкостью на участке II средних скоростей сдвига. Предполагается, что в образце лиотропного кристалла имеется множество областей-доменов, где макромолекулы расположены параллельно в одном направлении. С увеличением скорости размеры доменов уменьшаются, макромолекулы всё более ориентируются в направлении течения, что приводит к уменьшению вязкости.

Эти вопросы также рассмотрены в монографии [5], где реология жидкокристаллических систем описывается в рамках структурной реологической модели, а кривые течения описываются с помощью обобщённого уравнения течения. Более подробно структурная реологическая модель представлена в монографии [6].

В этой статье с точки зрения структурного подхода рассмотрено реологическое поведение раствора полимера поли(1,4-фенилен-2,6-бензобистиазол), сокращённо PBZT, в метансульфоновой кислоте, сокращённо MSA. Экспериментальные зависимости вязкости от скорости сдвига раствора PBZT приведены в книге [7].

Уравнения структурной реологической модели для стационарного течения

В рамках структурной реологической модели [6] величина вязкости полностью определяется состоянием структуры текущего вещества. В случае суспензий твёрдых частиц будем понимать под структурой совокупность индивидуальных частиц и агрегатов частиц, которые некоторое время могут двигаться

как единое целое в сдвиговом течении. Разрушение таких агрегатов приводит к уменьшению вязкости структурированной системы.

Расплавы и растворы полимеров можно считать структурированными системами или структурированными жидкостями, поскольку зацепления между макромолекулами образуют ассоциаты макромолекул, способные некоторое время двигаться как единое целое. Разрыв контактов и разрушение агрегатов можно сопоставить с разрывом зацеплений между соседними макромолекулами.

Аппроксимацию экспериментальных результатов для структурированных систем можно осуществить с помощью уравнений структурной реологической модели [6].

В случае стационарного сдвигового течения на участке сдвигового разжижения используется обобщённое уравнение течения:

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

Первое слагаемое относится к потерям энергии вязкого течения при движении агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул, т. е. групп макромолекул, связанных зацеплениями. Второе слагаемое описывает потери энергии при движении отдельных частиц или макромолекул, не связанных зацеплениями.

Коэффициент χ указывает на тенденцию к образованию бесконечно большого объединения частиц или макромолекул (сплошная сетка контактов или зацеплений) при $\dot{\gamma} \rightarrow 0$. Значение коэффициента χ определяет пластичное ($\chi = 0$) или псевдопластичное ($\chi > 0$) поведение структурированной системы. Коэффициент агрегации $\tau_c^{1/2}$ характеризует величину агрегации частиц (или степень прочности контактов). Коэффициент вязкости Кэссона η_c равен вязкости дисперсной или полимерной системы при полном отсутствии контактов или зацеплений, т. е. вязкий раствор рассматривается как обычная ньютоновская жидкость.

Сдвиговая вязкость описывается уравнением:

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

Если $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, $\eta^{1/2} \rightarrow \eta^{1/2}(0)$ и $\eta^{1/2}(0) = \frac{\tau_c^{1/2}}{\chi} + \eta_c^{1/2}$.

Если $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, $\eta^{1/2} \rightarrow \eta_\infty^{1/2}$ и $\eta_\infty^{1/2} = \eta_c^{1/2}$.

Тогда, уравнение (2) можно представить в виде:

$$\eta^{1/2} = \eta_\infty^{1/2} + \frac{\eta_{(0)}^{1/2} - \eta_\infty^{1/2}}{1 + (1/\chi) \dot{\gamma}^{1/2}}. \quad (3)$$

Учитывая эти соотношения, можно ввести понятия структурной вязкости $\eta^{1/2}/\chi$ и нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$.

Уравнение (1) справедливо на участке сдвигового разжижения, то есть на участке достаточно больших скоростей сдвига. На участке низких скоростей сдвига часто наблюдается ньютоновское течение с постоянной вязкостью. При очень высоких скоростях возможен «срыв течения», т. е. быстрое снижение вязкости с выходом значения напряжения сдвига τ на некоторую постоянную величину.

Аппроксимация экспериментальных данных проводится с помощью минимизации суммы квадратов разностей $СКР = \sum (\tau_i^{1/2} - \tau_{i\text{расч}}^{1/2})^2$.

Структурная реологическая модель [6] рассматривает полимерные растворы как дисперсные системы, где роль частиц играют макромолекулы, а роль контактов между частицами выполняют зацепления или прямое взаимодействие между химическими группами, входящими в состав макромолекул. Для разрыва таких контактирующих макромолекул необходимо приложить определённые силы, например гидродинамические силы, обусловленные сдвиговым течением.

Аппроксимация экспериментальных данных и обсуждение результатов

Раствор жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA образует лиотропные жидкие кристаллы нематического типа, т. е. домены с практически параллельной ориентацией макромолекул. Типичная длина макромолекул 20 нм, типичный диаметр 0,6 нм. Данный образец полимера имеет молекулярную массу 37400 и молекулярную длину 170 нм. Эти размеры близки к размерам наночастиц или нановолокон и намного превышают размеры молекул растворителя. Экспериментальные данные [7] представлены на рис. 1: для изотропной фазы (заполненные символы), для нематической фазы (открытые символы), для двухфазной системы – ромб.

Рассмотрим зависимости $\eta(\dot{\gamma})$ на графике (рис. 1, а). Для изотропной фазы характерно ньютоновское поведение при низких скоростях сдвига и сдвиговое разжижение при высоких скоростях. При высоких концентрациях полимера точнее говорить о тенденции перехода к ньютоновскому течению по мере уменьшения скорости. В двухфазной системе ньютоновский участок течения отсутствует. Зависимость $\eta(\dot{\gamma})$ для лиотропной нематической фазы можно условно разделить на три участка (I, II, III), хотя отчётливого «плато» на среднем участке скоростей не наблюдается.

Для лучшего анализа кривых вязкости будем рассматривать отдельно разные состояния полимерного раствора. Аппроксимация обобщённым уравнением течения проводится на разных участках кривых вязкости $\eta(\dot{\gamma})$ и кривых течения $\tau(\dot{\gamma})$. Наиболее наглядно результаты аппроксимации видны на кривых в корневых координатах (рис. 2, б). Показанное на рис. 2 реологическое поведение типично для суспензий и растворов полимеров.

Рис. 1 / Fig. 1. Зависимость сдвиговой вязкости от скорости сдвига раствора жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA в двойных логарифмических координатах для различной концентрации полимера C масс. % – 1,5 (точка); 2,52 (квадрат); 3,0 (треугольник); 3,43 (ромб); 6,11 (открытый квадрат); 8,2 (круг): a – экспериментальные данные для всех концентраций; b – аппроксимация для концентраций 6,11% (открытый квадрат); 8,2% (круг); 1,5% (точка) / Dependence of shear viscosity on the shear rate of a solution of rigid-chain polymer PBZT in acid MSA in double logarithmic coordinates for various polymer concentrations C mass. % – 1.5 (point); 2.52 (square); 3.0 (triangle); 3.43 (diamond); 6.11 (open square); 8.2 (circle): a – experimental data for all concentrations; b – approximation for concentrations of 6.11% (open square); 8.2% (circle); 1.5% (point).

Источник: [7].

При очень низких скоростях сдвига гидродинамические силы малы; процессы разрушения и формирования агрегатов частиц уравновешены и структура, в среднем, не изменяется. Это обстоятельство приводит к постоянной вязкости ньютоновского течения. По мере увеличения скорости сдвига разрушение структуры становится доминирующим. На интервале высоких скоростей происходит закономерный разрыв контактов под действием сдвига, который описывается обобщённым уравнением течения (1). Значения коэффициентов уравнения (1) и другие реологические параметры приведены в табл. 1.

Рассмотрим реологическое поведение раствора в нематической фазе (рис. 3).

В области высоких скоростей сдвига (рис. 3, a) справедливо обобщённое уравнение течения (1). В районе низких скоростей аппроксимация с достаточной точностью соответствует прямолинейной зависимости в корневых координатах (рис. 3, b). Разброс точек ниже скорости $4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ может быть связан с неравновесным состоянием течения при столь низких скоростях. В логарифмических координатах результаты этой аппроксимации показаны на рис. 1, b . Таким образом, участок (II) может быть связан с переходом от одного режима течения к другому. Реологическое уравнение для участка (I) запишем в виде:

$$\tau^{1/2} = \tau_{cV}^{1/2} + \eta_{cV}^{1/2} \dot{\gamma}^{1/2}. \quad (4)$$

Рис. 2 / Fig. 2. Реологические кривые раствора жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA для концентрации полимера C масс. % 2,52 (квадрат); 3,0 (треугольник) в изотропной фазе: a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах / Rheological curves of a solution of rigid-chain polymer PBZT in acid MSA for polymer concentration C mass. % 2.52 (square); 3.0 (triangle) in isotropic phase: a – in double logarithmic coordinates; b – in root coordinates

Источник: [7].

По форме это уравнение совпадает с уравнением (1) при условии $\chi = 0$. Однако, значения коэффициента $\eta_{cV}^{1/2}$ намного больше значения коэффициента $\tau_{cV}^{1/2}$ (рис. 3, б).

Рис. 3 / Fig. 3. Кривые течения в корневых координатах для раствора жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA при концентрации полимера 6,11 (квадрат); 8,2 (треугольник) в нематической фазе; 1,5 (точка) в изотропной фазе: a – на полном интервале скоростей сдвига; b – на интервале низких скоростей сдвига / Root flow curves for a solution of rigid-chain PBZT polymer in MSA at a polymer concentration of 6.11 (square); 8.2 (triangle) in the nematic phase; 1.5 (point) in the isotropic phase: a – over the full range of shear rates; b – in the interval of low shear rates

Источник: [7].

Таблица 1 / Table 1

Коэффициенты обобщённого уравнения течения для раствора полимера PBZT в кислоте MSA при температуре 60 °С при различных массовых концентрациях, значения корня предельной нулевой вязкости и корня структурной вязкости /

Coefficients of the generalized flow equation for a PBZT polymer solution in MSA acid at a temperature of 60 °C at various mass concentrations, values of the root of the limiting zero viscosity and the root of the structural viscosity

Состояние	Изотропная фаза			2 фазы	Нематическая фаза		2 фазы
	1,5	2,52	3,0		6,11	8,2	
C, масс. %	1,5	2,52	3,0	3,43	6,11	8,2	3,43*
$\tau_c^{1/2}$, Па ^{1/2}	69,6	52,6	55,7	51,7	70,7	58,5	7,94
$\eta_c^{1/2}$, (Па · с) ^{1/2}	5,81	23,4	22,8	22,9	1,25	2,55	124,8
χ , с ^{-1/2}	3,29	0,210	0,151	0,210	1,03	0,921	0,025
$\tau_c^{1/2}/\chi$	21,2	250,2	368,3	246,0	68,6	63,5	311,8
$\eta^{1/2}(0)$, (Па · с) ^{1/2}	27,0	273,5	391,0	268,9	69,9	66,1	436,6
Символ	точка	квадр	треуг	ромб	квадрат	круг	ромб

Примечание: звёздочкой отмечен столбец, где приведены коэффициенты для участка низких скоростей сдвига.

Источник: по данным авторов.

В табл. 1 значения коэффициентов, полученных для высоких скоростей в нематической фазе, ведут себя прямо противоположным образом. Таким образом, режим течения в области (I) не идентичен режиму в районе (III).

Рассмотрим реологическое поведение раствора в двухфазной системе (рис. 4).

На участке высоких скоростей сдвига справедливо уравнение (1). На участке низких скоростей сдвига можно также использовать уравнение (1), но, как и в ранее описанном случае, здесь $\eta_c^{1/2} \gg \tau_c^{1/2}$, в отличие от участка высоких скоростей, где $\eta_c^{1/2} \ll \tau_c^{1/2}$.

Поскольку в двухфазном образце присутствуют домены с нематической упорядоченностью и домены с изотропной упорядоченностью, то такое сложное реологическое поведение представляется закономерным. Тем не менее, в корневых координатах на участке низких скоростей кривые течения достаточно близки друг к другу (рис. 5, а).

Рис. 4 / Fig. 4. Реологические кривые раствора жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA для концентрации полимера C масс. % 3,43 (ромб) в двухфазной системе: a – в двойных логарифмических координатах; b – в корневых координатах / Rheological curves of a solution of rigid-chain polymer PBZT in acid MSA for polymer concentration C mass. % 3.43 (diamond) in a two-phase system: a – in double logarithmic coordinates; b – in root coordinates

Источник: [7].

Удобно сравнивать реологическое поведение при разных концентрациях и в различных фазовых состояниях с помощью рассчитанной величины корня нулевой сдвиговой вязкости $\{\eta^{1/2}(0)\}$, поскольку она включает в себя структурную часть вязкости и вязкость, связанную с движением индивидуальных макромолекул (рис. 5, б).

Рис. 5 / Fig. 5. Реологическое поведение раствора жесткоцепного полимера PBZT в кислоте MSA: a – кривая течения в корневых координатах при концентрации 3,43% при низких скоростях сдвига в двухфазной системе; b – зависимость рассчитанной нулевой вязкости $\eta^{1/2}(0)$ от концентрации полимера C масс. % / Rheological behavior of a solution of rigid-chain PBZT polymer in MSA acid: a – flow curve in root coordinates at a concentration of 3.43% at low shear rates in a two-phase system; b – the dependence of the calculated zero viscosity $\eta^{1/2}(0)$ on the concentration of the polymer C mass. %

Источник: [7].

Зависимость коэффициента $\eta^{1/2}(0)$ от концентрации C аналогична хорошо известной зависимости вязкости от концентрации, полученной для фиксированной скорости сдвига. В изотропной фазе вязкость возрастает с концентрацией, после перехода в жидкокристаллическое состояние вязкость резко уменьшается с концентрацией. Такое поведение объясняют уменьшением размеров «нематических» доменов по сравнению с «изотропными» доменами в образце полимерного раствора.

Выводы

Рассмотрено реологическое поведение раствора жесткоцепного полимера с точки зрения структурной реологической модели. Полимерные растворы находятся в изотропной фазе при низких концентрациях и в анизотропном нематическом состоянии при высоких концентрациях. Роль агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул играют домены – области с хорошей параллельной ориентацией макромолекул-стержней. Реологическое поведение связано с процессами разрушения и формирования доменов под действием гидродинамических сил в сдвиговом течении.

Представлены уравнения, которые способны аппроксимировать экспериментальные данные на отдельных интервалах скорости сдвига, соответствующих определённому структурному состоянию полимерного раствора.

Статья поступила в редакцию 14.09.2021 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977. 240 с.
2. Wissbrun K. F. Rheology of Rod-Like Polymers in the Liquid Crystalline State // *Journal of Rheology*. 1981. Vol. 25. Iss. 6. P. 619–662. DOI: 10.1122/1.549634.
3. Rheological studies in p-n-Alkoxy Benzoic Acid Liquid Crystals / Sreehari Sastry S., Bindu Madhavi A., Vishwam T., Ha Sie Tiong // *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2017. Vol. 6. Iss. 2. P. 563–568. DOI: 10.17577/IJERTV6IS020390.
4. Shear-Thinning Characteristics of Nematic Liquid Crystals Doped with Nanoparticles / Munehiro Kimura, Zur Ain Binti Hanafi, Tatsuya Takagi, Ryosuke Sawara, Shuji Fujii // *Crystals*. 2016. Vol. 6. Iss. 11. P. 145–154. DOI: 10.3390/cryst6110145.
5. Кирсанов Е. А. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. Иваново: Ивановский государственный университет, 2006. 232 с.
6. Кирсанов Е. А., Матвеев В. Н. Неньютоновское течение дисперсных, полимерных и жидкокристаллических систем. Структурный подход: монография М.: Техносфера, 2016. 384 с.
7. Larson R. G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford: Oxford University Press, 1999. 668 p.

REFERENCES

1. Papkov S. P., Kulichikhin V. G. *Zhidkokristallichesкое sostoyanie polimerov* [Liquid crystalline state of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 240 p.
2. Wissbrun K. F. Rheology of Rod-Like Polymers in the Liquid Crystalline State. In: *Journal of Rheology*, 1981, vol. 25, iss. 6, pp. 619–662. DOI: 10.1122/1.549634.

3. Sreehari Sastry S., Bindu Madhavi A., Vishwam T., Ha Sie Tiong. Rheological studies in p-n-Alkoxy Benzoic Acid Liquid Crystals. In: *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 2017, vol. 6, iss. 2, pp. 563–568. DOI: 10.17577/IJERTV6IS020390.
4. Munehiro Kimura, Zur Ain Binti Hanafi, Tatsuya Takagi, Ryosuke Sawara, Shuji Fujii Shear-Thinning Characteristics of Nematic Liquid Crystals Doped with Nanoparticles. In: *Crystals*, 2016, vol. 6, iss. 11, pp. 145–154. DOI: 10.3390/cryst6110145.
5. Kirsanov E. A. *Techenie dispersnykh i zhidkokristallicheskich sistem* [Disperse and liquid crystal systems flow]. Ivanovo, Ivanovo State University Publ., 2006. 232 p.
6. Kirsanov E. A., Matveenkov V. N. *Nen'yutonovskoe techenie dispersnykh, polimernykh i zhidkokristallicheskich system. Strukturnyi podkhod* [Non-Newtonian flow of dispersed, polymer and liquid crystal systems. Structural approach] Moscow, Tekhnosfera Publ., 2016. 384 p.
7. Larson R. G. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. New York, Oxford, Oxford University Press, 1999. 668 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вековищев Михаил Петрович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Государственного социально-гуманитарного университета;
e-mail: mpv.71@mail.ru;

Кирсанов Евгений Александрович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и химии Государственного социально-гуманитарного университета;
e-mail: Kirsanov47@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Mikhail P. Vekovishchev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., State University of Humanities and Social Studies;
e-mail: mpv.71@mail.ru;

Evgeny A. Kirsanov – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., State University of Humanities and Social Studies;
e-mail: Kirsanov47@mail.ru

ПРАВИЛЬНАЯ ССЫЛКА НА СТАТЬЮ

Вековищев М. П., Кирсанов Е. А. Неньютоновское течение лиотропного жидкокристаллического полимера // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. 2021. № 4. С. 22–31.
DOI: 10.18384/2310-7251-2021-4-22-31.

FOR CITATION

Vekovishchev M. P., Kirsanov E. A. Non-Newtonian flow of a lyotropic liquid crystal polymer. In: *Bulletin of the Moscow Region State University. Series: Physics and Mathematics*, 2021, no. 4, pp. 22–31.
DOI: 10.18384/2310-7251-2021-4-22-31.