

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОТОННОЙ ОЛИГОМЕРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ КАТИОННОГО ТИПА С ДВУМЯ ТИПАМИ ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ

© 2019 г. В. Ф. Шумский^{1, *}, В. В. Шевченко¹, М. А. Гуменная¹,
И. П. Гетманчук¹, А. В. Стрюцкий¹, Н. С. Клименко¹, В. В. Давиденко¹,
Т. Д. Игнатова¹, А. П. Сыровец¹, Л. А. Воронцова¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины,
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160 Украина

*e-mail: vfshumskiy26@gmail.com

Поступила в редакцию 02.04.2019 г.

После доработки 10.04.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Исследованы строение и реологическое поведение реакционноспособной олигомерной ионной жидкости (ОИЖ) линейного строения, содержащей на обоих концах олигооксиэтиленовой цепи ионные фрагменты двух типов – вторичные аминные группы и азотистые гетероциклы, протонированные этансульфокилотой. Результаты, полученные методом ротационной реометрии в различных динамических режимах, свидетельствуют о том, что в линейной области деформирования при температуре $T < 20^\circ\text{C}$ данная ОИЖ ведет себя, как упругое твердообразное тело: компоненты комплексного модуля сдвига ($G' \sim 10^7$ Па, $G'' \sim 10^6$ Па) не зависят от частоты ω и температуры. При этом комплексная динамическая вязкость не зависит от температуры и снижается при увеличении ω (в логарифмических координатах зависимость линейна с наклоном, близким к 1, что является формальным признаком существования предела текучести). При $T \leq 20^\circ\text{C}$ в нелинейной области периодического деформирования наблюдали кроссовер зависимостей G' и G'' от амплитуды, что свидетельствовало о достижении критического значения напряжения сдвига, в результате чего ОИЖ переходит в жидкое состояние ($G'' > G'$). Граница, находящаяся вблизи 30°C , характеризуется равенством G' и G'' в широком диапазоне амплитуды деформации. Структурные превращения под влиянием тепловой и механической энергии объяснены на основе гипотезы о существовании в ОИЖ мицеллярных структур и перехода “прямая мицелла–обратная мицелла”, а также об изменении формы мицелл. На основании анализа температурных зависимостей вязкоупругих характеристик, интенсивности рассеяния света, а также данных ДСК и оптической микроскопии предположено существование упорядоченного состояния ОИЖ, подобного жидкокристаллическому, при $T = 21\text{--}28^\circ\text{C}$.

DOI: 10.1134/S0023291219050136

ВВЕДЕНИЕ

По определению, все ионные жидкости (ИЖ) представляют собой жидкие при комнатной температуре или низкоплавкие соли с температурой плавления до 100°C , содержащие, по крайней мере, один органический катион [1, 2]. Интерес к изучению ИЖ объясняется их уникальными свойствами: высокой химической и электрохимической стабильностью, низкими воспламеняемостью и давлением насыщенных паров и высокой ионной проводимостью. В связи с этим они могут быть использованы как новый тип растворителей, электролиты для батарей, топливных

элементов и сенсibilизированных красителем солнечных элементов.

Особенностями структуры ИЖ является высокая степень самоорганизации и наличие трехмерной сетки из анионов и катионов [3]. ИЖ, содержащие в своем составе гидрофобные фрагменты и гидрофильные ионные группы, характеризуются дифильными свойствами. Это делает их ПАВ, склонными к образованию мицеллярных структур, а наличие заряда придает им свойства электролитов и способность формировать различного типа супрамолекулярные структуры, в том числе и жидкие кристаллы (ЖК) [4].

Известно [5], что мицеллы ведут себя как двумерно жидкие и одномерно (в радиальном направлении) твердые объекты. Следствием такого “твердотельно-жидкостного” дуализма является полиморфизм мицелл, то есть существование целого ряда структур и геометрических форм, обусловленных разными способами упаковки дифильных молекул. Именно полиморфизм мицелл дает объяснение удивительному многообразию мезофаз.

Поэтому при анализе мицеллярных растворов важно учитывать два необычных и парадоксальных свойства мицелл: 1) полиморфизм и внезапность их образования и 2) появление сразу больших молекулярных агрегатов [6]. Кроме того, ИЖ, как ионные мицеллярные системы, являются заведомо многокомпонентными системами, поскольку каждый тип ионов в ИЖ может рассматриваться как отдельный компонент [7, 8].

Итак, полиморфизм мицелл является ключом к пониманию возникновения различных мезофаз [5]. Изменение формы мицелл может происходить в одной и той же системе под влиянием различных условий [5, 6, 9–15], и фактически каждому типу мицелл соответствует “своя” мезофаза: например, сферические мицеллы могут образовывать кубический кристалл, цилиндрические – гексагональную упаковку, пластинчатые – ламелярную фазу. Однако важно отметить, что мицеллы не являются зародышами мезофаз и в формировании указанных структур играют ту же роль элементарных “кирпичиков” (структурных элементов), какую молекулы играют в обычных фазовых переходах. Зародышем новой мезофазы будет являться некий агрегат, образуемый каждой определенной формой мицелл. Например, зародышем кубической мезофазы должен быть хотя бы один элементарный кубик из мицелл, но не одна мицелла. Аналогичная ситуация имеет место и для всех других мезофаз [5, 6].

Следует также отметить, что для ИЖ, вследствие их ионной природы, характерен такой вид структурирования, как “ионная самосборка” (“ionic self-assembly”), которая в сочетании с водородным связыванием, π – π и гидрофобными взаимодействиями способствует формированию ими иерархических 1D-, 2D- и 3D-супрамолекулярных структур, в том числе ионных ЖК-мезофаз различного типа [16]. С точки зрения молекулярного дизайна, способность ИЖ к образованию ЖК обеспечивается наличием в их составе ионных мезогенных фрагментов, вызывающих ионную самоассоциацию, и гибких длинноцепочечных фрагментов, которые обеспечивают подвижность и дифильность, необходимую для реализации соответствующей упаковки [16, 17].

Описанные в литературе мезофазы, образованные ИЖ, в большинстве случаев относятся к смектическим (“ламелярным”) термотропным ионным ЖК [16, 17]. Это обусловлено определяющей ролью ионной ассоциации и фазового разделения вследствие термодинамической несовместимости фрагментов ИЖ, что делает анизотропию формы молекул для ионного типа соединений необязательным условием обеспечения мезогенных свойств [16], в то время как для классических неионных полимерных ЖК фактор молекулы при ее высокой жесткости является определяющим, а структурирование систем такого типа осуществляется в соответствии с моделью раствора или расплава жестких стержней [16–18].

В литературе также описаны соединения, сочетающие в себе ионную функцию, жесткий анизотропический фрагмент и гибкую алифатическую длинноцепочечную составляющую [19]. Показано, что в этом случае процессы ионной ассоциации также способствуют структурированию жесткоцепных фрагментов с образованием ЖК-мезофазы. При этом мезогенные свойства жесткоцепных фрагментов в значительной степени определяются величиной заряда ионов и их природой [19]. С увеличением степени структурирования таких систем ионные пары образуют мультиплеты, которые, в свою очередь, объединяются в кластеры [19].

Возможность сочетания уникальных свойств ИЖ с особенностями олигомерных соединений [20] при сохранении (в отличие от полимерных ионных жидкостей) жидкого состояния в широком температурном диапазоне предопределило возрастающий интерес к синтезу и изучению особенностей структуры и свойств олигомерных ИЖ (ОИЖ) [21–24]. Такие соединения по величине молекулярной массы занимают промежуточное положение между ИЖ [25, 26] и полимерными аналогами ионных жидкостей [27–29]. ОИЖ подразделяются на протонные и апротонные, а полимерные ИЖ – на анионные и катионные.

Исходя из молекулярной архитектуры, ОИЖ можно классифицировать как линейные, гиперразветвленные и звездообразные (как правило, силесквиоксаны) [21, 22]. Широкие возможности изменения строения ионных групп в сочетании с существенным влиянием концевых групп олигомеров на структуру и свойства ОИЖ открывают новые пути направленного изменения свойств данного типа высокомолекулярных соединений. Такие соединения представляют интерес, прежде всего, в качестве ионопроводящих сред для различных электрохимических устройств, наноразмерных дифильных “строительных бло-

ков” в материаловедении и биохимии, нанореакторов, в оптоэлектронике и гетерогенном катализе, в качестве комплексообразователей, антимикробных добавок для “необрастающих” покрытий [21, 22] и т.д.

В то же время способные к поликонденсации ОИЖ характеризуются фрагментарностью исследований [24], а их реологические свойства, насколько нам известно, вообще не изучались. Мы предполагаем, что структура ОИЖ, формирующаяся в процессе их синтеза, обладает всеми описанными выше особенностями, характерными для низкомолекулярных ИЖ, с некоторыми особенностями, обусловленным олигомерным состоянием вещества. В то же время, она может быть модифицирована под влиянием механического (в частности, сдвигового) поля. Считается [30], что возникновение динамических структур вследствие сдвигового деформирования связано с упругостью среды и/или обусловлено существованием различных структурных форм материала.

Ранее нами был предложен [24] способ синтеза нового типа линейных реакционноспособных протонных ОИЖ, содержащих вторичные гидроксильные группы и ионные группы, полученные нейтрализацией основных центров различной силы алифатической сульфокислотой. Данная работа посвящена исследованию структуры и

реологического поведения одного из представителей ОИЖ данного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Основным объектом исследования была протонная ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ (Схема 1) линейного строения [24]. На обоих концах гибкой олигооксиэтиленовой цепи ее молекулы имеют относительно более жесткие фрагменты аминосодержащего гетероцикла, в которых основные центры нейтрализованы этансульфокислотой с образованием ионных групп, а также реакционноспособные гидроксильные группы. Для синтеза $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ (ММ = 1788) использовали олигомер PEO-2Im (ММ = 1348), который получали реакцией α,ω -диглицидилового эфира олигомерного оксиэтиленгликоля (ОЭГ, ММ = 1000) с 1-(3-аминопропил)имидазолом. При этом взаимодействие между эпоксидной группой и первичной аминогруппой приводило к образованию гидроксильной группы и вторичной аминогруппы, характеризующейся большей основностью в сравнении с азотистым гетероциклом. При получении ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ основные центры полностью нейтрализовали этансульфокислотой.

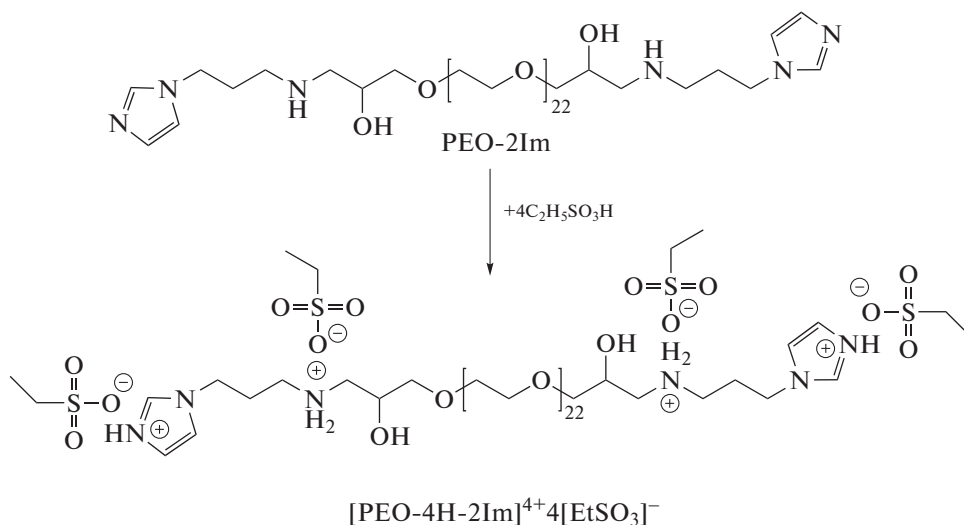


Схема 1. Синтез ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$.

Наличие фрагментов различной жесткости в составе ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ в сочетании со способными к сильным межмолекулярным взаимодействиям гидроксильными группами предопределяет возможности различной са-

моорганизации молекул этого соединения при внешнем воздействии.

Присутствие протонных аммониевых и имидазольных сульфонатных ионных групп в концевых фрагментах ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ придает им склонность к ионной самоассоциа-

ции. Гидроксильные группы, входящие в состав ионных фрагментов, делают данное соединение реакционно-способным и участвуют в образовании водородных связей как между собой, так и с протонированными ионными группами. Следует также отметить, что концевые имидазолиевые гетероциклы способны к π - π -взаимодействию. Такое строение концевых ионных фрагментов сообщает им способность к ионной самосборке. Олигоксиэтиленовый фрагмент в составе молекул данной ОИЖ обеспечивает формирование безводной протонпроводящей среды, а также подвижность ионных фрагментов за счет высокой собственной гибкости (длина статистического сегмента Куна составляет 0.8 нм [31] против 1.6 нм [32] для полиметиленовой цепи), что является одним из основных условий их структурирования [16]. Вместе с тем, за счет способности к сольватации катионов ОЭГ-фрагменты в некоторой степени нарушают регулярность упаковки ионных ассоциатов [16].

В данной работе представлены и обсуждены также реологические характеристики мономерной ИЖ $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ (ММ = 475) (Схема 2), которая является модельной для концевых фрагментов исследуемой ОИЖ, содержащих ионные группы. Синтез и свойства $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ детально описаны в работе [33]. При этом мономерная ИЖ $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ была получена полной нейтрализацией этансульфокислотой двух типов основных центров исходного мономера BGE-Im, содержащего гидроксильные группы.

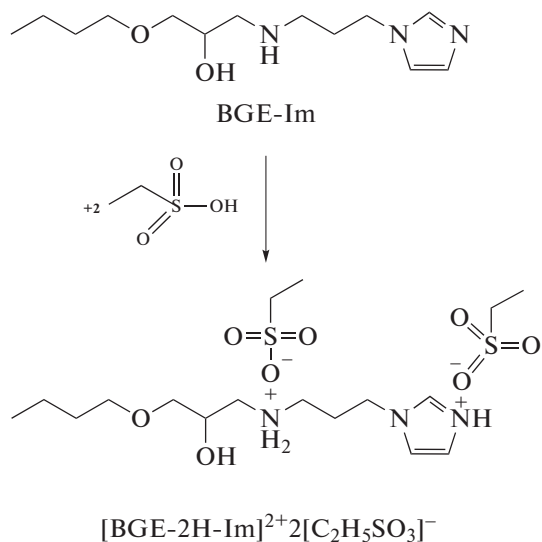


Схема 2. Синтез ИЖ $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$.

Методы исследования

Теплофизические свойства синтезированных соединений (температуру стеклования T_g , скачок теплоемкости при стекловании ΔC_p , температуру плавления T_m) изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Q2000 (TA Instruments, США) в интервале температур от -90 до 120°C . Эксперименты проводили при скорости нагрева 20 град/мин.

Реологические исследования проводили в области температуры 10 – 50°C на реометре ARX2000 (TA Instruments, США) с рабочими узлами плоскость–плоскость с зазором 1 мм и конус–плоскость. Эксперименты были выполнены, главным образом, в двух деформационных режимах.

1. Сканирование скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при ее увеличении и уменьшении в диапазоне от 10^2 до 10^{-7} c^{-1} , что позволяет идентифицировать кривую течения образца [34, 35].

2. В динамическом режиме измерения осуществляли в широком диапазоне частоты ω – от 10^{-2} до 10^3 c^{-1} . Амплитуду деформации γ_0 изменяли от 0.0002 до 100% , тогда как амплитуду напряжения сдвига σ_0 – от 0.0003 до 5500 Па. Для определения линейной и нелинейной областей вязкоупругого поведения измеряли модули накопления и потерь (G' и G'') как функции частоты и амплитуды деформации (напряжения).

Оборудование для измерения рассеяния света и экспериментальная методика аналогичны описанным в работе [36].

Исследование возникающих морфологических структур проводили с помощью поляризационного микроскопа МБИ-6 в проходящем свете в светлом поле, а для выделения упорядоченных (имеющих оптическую анизотропию) структурных образований – в скрещенных поляроидах. Микрофотографии получены с использованием цифровой камеры-окуляра МДС-320 и программного обеспечения Scope Photo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования структуры $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$

Теплофизические исследования. Согласно данным ДСК [25, 33], модельная ИЖ $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+} \cdot 2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ является аморфным веществом со значением температуры стеклования $T_g = -60.9^\circ\text{C}$. В то же время на термограмме соединения $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ (рис. 1) присутствуют 3 температурных перехода. Первый из них отвечает стеклованию аморфной фазы при $T_g = -53^\circ\text{C}$, а два других соответствуют плавлению

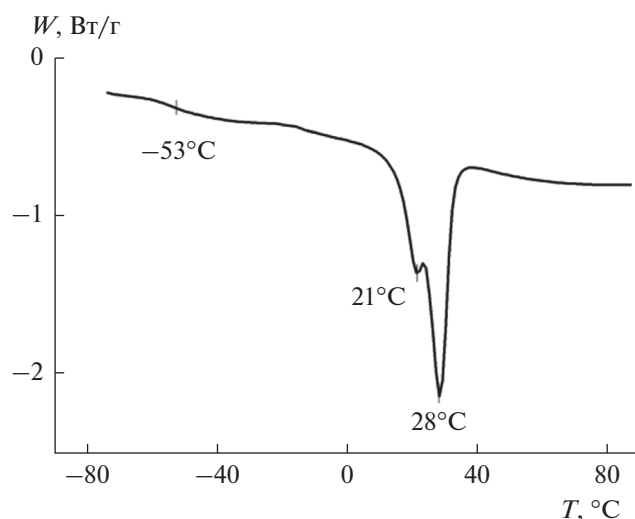


Рис. 1. Температурная зависимость теплового потока $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$.

при значениях температуры $T_{m1} = 21^\circ\text{C}$ и $T_{m2} = 28^\circ\text{C}$, что свидетельствует о наличии в образце двух типов кристаллических образований. Исходя из анализа данных ДСК степень кристалличности $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ можно оценить равной приблизительно 40%. Массовое соотношение кристаллов с T_{m1} и T_{m2} (при равных значениях удельной теплоты плавления) равно 2 : 3.

Рассеяние света. Изменение относительной интенсивности рассеяния света $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+} \cdot 4[\text{EtSO}_3]^-$ в течение одного цикла “нагрев–охлаждение” представлено на рис. 2. Из полученных данных следует, что изменение структуры (динамической) $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ в покое (без механического воздействия) при повышении температуры от 15 до 40°C происходит ступенчато, в два этапа. При нагревании от 15 до 20°C в $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ сохраняется достаточно прочная ионно-кристаллизационная структура. Такая структура характеризуется как довольно большим постоянным значением интенсивности рассеяния (23 отн. ед.), так и высокой постоянной величиной модуля упругости ($G' \sim 10^7$ Па) и низкими потерями (см. ниже). Такое неизменное состояние вещества в этой области температуры обусловлено очень низким значением подводимой тепловой энергии, недостаточным, чтобы сдвинуть равновесие процессов разрушения и восстановления связей в структурной сетке в сторону их разрушения.

При дальнейшем нагревании в области $20\text{--}22^\circ\text{C}$ наблюдается первый этап изменения интенсивности рассеяния света, который, как мы предполагаем, может быть связано со структурным

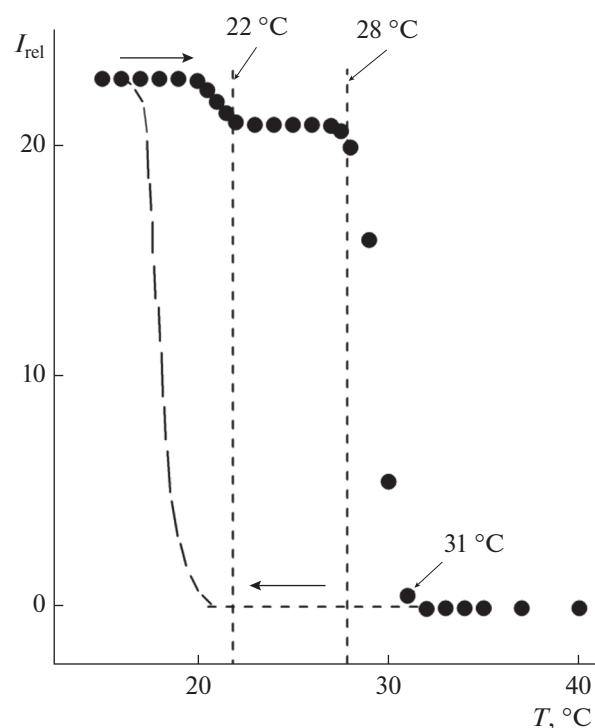


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеяния света исследуемой ОИЖ. Скорость нагрева – 1 град/мин. Направление изменения температуры отмечено стрелками.

переходом, вызванным изменением формы мицелл или их агрегатов. Второй этап изменения относительной интенсивности рассеяния света наблюдается в области $28\text{--}31^\circ\text{C}$. При этом, согласно полученным данным, происходит основное разрушение структуры $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ (плавление), т.е. переход твердообразное тело \rightarrow вязкопластическая жидкость. В то же время, как следует из рис. 2, существует промежуточная область температуры, $22\text{--}28^\circ\text{C}$, где реализуется особое состояние вещества (своего рода мезофаза), характеризующееся постоянным значением интенсивности рассеяния света и характерным реологическим поведением (см. ниже).

Согласно представленным на рис. 2 данным, разрушенная под воздействием тепловой энергии ионно-кристаллизационная структура $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ может восстанавливаться при охлаждении. При этом процесс восстановления этой структуры не успевает за изменением температуры даже при низкой скорости охлаждения. Поэтому, как следует из рис. 2, имеет место переохлаждение ионной вязкопластической жидкости, и структура восстанавливается со значительным запаздыванием во времени по сравнению с процессом разрушения при нагревании. В данном случае процесс разрушения струк-

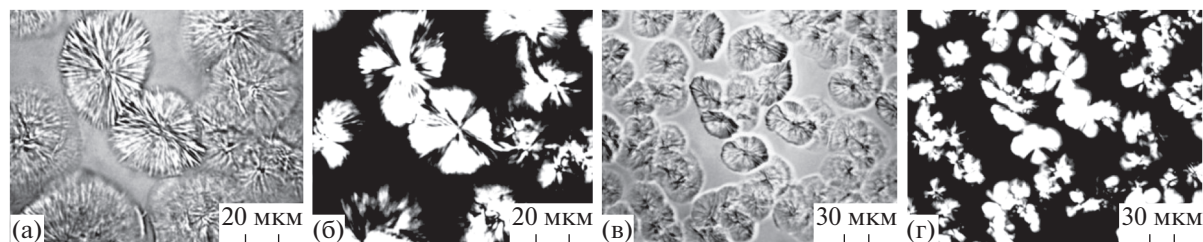


Рис. 3. Микрофотографии ОИЖ $[PEO-4H-2Im]^{4+}[EtSO_3]^-$ в обычном (а, в) и поляризованном (б, г) свете при температуре 20°C. Увеличение 500× (а, б) и 225× (в, г).

туры при скорости нагрева 1 град/мин происходил в течение 90 мин, а процесс восстановления — в течение 150 мин при скорости охлаждения, равной примерно 0.5 град/мин.

Следует отметить, что данные, полученные методом рассеяния света, согласуются с данными теплофизических исследований.

Морфология ОИЖ $[PEO-4H-2Im]^{4+}[EtSO_3]^-$

Известно, что ИЖ — это хорошая среда для самосборки различных дифильных молекул, исходным моментом которой является мицеллообразование. Можно предположить, что в ОИЖ $[PEO-4H-2Im]^{4+}[EtSO_3]^-$ образуются мицеллы при определенной критической концентрации ионных групп. При этом, по-видимому, реализуется одно из наиболее необычных свойств мицелл [6]: спонтанность их образования и появление сразу больших супрамолекулярных агрегатов, которые можно наблюдать на микрофотографиях (рис. 3). Данные супрамолекулярные структуры подобны сферолитам диаметром примерно 40 мкм. Как будет показано ниже, эти структуры разрушаются при повышении температуры и под воздействием осциллирующего деформирования с большой амплитудой, а также под влиянием сдвиговых напряжений при стационарном течении. Однако они способны восстанавливаться при охлаждении в покое и/или в условиях малоамплитудного осциллирующего деформирования во временном промежутке до нескольких часов. Отметим, что приведенные микрофотографии получены для соединения $[PEO-4H-2Im]^{4+}[EtSO_3]^-$ после его пребывания в сдвиговом поле реометра.

Вязкость модельной ионной жидкости $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$

Результаты исследования вязкости мономера BGE-Im и модельной ИЖ $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$ в режиме установившегося течения (использовали рабочий узел конус—плоскость) представлены на рис. 4 в виде зависимостей эффективной вяз-

кости η от напряжения сдвига σ . В ходе эксперимента измерения вязкости проводили при сканировании напряжения от высоких значений к низким, за исключением кривой 2', когда σ изменялось, наоборот, от низких значений к высоким (на рис. 4а это отмечено горизонтальной стрелкой).

Из полученных данных следует, что вязкость исходного мономера BGE-Im, содержащего два типа основных центров, не зависит от направления сканирования напряжения или скорости сдвига. Следовательно, эта жидкость в указанном диапазоне значений σ является ньютоновской, т.е. ее вязкость не зависит от режима деформирования.

Вязкость полученной на основе указанного мономера ионной жидкости $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$ резко возрастает, более чем на порядок величины, по сравнению с таковой для исходного соединения. Данный результат, вероятно, обусловлен усилением межмолекулярных взаимодействий в $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$ вследствие нейтрализации основных центров этансульфокислотой и формирования ионных групп. Более существенным и интересным эффектом появления в соединении $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$ ионных групп является кардинальное изменение реологического поведения жидкости: она становится вязкопластической, т.е. при низких значениях напряжения вязкость резко возрастает, что связано с появлением у исследованного соединения предела текучести. Данное явление хорошо иллюстрируется рис. 4б. Из него следует, что при определенном критическом напряжении σ_Y (пределе текучести) в области малых значений σ вязкость $[BGE-2H-Im]^{2+}[C_2H_5SO_3]^-$ стремительно возрастает, и при $\sigma \leq \sigma_Y = 0.029$ Па жидкость теряет текучесть. Появление предела текучести может свидетельствовать о формировании наведенной сдвиговым полем супрамолекулярной перколяционной структуры, в которой образование цепочек (фрагментов сетки) обусловлено ионными взаимодействиями компонентов системы. В силу малых значений σ_Y ($\ll 1$ Па) можно полагать, что в

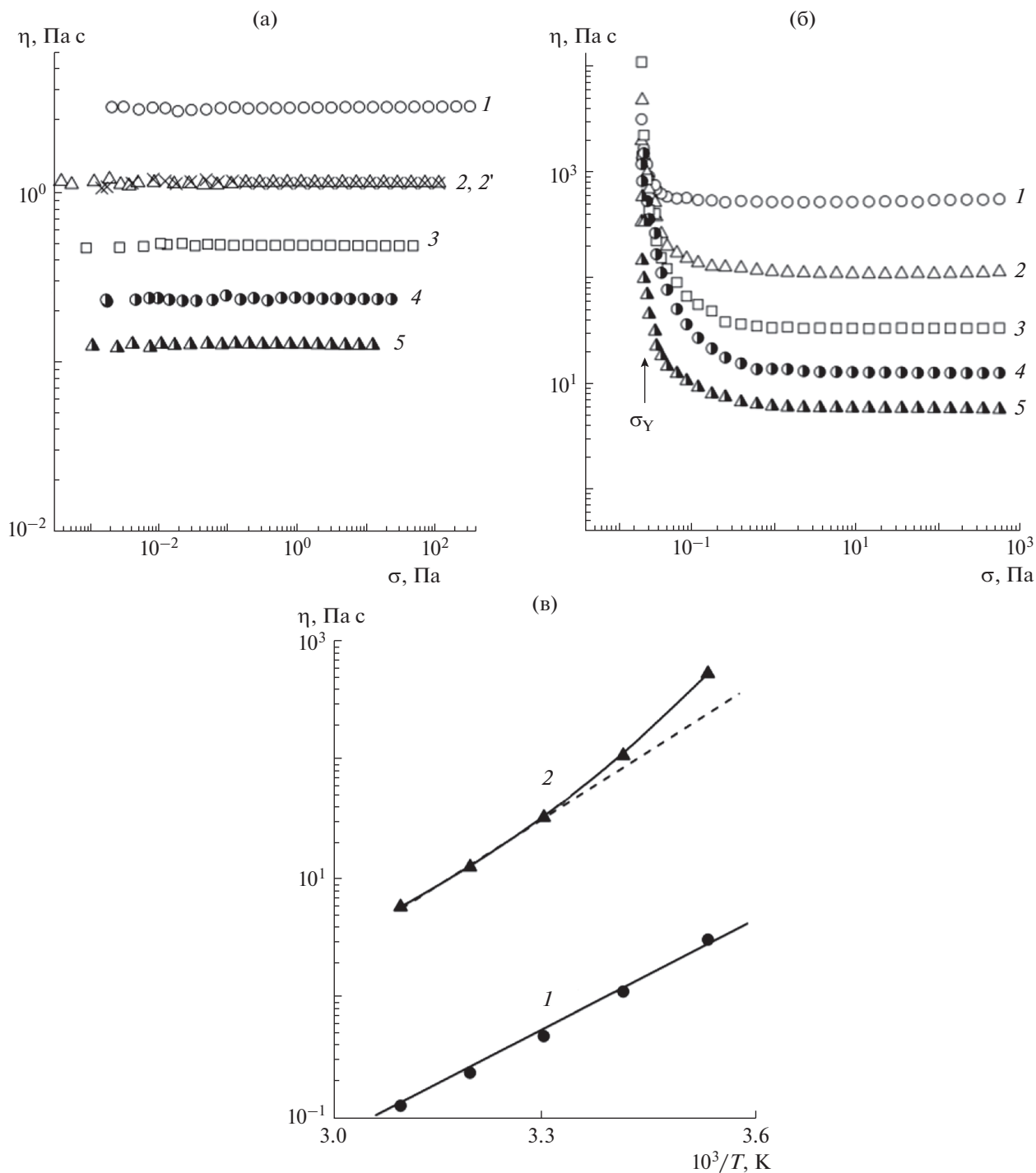


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для BGE-Im (а) и $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ (б) при 10 (1), 20 (2, 2'), 30 (3), 40 (4) и 50°C (5) и температурная зависимость (в) вязкости в аррениусовских координатах для BGE-Im (1) и $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ (2).

этом случае поведение ИЖ похоже на поведение слабых (мягких гелей) [37, 38].

Как следует из рис. 4в, температурная зависимость вязкости исходного соединения BGE-Im в аррениусовских координатах является линейной

во всем диапазоне напряжения, а модельной ионной жидкости $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}2[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ — заметно нелинейной (рис. 4в), описываемой уравнением Фогеля–Фалчера–Таммана (что вообще характерно для гетероциклических апротонных

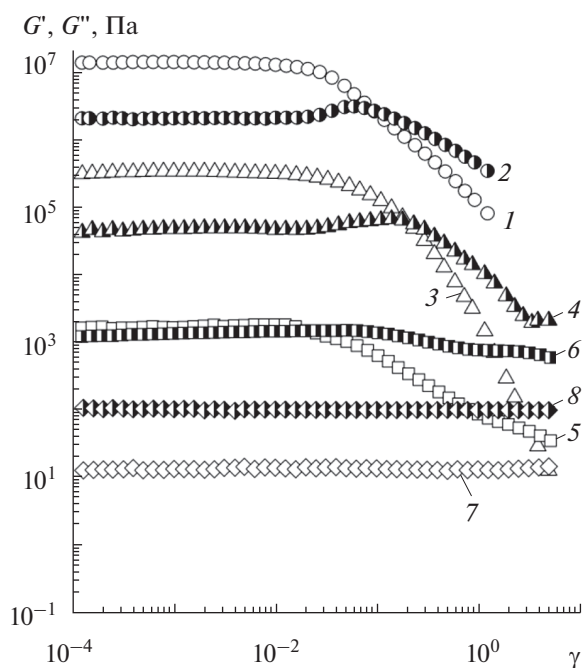


Рис. 5. Амплитудные зависимости модулей упругости G' (кривые 1, 3, 5, 7) и потерь G'' (кривые 2, 4, 6, 8) для ОИЖ при температуре 10 (1, 2), 20 (3, 4), 30 (5, 6) и 40°C (7, 8). $\omega = 50 \text{ c}^{-1}$.

анионных низкотемпературных ИЖ (“room temperature ionic liquids”) [39, 40]). Для сравнения в случае $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$ (рис. 4б) выбирались ньютоновские участки кривых течения при $\sigma > 1$ Па. Описанный характер зависимостей $\eta(1/T)$ указывает на активационный механизм течения в случае исходного мономера BGE-Im, не содержащего групп, присущих ИЖ, а также на существенное влияние свободного объема на течение по безактивационному механизму ИЖ $[\text{BGE-2H-Im}]^{2+}[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3]^-$, полученной на основе этого мономера.

В заключение данного раздела работы отметим то, что ИЖ следует считать многокомпонентными гетерогенными системами, поскольку каждый отдельный тип ионов в ИЖ может рассматриваться как отдельный компонент [5]. С учетом этого принципиального утверждения становится понятной показанная выше аналогия в реологическом поведении ИЖ и таких гетерогенных систем как высококонцентрированные суспензии и эмульсии.

Вязкоупругие свойства олигомерной ионной жидкости $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}[\text{EtSO}_3]^-$

Результаты исследования зависимостей модулей упругости и потерь от амплитуды деформации при различной температуре (рис. 5) указывают

на довольно протяженную область постоянных значений модуля при варьировании амплитуды. Линейность механического поведения сохраняется до деформации, равной примерно 2%, при температуре 10°C. При таких условиях модуль упругости G' существенно выше модуля потерь G'' , что дает основание говорить о том, что для исследованных систем существует область твердообразного поведения. При амплитуде $\gamma > 10\%$ имеет место инверсия соотношения между модулями и G'' становится значительно выше G' , а система приобретает свойства жидкого тела (сравните кривые 1–4). Здесь следует подчеркнуть, что переход твердое тело–жидкость для исследуемой ОИЖ происходит не только при повышении температуры при фиксированной амплитуде деформации, но и при увеличении амплитуды при постоянной низкой температуре. Этот результат представляется нетривиальным.

Границей такого перехода может служить напряжение $\sigma^* = G'_p \gamma_p$, т.е. определенное по закону

Гука при условии равенства модулей $G'_p = G' = G''$ и амплитуде деформации γ_p , равной амплитуде, при которой имеет место это равенство [37]. При напряжениях, превышающих σ^* , можно говорить о переходе ОИЖ из твердообразного состояния в текучее, поскольку при этом происходит резкое падение модуля упругости таким образом, что он становится меньше модуля потерь.

Описанный структурный переход имеет место и при увеличении температуры до 40°C. Кажущееся противоречие, касающееся того, что при повышении температуры до 20°C зарегистрировано снижение модулей в линейной области (кривые 3 и 4 на рис. 5), связано с тем, что по условиям эксперимента скорость нагрева образца оказалась в этом случае выше скорости восстановления структуры, разрушенной при 10°C (кривые 1 и 2 на рис. 5).

Следует отметить, что в области температурного перехода (вблизи 30°C) вязкоупругие характеристики (модули и вязкость) изменяются на 5–6 десятичных порядков (рис. 5–7). На рис. 5 видно, что при температуре 30°C существует особое состояние динамической структуры ОИЖ, когда в широкой области деформации значения G' и G'' сопоставимы, и лишь при деформации, превышающей 2%, начинается падение упругого модуля при фактически неизменном модуле потерь (только при напряжении выше σ^*). В рассматриваемом случае кривая зависимости $G^*(\gamma)$ фактически является границей перехода твердое тело–жидкость для $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}[\text{EtSO}_3]^-$.

Согласно полученным данным, для исследуемой ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}[\text{EtSO}_3]^-$ “динамиче-

ский предел текучести” $\sigma^* = 32$ Па при 30°C (рис. 5), а предел текучести, определенный по кривой течения при 27°C , $\sigma_Y = 600$ Па (см. ниже рис. 8). Причина этого несоответствия кроется в неоднозначности определения σ^* [37].

При 40°C (кривые 7 и 8, рис. 5) ОИЖ находится в жидком состоянии ($G'' > G'$ во всем диапазоне изменения деформации). Следует отметить, что значения модуля упругости исследованной $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ в области твердообразного состояния на два порядка превышают значения равновесного модуля эластичности для гибкоцепных аморфных полимеров и сопоставимы с таковым для линейных полиуретанов.

Основной результат измерений частотных зависимостей компонент динамического модуля (G' и G'') и комплексной вязкости (η^*) для $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ при разной температуре представлен на рис. 6. Согласно полученным данным, при $T \leq 20^\circ\text{C}$ в линейной области деформирования в достаточно широком частотном диапазоне модули упругости и потерь практически постоянны и не зависят от температуры, при этом $G' \gg G''$. Выполнение последнего сильного неравенства является основным критерием отнесения системы к нетекучему телу. Комплексная динамическая вязкость не зависит от температуры и снижается при увеличении частоты (в логарифмических координатах эта зависимость линейна с наклоном, близким к 1, что является формальным признаком существования предела текучести).

Приведенные данные позволяют утверждать, что при достаточно низкой температуре исследуемая ОИЖ существует в твердообразном (гелеподобном) состоянии. Повышение температуры до 30°C приводит к значительному уменьшению (на 5 порядков величины) вязкоупругих характеристик системы и при этом диссипативные потери уже превышают упругость. Для обоих модулей появляется частотная зависимость (они стремятся к постоянному значению при уменьшении частоты и повышаются при ее увеличении).

Комплексная динамическая вязкость достигает постоянного значения при увеличении ω и возрастает при уменьшении ω . Так как последний эффект является признаком существования предела текучести, то при температуре выше 30°C ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ можно классифицировать как вязкоупругую жидкость с пределом текучести в области низких частот.

На основании изложенного можно считать, что в исходной (не деформированной и не подвергнутой тепловому воздействию) ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ при низких темпера-

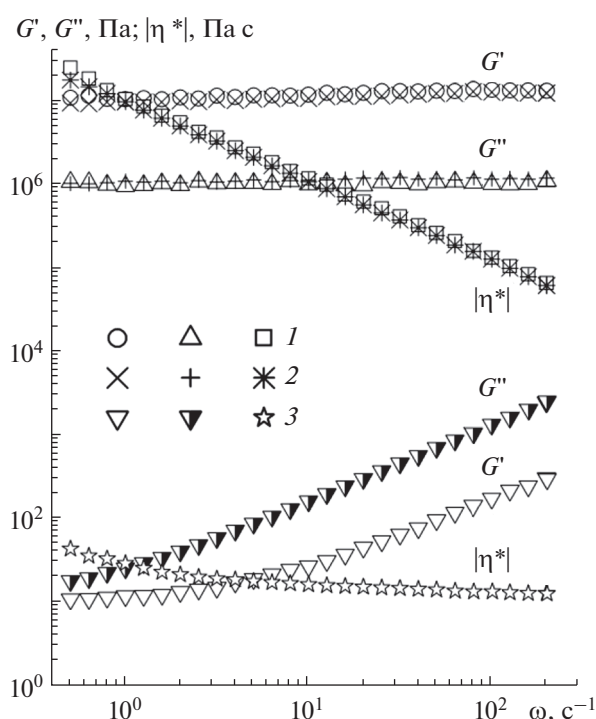


Рис. 6. Зависимости динамических характеристик $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ от круговой частоты, измеренные в линейной области вязкоупругости ($\gamma = 0.005$) при температуре 15 (1), 20 (2), 30°C (3).

турах существует достаточно прочная структурная сетка. Она характеризуется высоким значением модуля упругости и меньшими потерями. Однако при незначительном увеличении температуры до 28°C (см. рис. 7) и сдвиговой деформации (рис. 5) такая сетка разрушается (плавится) и ОИЖ переходит из твердообразного состояния в жидкое. Возникает вопрос о природе такой динамической сетки, которая не устойчива к воздействию небольшой тепловой энергии (порядка kT , где k – константа Больцмана, а T – абсолютная температура) и не очень большой сдвиговой деформации (или, точнее, напряжению).

На основании приведенного выше обзора литературы и наших экспериментальных данных можно сделать следующее предположение о структуре ОИЖ. При низкой температуре в ОИЖ возникают мицеллы (предположительно сферические), ядро которых образуют гибкие олигооксипропиленовые фрагменты молекул ОИЖ, а их корону формируют жесткие ионные концевые группы этих молекул (назовем такие мицеллы “прямыми”). В результате сильных ион-ионных межмолекулярных взаимодействий образуются фрагменты (агрегаты), из которых и формируется объемная сетчатая структура. При температуре 22°C (см. также рис. 2) сферические мицеллы, ве-

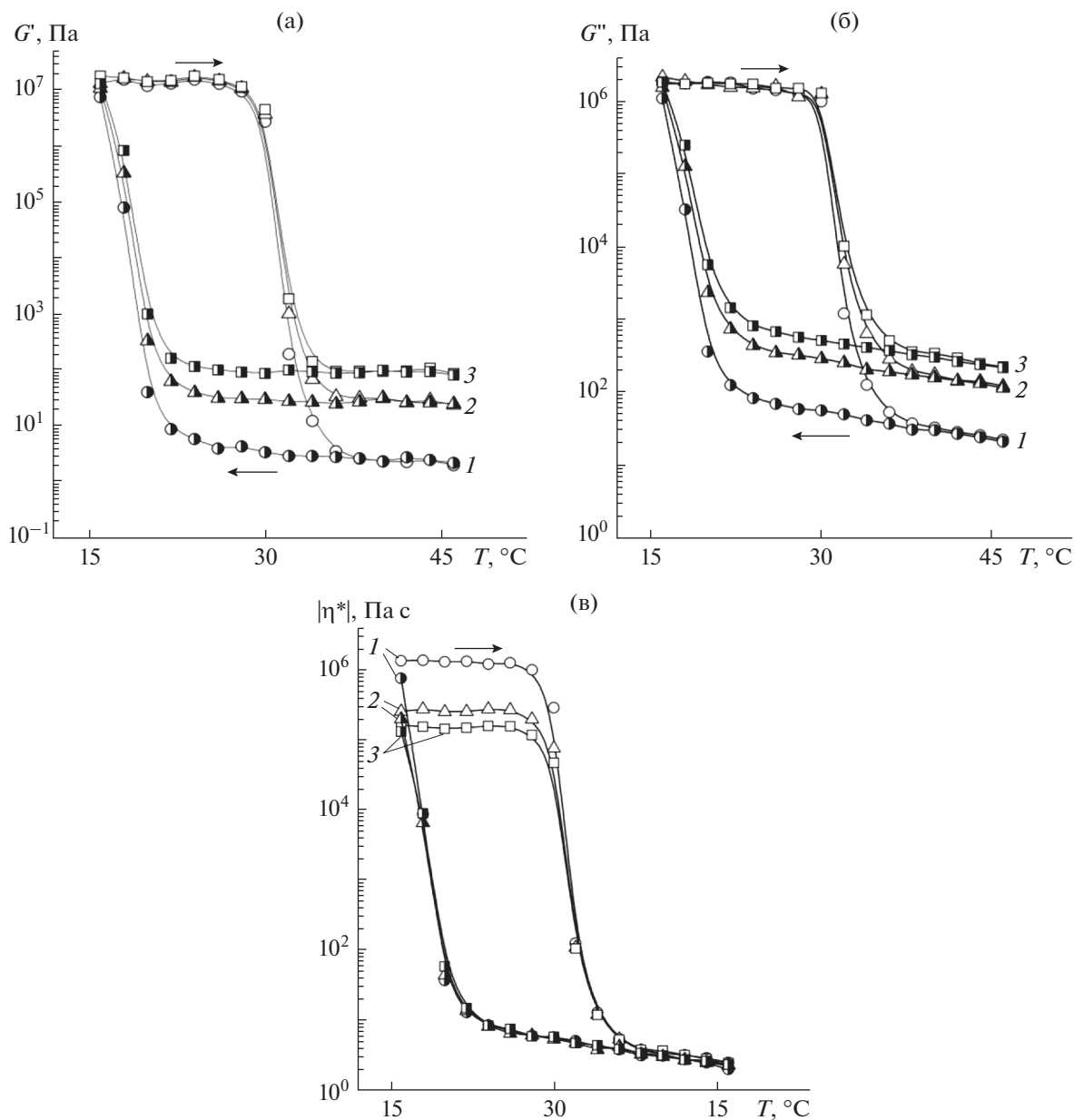


Рис. 7. Изменение вязкоупругих характеристик (а–в) ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$ в течение одного цикла нагрев–охлаждение. Измерения проводили в линейной области при частоте 10 (1), 55 (2), 100 с^{-1} (3) и скорости нагрева 1 град/мин.

роятно, изменяют свою форму на эллипсоидальную с определенной степенью асимметрии, а при 28°C происходит основной температурный переход, при котором прямые мицеллы трансформируются в обратные. Ядро обратных мицелл образуют уже концевые ионные группы, а корону — гибкие фрагменты молекул ОИЖ. В результате этого резко изменяются межчастичные взаимодействия — они становятся более слабыми и сетка разрушается (плавится). Подобный структурный

переход происходит и под воздействием приложенной механической энергии. Однако в обоих случаях — при отдыхе (или охлаждении) или медленном слабом механическом воздействии — структура ОИЖ восстанавливается. Это дает нам основание считать ОИЖ тиксотропной гетерогенной системой.

Однако возможна и другая гипотеза о природе структурообразования в исследованной ОИЖ $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+}4[\text{EtSO}_3]^-$, которая, по нашему

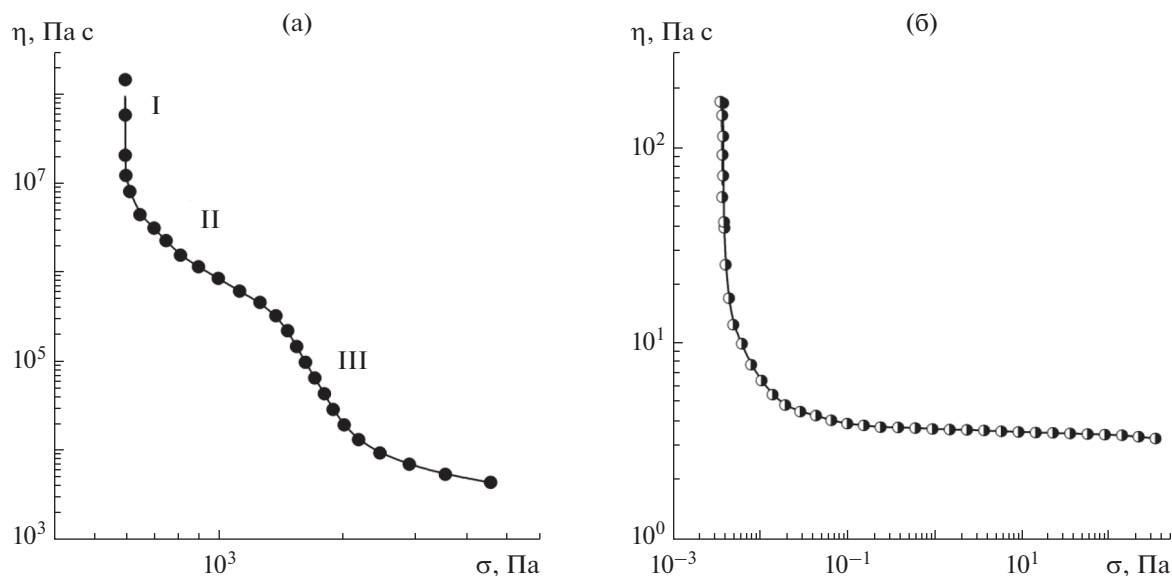


Рис. 8. Кривые течения ОИЖ при температуре 27 (а) и 40°C (б).

мнению, не противоречит изложенной выше. При температуре ниже 22°C в структуре ОИЖ преобладает процесс формирования вытянутых ионных кластеров ламелярного типа вследствие сильных ионных, водородных и π - π -взаимодействий между концевыми ионными фрагментами, которые служат узлами ионной сшивки [16, 17, 19]. Вследствие высокой гибкости олигооксиэтиленовых фрагментов создаются условия для структурирования образовавшихся ионных кластеров, в том числе, с формированием мезофазы смектического типа, характерной для ИЖ [16, 17]. При этом как формирование ионных кластеров, так и образуемых ими структур, носит динамический характер. До указанной температуры (22°C) в структуре ОИЖ присутствует кристаллическая фаза в виде сферолитов размером до 40 мкм (рис. 3). Аналогичный результат получен в работе [41], в которой показано, что введение в середину основной цепи олигоэтиленоксида со степенью полимеризации 22 (ММ 1000 г/моль) триаэтилового фрагмента приводит к интенсивным водородным и π - π -взаимодействиям, что сопровождается образованием и фиксацией ламелярных структур, которые, в свою очередь, формируют сферолиты. При этом температура плавления ламелей составляет 22.8°C, которая практически совпадает с температурой плавления кристаллической структуры ОИЖ, рассматриваемой в нашей работе. В температурном интервале 22–28°C за счет увеличения подвижности полиэфирных фрагментов происходит самоорганизация ионных кластеров с образованием периодических структур, подоб-

ных смектическим ионным ЖК, как наиболее характерных для ИЖ [16, 17]. При дальнейшем повышении температуры имеет место переход ОИЖ в состояние изотропной жидкости, сопровождающийся распадом ионных агрегатов на отдельные мультиплеты и ионы.

Детали процесса основного температурного перехода и влияния на него круговой частоты хорошо видны при анализе графиков зависимостей вязкоупругих характеристик $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$ от температуры, полученных при разных значениях ω (рис. 7). Из приведенных данных следует, что вязкоупругие характеристики, отражающие разрушенную структуру ОИЖ, полностью восстанавливаются до исходных значений при охлаждении образца и малых амплитудах деформации. При нагреве образца в интервале от 16 до 28°C модули упругости и потерь практически не зависят от температуры и частоты (небольшие колебания заметны для G'), а комплексная вязкость, оставаясь не зависящей от температуры при каждой частоте, уменьшается с ростом частоты (см. также рис. 5). В области температурного перехода (28–31°C) катастрофически снижаются вязкоупругие характеристики, зависимости $G'(T)$ и $G''(T)$ расходятся, а $\eta^*(T)$ — сходятся, т.е. появляется зависимость модулей от частоты и исчезает частотная зависимость вязкости.

Выше мы предложили гипотезу о природе мицеллярной структуры, возникающей при синтезе ОИЖ, и переходе ее в упорядоченное состояние в узкой области температуры, 21–28°C. Будем на-

зывать такую структуру исходной. Под влиянием температуры или сдвиговой деформации эта структура разрушается и восстанавливается при отдыхе системы или при небольшой деформации. Об этом свидетельствуют вязкоупругие свойства ОИЖ. Из этих характеристик также следует, что для ОИЖ существует предел текучести, который, по сути, характеризует прочность структурной сетки. Известно [42], что предел текучести, определенный из кривой течения при измерениях именно в режиме понижения скорости сдвига (или напряжения), реально отражает физическую природу вязкопластичности исследуемого материала. Только предварительно разрушив исходную структуру при больших напряжениях сдвига, можно затем, измеряя кривую течения, например зависимость $\eta(\sigma)$, судить о влиянии сдвига на формирование структуры.

Особенности реологического поведения ОИЖ в температурной области существования упорядоченных структур и при значениях температуры, когда такие структуры разрушены, иллюстрируют рис. 8а и 8б соответственно. Видно, что при температуре 27°C (она принадлежит температурной области предположительного существования мезофазы) наблюдаются три четко выраженных участка кривой зависимости $\eta(\sigma)$. Прежде чем характеризовать каждый из этих участков, заметим, что в тиксотропной системе должно быть равновесие между разрушением и возникновением связей между элементами структуры [43, 44].

Итак, из рис. 8а следует, что при снижении напряжения от 4.6×10^3 Па, которое соответствует эффективной вязкости практически разрушенной структуры, происходит резкое увеличение вязкости ОИЖ при незначительном снижении напряжения (участок III). Это может быть связано с увеличением концентрации и размеров агрегатов, поскольку тенденция к образованию связей через соударения усиливается с понижением напряжения, что и будет способствовать образованию больших по размеру агрегатов. На участке II, начиная с напряжения 1.5×10^3 Па, темп роста вязкости с понижением σ заметно снижается. Здесь течение сопровождается образованием фрагментов сетки и их разориентацией. И, наконец, участок I определяется пределом текучести ОИЖ: имеет место пластическое течение твердобразного тела – сдвиговое перемещение доменов (агрегатов) друг относительно друга по линиям дислокаций (дефектным участкам сетки).

В целом, течение ОИЖ при температуре 27°C характеризуется сильной аномалией вязкости, что вообще типично для термотропных и лиотропных ЖК [45, 46]. Такое характерное реологическое поведение ОИЖ в температурной области

существования мезофазы наблюдается только при максимальной концентрации концевых ионных групп. Мы нашли, что добавка к ОИЖ более 30 мас. % полиэтиленгликоля, т.е. снижение концентрации таких ионных групп в исходной ОИЖ, приводит к вырождению участка II на кривой течения.

Известно, что в эмульсии (высококонцентрированной) наведенная сдвигом структура возвращается в исходное состояние в течение примерно 0.03 с. Это означает, что эффект реопексии может быть связан с упругими деформациями дисперсной фазы в процессе спокойного непрерывного сдвига (*gentle shearing*) [34]. Такой же практически мгновенный переход от наведенной сдвигом структуры к исходной имеет место и для концентрированных суспензий [47].

В случае наведенной сдвигом ионной мицеллярной перколяционной структуры в области малых напряжений, ее переход к исходному состоянию в покое (при отдыхе) происходит, по видимому, также довольно быстро. При этом неограниченный рост вязкости вызван, скорее, не упругой деформацией мицелл и их агрегатов асимметричной формы, а переходом таких элементов структуры из упорядоченного состояния в хаотическое (неупорядоченное).

При температуре 40°C (рис. 8б) исследованная ОИЖ является вязкопластической жидкостью (для нее существует предел текучести) с низким уровнем ньютоновской вязкости разрушенной структуры (3.6 Па с). В этом случае удается легко измерить очень малый по величине (0.0039 Па) предел текучести гетерогенной жидкости, проводя эксперимент при сканировании напряжения сдвига от высоких значений к низким. Сверхнизкий предел текучести связан с формированием слабой структурной сетки с низкой плотностью узлов, поскольку большая часть сильных ионных связей локализована в ядре обратных мицелл. Отметим, что в обоих случаях (при температуре 27 и 40°C) мы не смогли измерить наибольшую ньютоновскую вязкость при $\sigma < \sigma_y$, что свидетельствовало об отсутствии течения в этой области низких напряжений сдвига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена удовлетворительная корреляция температурных зависимостей термодинамических характеристик (по данным ДСК), интенсивности рассеяния света и вязкоупругих свойств олигомерной ионной жидкости, $[\text{PEO-4H-2Im}]^{4+4}[\text{EtSO}_3]^-$. Этот результат, а также анализ данных оптической микроскопии ОИЖ позволил, учитывая ионный характер изученной системы, высказать

гипотезу о возможности существования ЖК-состояния в узкой области температуры, от 22 до 28°C. Показано, что образование мезофазы в этой системе обусловлено самоорганизацией обратных мицелл (ионных мультиплетов) под действием сдвигового напряжения с формированием периодических структур, подобных смектическим ионным ЖК. Такое поведение присуще мезогенным ИЖ, для которых процессы структурирования, в частности формирование ЖК-фазы, в значительной степени определяются влиянием внешних физических факторов, таких как тип подложки, электрическое и магнитное поле, сдвиговое напряжение и т.д. [16].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны чл.-кор. РАН проф. В.Г. Куличихину за ценные замечания и полезное обсуждение результатов работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* / Ed. by Kokorin A. Croatia: In Tech, 2011.
2. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. С. 516.
3. Жеренкова Л.В., Комаров П.В. // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. С. 346.
4. Смирнова Н.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 138.
5. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992.
6. Русанов А.И. // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 139.
7. Русанов А.И., Щекин А.К., Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 798.
8. Русанов А.И., Щекин А.К., Куни Ф.М. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 808.
9. Кузнецов В.С., Блинов А.П., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. С. 668.
10. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П., Быкова В.В. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 766.
11. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П., Быкова В.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 211.
12. Сафонова Е.А., Алексеева М.В., Смирнова Н.А. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 704.
13. Maeda H. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 7378.
14. Ikeda S., Tsunoda M., Maeda H. // J. Colloid Interface Sci. 1979. V. 70. P. 448.
15. Kaimoto H., Shoho K., Sasaki S., Maeda H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 10243.
16. Goossens K., Lava K., Bielawski C.W., Binnemans K. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4643.
17. Binnemans K. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 4148.
18. Годовский Ю.К., Папков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
19. Лебалк Д.А., Барматов Е.Б., Шибяев В.П. // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 610.
20. Межиковский С.М., Аринштейн А.Е., Дебердеев Р.Ю. Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005.
21. Shevchenko V.V., Stryutsky A.V., Klymenko N.S., Gumenna M.A., Fomenko A.A., Bliznyuk V.N., Trachevsky V.V., Davydenko V.V., Tsukruk V.V. // Polymer. 2014. V. 55. P. 3349.
22. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Гуменная М.А., Фоменко А.А., Трачевский В.В., Давыденко В.В., Близнюк В.Н., Дорохин А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2014. Т. 56. С. 480.
23. Xu W., Ledin P.A., Shevchenko V.V., Tsukruk V.V. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. P. 12570.
24. Шевченко В.В., Гуменная М.А., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С., Трачевский В.В., Кленко В.В., Давыденко В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2018. Т. 60. С. 380.
25. Greaves T.L., Drummond C.J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11379.
26. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 6357.
27. Yuan J., Meccerreyes D., Antonietti M. // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. P. 1009.
28. Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Власов П.С., Лозинская Е.И., Комарова Л.И., Малышкина И.А., Vidal F., Nguyen G.T.M., Armand M., Wandrey C., Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. С. 336.
29. Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Выгодский Я.С. // Высокомолек. соед. Б. 2016. Т. 58. С. 63.
30. Малкин А.Я., Семаков А.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. С. 1879.
31. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987.
32. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чертулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия, 1996.
33. Shevchenko V.V., Gumenna M.A., Korolovych V.F., Stryutsky A.V., Trachevsky V.V., Hrebunov O., Klepko V.V., Klymenko N.S., Shumsky V.F., Davydenko V.V., Ledin P.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 235. P. 68.
34. Masalova I., Taylor M., Kharatiyan E., Malkin A.Ya. // J. Rheol. 2005. V. 49. P. 839.
35. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия, 2010.
36. Reich S., Cohen Y. // Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1255.
37. Ильин С.О., Спиридонова В.М., Савельева В.С., Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Френкин Э.И., Пахомов П.М., Малкин А.Я. // Коллоид. журн. 2011. Т. 73. С. 641.
38. Ilyin S., Roumyantseva T., Spiridonova V., Semakov A., Frenkin E., Malkin A., Kulichikhin V. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 9090.
39. Sun L., Morales-Collazo O., Xia H., Brennecke J.F. // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 15030.

40. *Sun L., Morales-Collazo O., Xia H., Brennecke J.F.* // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. P. 5767.
41. *Pulst M., Samiullah M.H., Baumeister U., Prehm M., Balko J., Thurn-Albrecht T., Busse K., Golitsyn Y., Reichert D., Kressler J.* // *Macromolecules.* 2016. V. 49. P. 6609.
42. *Masalova I., Malkin A.Ya., Foudazi R.* // *Appl. Rheol.* 2008. V. 18. P. 44790.
43. *Nguyen Q.D., Boger D.V.* // *Rheol. Acta.* 1985. V. 24. P. 427.
44. *Mewis J.* // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1979. V. 6. P. 1.
45. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
46. *Куличихин В.Г.* // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 331.
47. *Raghavan S.R., Khan S.A.* // *J. Rheol.* 1995. V. 39. P. 1311.