

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1979

УДК 541.64:532.77:539.199

ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРАХ ПРЕДЕЛЬНО ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Хожлов А.Р.

Исследован вопрос о возможности образования жидкокристаллической фазы в растворах предельно жесткоцепных макромолекул, рассматриваемых как жесткие стержни, между которыми действуют как силы отталкивания, так и притяжения. Построена диаграмма состояний для такой системы в переменных температура – объемная доля полимера в растворе. Сделан вывод о существовании в некоторой области температур двух анизотропных фаз и о наличии на диаграмме состояний тройной и критической точек, лежащих между температурой атермики и θ -температурой полимерного раствора. Проведено количественное рассмотрение кривых равновесия изотропной и анизотропной фаз, выявившее ряд отличий от соответствующего рассмотрения Флори.

В последнее время большое внимание уделяется исследованию лигроиновых жидкокристаллических систем на основе полимерных растворов [1–3]. Важнейшим классом полимерных макромолекул, способных образовывать жидкокристаллическую фазу в растворе, являются так называемые предельно жесткоцепные макромолекулы, которые можно представить в виде длинных жестких прямолинейных стержней. Наиболее хорошо изученными примерами этого рода являются макромолекулы некоторых синтетических полипептидов и ароматических полиамидов [1].

Целью настоящей работы является выяснение условий, при которых в растворах таких макромолекул может возникать нематическое упорядочение. Другими словами, в работе построена диаграмма состояний раствора предельно жесткоцепных макромолекул в переменных температура T – объемная доля полимера в растворе ϑ , т. е. будет выяснено, при каких T и ϑ раствор находится в изотропном, а при каких – в анизотропном состоянии. Будут также найдены те области на (T, ϑ) -диаграмме, которые соответствуют расслоению раствора на две фазы.

Характерные температуры на диаграмме состояний будут соотнесены с другими характерными температурами для раствора макромолекул: температурой T_a , при которой раствор становится атермическим, т. е. теплота смешения полимера с растворителем обращается в нуль, и θ -температурой, при которой равен нулю осмотический второй вириальный коэффициент раствора.

Теория Флори. Попытка построить диаграмму состояний для жидкокристаллического перехода в системе жестких стержней в переменных T , ϑ была впервые предпринята в работе Флори [4] в рамках решеточной модели. Однако оказывается, что некоторые допущения, содержащиеся в работе [4], не всегда справедливы, поэтому выводы этой работы требуют уточнения.

Для того чтобы показать это, посмотрим какое значение известного параметра Флори χ , пропорционального дополнительной энергии контакта полимер – растворитель, соответствует в теории Флори [4] θ -температуре. Значение χ_θ можно получить, разложив по степеням объемной доли полимера в растворе выражение для химического потенциала растворителя в изотропной фазе (формула (16) работы [4]) и при-

равняв нулю коэффициент при квадратичном члене. В результате получим $\chi_0 = -1/2$, т. е. согласно работе Флори [4] значение параметра χ , соответствующее θ -температуре, одинаково для предельно жестких и гибких цепей.

В то же время известно [5, 6], что величина χ_0 существенно убывает с ростом отношения $p = l/d$ длины стержня l к его толщине d и что $\chi_0 \ll 1$ при $p \gg 1$. Полученное противоречие показывает, что выражения для термодинамических функций в работе [4] не являются всегда верными.

С помощью более подробного анализа можно выяснить причину этого: в работе [4] принято неправильное в общем случае выражение для теплоты смешения полимера с растворителем. Теплота смешения ΔH в работе [4] записывалась в форме Ван-Лаара, т. е. считалась пропорциональной произведению числа молекул растворителя и объемной доли, занимаемой полимером в растворе. (Напомним, что в решеточной модели Флори молекула растворителя занимает одну ячейку решетки, а молекула полимера — p последовательных ячеек.) Такое выражение для ΔH было бы верным, если бы молекула полимера была разрезана на p равных независимых частей в соответствии с числом ячеек, которое она занимает. На самом деле за счет связности макромолекулы существует сильная корреляция между вероятностями того, что данная и соседняя ей ячейки заняты молекулами полимера и именно поэтому выражение для ΔH в работе [4] не является в общем случае правильным.

В частности, далее показано, что в случае разбавленного раствора основной вклад в ΔH дают конформации, в которых две макромолекулы почти параллельны одна другой и соприкасаются большим числом точек. В то же время вклад таких конформаций в ΔH практически не учитывается, если записать ΔH в форме Ван-Лаара.

Ниже диаграмма состояний для раствора жестких стержней построена методом, отличным от использованного в работе [4], без учета неправильного предположения о форме ΔH . Окажется, однако, что качественный вид этой диаграммы останется таким же, как и в работе [4]. По-видимому, именно поэтому до сих пор не возникало необходимости в существенной модификации теории Флори: во всех экспериментах (см. работу [1]) определялась только качественная форма диаграммы состояний, которая совпадала с предсказаниями Флори. В то же время будет показано, что уравнения для кривых фазового равновесия и само расположение диаграммы относительно характерных температур полимерного раствора существенно изменяются по сравнению с работой [4].

Помимо работы Флори существует большое число недавних работ, посвященных ориентационному упорядочению в системе жестких стержней (см., например, работы [7, 8]), однако результаты этих работ предназначались прежде всего для анализа термотропных, а не лиотропных жидкых кристаллов, поэтому они прямо не применимы к рассматриваемому кругу вопросов.

Модель. Опишем модель предельно жесткоцепной макромолекулы, в рамках которой будем проводить рассмотрение. Такую макромолекулу естественно представить в виде длинного жесткого цилиндрического стержня длины l и диаметра d ; $p = l/d \gg 1$. Будем считать, что между стержнями действуют как силы отталкивания, так и притяжения. Силы отталкивания будем задавать взаимной непроницаемостью стержней, силы притяжения — приписыванием отрицательной энергии двум сблизившимся, но неперекрывающимся стержням. Если расстояние r между осями двух сблизившихся стержней таково, что $d < r < 2d$, предполагаем энергию притяжения равной

$$-\varepsilon / \sin \gamma \quad \text{при } \sin \gamma > 1/p, \\ -\varepsilon p \left(1 - \frac{2x}{l} \right) \quad \text{при } \sin \gamma < 1/p, \quad (1)$$

где γ — угол между осями двух стержней, x — расстояние между центрами стержней. При $r > 2d$ стержни считаем невзаимодействующими. В том случае, когда между макромолекулами действуют только короткодействующие силы, такой вид энергии притяжения, по-видимому, достаточно хорошо описывает реальную ситуацию.

Исследование диаграммы состояний с помощью метода Онзагера. Жидкокристаллический переход в системе стержней с только что описанным взаимодействием будет вначале исследован с помощью метода, предложенного Онзагером в работе [9] (см. также [10]).

Пусть в объеме V имеется N стержней, так что их концентрация $c = N/V$. Введем функцию $f(\mathbf{n})$ — плотность вероятности того, что ориентация стержня задается единичным вектором \mathbf{n} ; $cf(\mathbf{n})d\Omega$ есть число стержней в единице объема с направлениями, лежащими в пределах малого телесного угла $d\Omega$ вокруг направления \mathbf{n} . Легко понять, что в полностью изотропном состоянии $f(\mathbf{n}) = \text{const} = 1/4\pi$; в жидкокристаллическом состоя-

ния $f(\mathbf{n})$ представляет собой функцию с максимумом вокруг оси анизотропии.

Приближение Онзагера состоит в том, что свободная энергия раствора как функционал от f записывается в виде следующей суммы:

$$F = F_0(T) + NT \ln c + NT \int f(\mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega + \frac{1}{2} NTc \iint f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') B(\gamma) d\Omega d\Omega' \quad (2)$$

Здесь $F_0(T)$ — несущественное в дальнейшем слагаемое, не зависящее ни от c , ни от $f(\mathbf{n})$. Второе слагаемое в уравнении (2) представляет собой свободную энергию относительного движения центров тяжести стержней, третье — потери в энтропии, связанные с возможным отличием $f(\mathbf{n})$ от $1/4\pi$, четвертое — свободную энергию взаимодействия стержней во втором вириальном приближении. В этом последнем слагаемом $B(\gamma)$ есть второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, направляющие орты которых \mathbf{n} и \mathbf{n}' составляют между собой угол γ .

Таким образом, в методе Онзагера взаимодействие стержней учитывается только во втором вириальном приближении, так что этот метод пригоден лишь в случае достаточно малой концентрации полимера в растворе. Простые оценки показывают, что соответствующая объемная доля полимера в растворе ϑ должна быть для этого много меньше единицы ($\vartheta \ll 1$). Отметим, что это неравенство выполняется в области жидкокристаллического перехода в отсутствие притягательных взаимодействий между стержнями: в работе [9] показано, что этот переход происходит при $\vartheta \sim 1/p$, что много меньше единицы при $p \gg 1$. Следовательно, описание указанного перехода в работе [9] оказывается асимптотически точным при $p \gg 1$ (в отличие от описания Флори, которое даже при $p \gg 1$ является приближенным из-за решеточного характера модели).

Следующий шаг в методе Онзагера — нахождение функции $f(\mathbf{n})$, минимизирующей форму уравнения (2). Для этого обычно выбирается пробная функция в виде [9]

$$f(\mathbf{n}) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\operatorname{ch}(\alpha \cos \psi)}{\operatorname{sh} \alpha}, \quad (3)$$

где α — вариационный параметр, ψ — угол между направлением \mathbf{n} и направлением оси жидкого кристалла. Изотропной фазе соответствует $\alpha=0$; с увеличением α пробная функция имеет все более и более резкие максимумы вокруг направлений $\psi=0$ и $\psi=\pi$. Пробная функция (3) подставляется в выражение (2), которое затем минимизируется по α . Количество минимумов определяет количество возможных фаз (стабильных или метастабильных), значения F в минимумах — свободные энергии этих фаз.

В работе Онзагера [9] рассматривалось только отталкивание за счет непроницаемости стержней и в соответствии с этим второй вириальный коэффициент $B(\gamma)$ выбирался в виде

$$B_r(\gamma) = 2p^2 d^3 |\sin \gamma| \quad (4)$$

Индекс r (repulsion) здесь обозначает, что этот коэффициент сформирован только отталкивательными взаимодействиями. В настоящей работе необходимо учесть также ту часть B , которая сформирована притягательными взаимодействиями. Обозначим ее $B_a(\gamma) = B(\gamma) - B_r(\gamma)$ (индекс a обозначает притяжение — attraction).

Проблема выбора $B_a(\gamma)$ рассмотрена в приложении настоящей статьи, где показано, что в области $T > \theta$, которую мы только и будем рассматривать в данном разделе, можно аппроксимировать

$$B_a(\gamma) \approx \begin{cases} B_a(0) = \xi & \text{при } \gamma < \lambda, \\ 0 & \text{при } \gamma > \lambda, \end{cases} \quad (5)$$

где $\lambda \sim \epsilon/T \ll 1$, т. е. учитывать притяжение только между теми стержнями, которые образуют малый угол друг с другом и, следовательно, соприкасаются большим числом точек. Именно поэтому основной вклад в теплоту смешения вносят в рассматриваемом случае ($\vartheta \ll 1$, $T > \theta$) почти параллельные друг другу конформации стержней, что ведет к невозможности представления ΔH в форме Ван-Лаара.

Подставив уравнения (3)–(5) в выражение (2) и выполнив интегрирование, получаем выражение для F как функции α :

$$F = F_0(T) + NT \left\{ \ln c + \ln \frac{\alpha \operatorname{cth} \alpha}{e} + \frac{\operatorname{arctg}(\operatorname{sh} \alpha)}{\operatorname{sh} \alpha} + \frac{\pi}{2} cp^2 d^3 \frac{I_2(2\alpha)}{\operatorname{sh}^2 \alpha} - \right. \\ \left. - c\xi \lambda^2 \frac{\alpha^2}{8 \operatorname{sh}^2 \alpha} \left(\frac{\operatorname{sh} 2\alpha}{2\alpha} + 1 \right) \frac{1}{1 + \frac{\alpha \lambda^2}{4}} \right\} \quad (6)$$

Здесь $I_2(x)$ – функция Бесселя от мнимого аргумента первого рода второго порядка. Новым по сравнению с работой [9] является учет последнего слагаемого в фигурных скобках, которое описывает притяжение стержней. Для того чтобы получить это слагаемое в аналитическом виде, соответствующий интеграл вычисляли при $\alpha \lambda^2 \ll 1$ и при $\alpha \lambda^2 \gg 1$, после чего полученные значения сплавались в области $\alpha \lambda^2 \sim 1$.

Дальнейшее должно состоять в минимизации выражения (6) по α , нахождении возможных фаз и кривых существования этих фаз – так, как это делается в работе [9]. Для краткости опустим соответствующие тривиальные, но громоздкие выкладки и перейдем сразу к результатам, имеющим физическую значимость.

Значение $\alpha=0$, соответствующее изотропной фазе, всегда отвечает минимуму выражения (6). Свободная энергия в изотропной фазе есть

$$F^{(x)} = F(\alpha=0) = F_0(T) + NT \left\{ \ln c + \frac{\pi}{4} cp^2 d^3 + \frac{c\xi \lambda^2}{4} \right\} \quad (7)$$

Величина ξ_0 , отвечающая θ -точке, определяется из условия равенства двух последних слагаемых в фигурной скобке: $\xi_0 = \pi d^3 p^2 / \lambda^2$.

Помимо минимума при $\alpha=0$, выражение (6) может иметь один, а при некоторых значениях параметров – два минимума при $\alpha \neq 0$, соответствующих анизотропным фазам. Таким образом, существуют, вообще говоря, две различные анизотропные фазы (назовем их фазами II и III, свободные энергии $F_{II}^{(a)}$ и $F_{III}^{(a)}$), одна из которых (II) менее, а другая (III) – более ориентированная (более ориентированная фаза соответствует большим значениям α). Вывод о существовании в некоторой области температур двух анизотропных фаз был получен еще Флори в работе [4], который, однако, высказал предположение, что этот вывод есть артефакт его решеточной модели. То, что в рамках совершенно другой модели получился тот же результат, показывает, что существование двух различных анизотропных фаз есть реальный, не зависящий от модели факт.

Для того чтобы определить, какой минимум F соответствует термодинамически наиболее стабильному однородному состоянию раствора, необходимо сравнить $F^{(x)}$, $F_{II}^{(a)}$ и $F_{III}^{(a)}$ и выбрать фазу, соответствующую наименьшему значению свободной энергии. Результат этой операции представлен на рис. 1, где показано, какая фаза – изотропная (I), слабо анизотропная (II) или сильно анизотропная (III) – отвечает наименьшему значению F при данных значениях ξ и ϑ ($\vartheta = \frac{\pi}{4} cpd^3$ – объемная доля

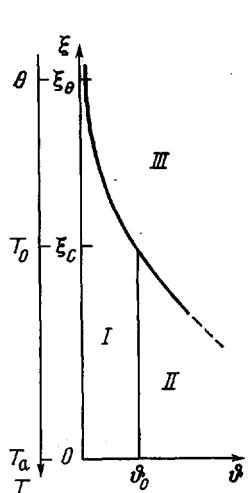


Рис. 1

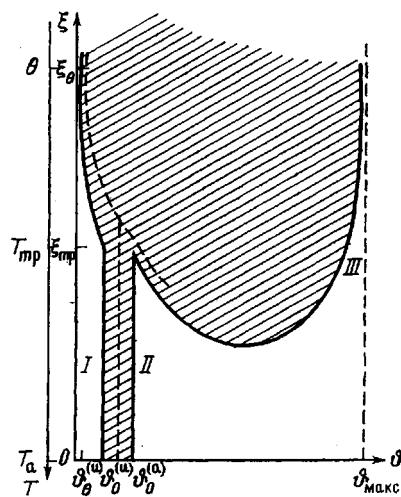


Рис. 2

Рис. 1. Области на (ξ, θ) -диаграмме, в которых абсолютный минимум свободной энергии соответствует изотропной (I), слабо анизотропной (II) и сильно анизотропной (III) фазе.

Рис. 2. Диаграмма состояний раствора взаимодействующих стержней

Пунктиром обозначены кривые рис. 1. Заштрихована область расслоения раствора на две фазы. Римскими цифрами обозначены области существования однородных фаз. Анизотропные фазы II и III разделены критической точкой, так что между ними нет абсолютной разницы

полимера в растворе). Значение $\xi=0$ соответствует отсутствию всякого притяжения между стержнями, т. е. температуре T_a , при которой раствор стержней становится атермическим. На рис. 1 отмечено также значение ξ_θ , отвечающее θ -температуре. Поскольку $\xi=\xi(T)$ (см. в приложении уравнение (A-4)), то рис. 1 можно рассматривать также, как (T, θ) -диаграмму.

Охарактеризуем границы между различными областями на рис. 1. Граница областей I и II соответствует $\theta=3,8/p$, граница между I и III — $\xi=-\pi p d^3 \ln p/\theta$, между II и III — $\xi=\pi p d^3 \ln \frac{3,8}{\theta}/\theta$. Последняя граница не

продолжена к $\theta \sim 1$, поскольку, как уже было отмечено, метод Онзагера применим лишь при $\theta \ll 1$. Все три кривые пересекаются в одной точке с координатами ξ_0, θ_0 ($\xi_0 \sim p^2 d^3 \ln p$). Оказывается, что $\xi_0 \ll \xi_\theta$ и поэтому соответствующая температура T_0 лежит между θ -температурой и температурой T_a .

Определение термодинамически стабильных однородных состояний раствора не эквивалентно нахождению диаграммы состояний. Необходимо еще учесть возможность расслоения раствора на две фазы. Для этого из выражений для $F^{(x)}$, $F_{II}^{(a)}$ и $F_{III}^{(a)}$ надо получить давления $P = -\partial F / \partial V$ и химические потенциалы $\mu = \partial F / \partial N$ и, приравняв P и μ в существующих фазах, найти объемные доли полимера ϑ в них.

Даже не производя этих выкладок, можно утверждать, что кривые на рис. 1 лежат целиком в областях расслоения раствора, поскольку по одну сторону от этих кривых термодинамически более выгодно одно однородное состояние, а по другую — другое. Следовательно, зная только расположение кривых на рис. 1, можно построить примерный качественный вид диаграммы состояний — так, чтобы все эти кривые попали внутрь области расслоения (рис. 2). При построении рис. 2 использовано так же то очевидное соображение, что при низких температурах (больших ξ) раствор

расслоится на практически чистый растворитель и анизотропный осадок с концентрацией, близкой к максимально возможной (объемная доля полимера ϑ_{\max}). Видно, что наличие двух анизотропных фаз ведет к существованию на диаграмме состояний критической и тройной точек, лежащих между T_a и θ -температурой, а также к резкому расширению области расслоения при увеличении ξ (понижении температуры).

Для того чтобы количественно охарактеризовать кривые на рис. 2, необходимо приравнять давления и химические потенциалы в сосуществующих фазах и решить полученную систему уравнений. Рассмотрим сначала равновесие между фазами I и II, т. е. между изотропным и слабо анизотропным раствором. Вычисления дают в этом случае для объемных долей полимера в сосуществующих фазах $\vartheta_0^{(u)}=3,34/p$; $\vartheta_0^{(a)}=4,49/p$; $\vartheta_0^{(a)}/\vartheta_0^{(u)}=-1,34$, т. е. то же, что и в работе [9]. Важно, что этот результат оказывается справедливым не только при $\xi=0$ (только этот случай и рассматривался в работе [9]), но и при всех $\xi < \xi_{tr}$, т. е. вплоть до тройной точки. Таким образом, коридор на фазовой диаграмме между областями существования однородных фаз I и II имеет практически постоянную ширину. С математической точки зрения это оказывается следствием того, что решения $\vartheta^{(u)}$ - и $\vartheta^{(a)}$ -уравнений, описывающих равновесие между фазами I и II, изменяются на величину порядка единицы при изменении ξ на величину порядка ξ_0 , а $\xi_{tr} \ll \xi_0$.

К сожалению, в том случае, когда одной из сосуществующих фаз является сильно анизотропная фаза III, вычисления по методу Онзагера не могут дать правильной информации о фазовом равновесии, поскольку объемная доля полимера в фазе III, как правило, близка к максимально возможной (рис. 2), а метод Онзагера применим лишь при $\vartheta \ll 1$. Для исследования фазовых равновесий с участием фазы III оказывается эффективным другой метод, к описанию которого мы и переходим.

Равновесие между фазами I и III. На рис. 2 видно, что когда фазы I и III находятся в равновесии, объемная доля полимера в фазе I очень мала, а в фазе III — близка к максимально возможной. Поэтому представляется естественным при вычислении свободной энергии фазы I использовать, как и прежде, вириальное разложение, а свободную энергию фазы III вычислять в предположении полной ориентированности стержней в этой фазе. При этом в силу плотной упаковки стержней в фазе III допустимо использовать решеточную модель.

В том случае когда стержни ориентированы параллельно друг другу, энтропия их смешения с растворителем в решеточной модели была вычислена Флори в работе [11]. Воспользовавшись приведенным в работе [11] результатом, свободную энергию для фазы III можно записать в следующем виде:

$$F = F_0(T) + NT \left\{ \frac{1-\vartheta}{\vartheta} p \ln \left(\frac{1-\vartheta}{\vartheta} p \right) - \left(1 + \frac{1-\vartheta}{\vartheta} p \right) \ln \left(1 + \frac{1-\vartheta}{\vartheta} p \right) + \ln p^2 - \chi p \vartheta \right\} \quad (8)$$

Здесь χ — параметр Флори, связанный с энергией ε (1): $\chi = \frac{z-2}{2} \frac{\varepsilon}{T}$

где z — координационное число решетки. Первые два слагаемых в фигурной скобке в уравнении (8) описывают энтропию смешения, третье — потери в энтропии, связанные с утратой стержнями вращательных степеней свободы, четвертое — энергию контактирующих стержней.

Для свободной энергии изотропной фазы можно использовать выражение (7). Находя давления и химические потенциалы из уравнений (7)

и (8) и приравнивая их значения в фазах I и III, получим два уравнения для определения объемной доли полимера в изотропной $\theta^{(u)}$ и анизотропной $\theta_{III}^{(a)}$ фазах. Решение этих уравнений есть

$$\theta^{(u)} = (e^x - 1)p^3 e^{-xp} \quad (9)$$

$$1 - \theta_{III}^{(a)} = \frac{1}{p(e^x - 1)} \quad (10)$$

Формулы (9), (10) определяют кривые равновесия между фазами I и III на рис. 2. С ростом x (т. е. с уменьшением температуры) концентрация в изотропной фазе экспоненциально убывает, а в анизотропной — возрастает до максимально возможной.

Решение (9), (10) справедливо до тех пор, пока $\theta^{(u)} \ll 1/p$. При $\theta^{(u)} \sim 1/p$ это решение должно быть сплюснуто с решением $\theta^{(u)} = 3,34/p$, описывающим равновесие фаз I и II (рис. 2). Подставляя в уравнение (9) $\theta^{(u)} \sim 1/p$, найдем значение x , соответствующее тройной точке на рис. 2. Оно определяется из уравнения $e^{xp} \sim xp^4$. Переходя от x к ε и полагая для определенности $z=6$ (кубическая решетка) в фазе III, имеем для энергии $(\varepsilon/T)_{tp}$ в тройной точке

$$\exp \left(2 \left(\frac{\varepsilon}{T} \right)_{tp} p \right) \sim \left(\frac{\varepsilon}{T} \right)_{tp} p^4 \quad (11)$$

С другой стороны, в приложении показано, что величина $(\varepsilon/T)_0$, соответствующая θ -точке, определяется из

$$\exp \left(\left(\frac{\varepsilon}{T} \right)_0 p \right) \sim \left(\frac{\varepsilon}{T} \right)_{I_0}^{-1} p^2 \quad (12)$$

Из уравнений (11), (12) видно прежде всего, что $(\varepsilon/T)_0 > (\varepsilon/T)_{tp}$ при $p \gg 1$, т. е. температура, соответствующая тройной точке, лежит выше θ -температуры, как это и показано на рис. 2. Более того, легко получить, что асимптотически при больших p отношение $(\varepsilon/T)_0 / (\varepsilon/T)_{tp} = 2$, т. е. тройная точка лежит в этом случае в определенном смысле посередине между θ -температурой и температурой T_a .

Интересно также вычислить, насколько убывает максимально возможная концентрация полимера в изотропной фазе в θ -точке по сравнению с тройной точкой, т. е. вычислить $\theta_\theta^{(u)}$ (рис. 2). Из уравнений (9) и (12) имеем при $z=6$ с точностью до логарифмических членов $\theta_\theta^{(u)} \sim 1/p^4$, что в p^3 раз меньше объемной доли $\theta^{(u)} \sim 1/p$ в тройной точке. Величина $1 - \theta_{II}^{(a)}$ в θ -точке определяется из уравнения (10) и оказывается порядка $1/\ln p$.

Диаграмма состояний. Таким образом, комбинация двух методов — метода Онзагера и метода, использующего параллельность стержней в фазе III, — позволила довольно полно охарактеризовать диаграмму состояний для жидкокристаллического перехода, которая изображена на рис. 2 в переменных ξ , θ . С помощью метода Онзагера оказалось возможным предсказать качественный вид диаграммы состояний и рассмотреть равновесие фаз I и II. С помощью второго использованного метода было количественно рассмотрено равновесие фаз I и III.

Поскольку ξ есть однозначная функция T (приложение (A-4)), то от переменной ξ легко перейти к переменной T . Поэтому на рис. 2 изображена также ось температур. При этом масштаб приблизительно выдержан по оси T , а не по оси ξ .

Общий вид диаграммы состояний, как уже отмечено, оказался весьма близким к виду диаграммы состояний, полученной в статье [4]. В то же время другие результаты настоящей работы отличны от результатов Флори. Прежде всего это касается общей постановки вопросов: в изложенной

выше теории основное внимание уделялось аналитическому определению диаграммы состояний в асимптотическом пределе $p \gg 1$, а в теории [4] рассматривались в основном численные результаты, полученные для большего, но конечного значения $p=100$.

Далее в настоящей работе не было использовано решеточное приближение, которое лежит в основе метода Флори. В результате удалось отделить артефакты решеточной модели от реально существующих черт диаграммы состояний. В частности, оказалось, что существование в некоторой области температур двух анизотропных фаз не есть артефакт метода Флори; более того, анализ показывает, что в пределе $p \gg 1$ эта область гораздо шире, чем в работе [4] (критическая температура гораздо ближе к температуре атермики, чем к T_{tp}). В определении объемных долей $\Phi_0^{(n)}$ и $\Phi_0^{(a)}$ полимера в существующих фазах при высоких температурах точным в пределе $p \gg 1$ оказывается метод Онзагера, тогда как решеточный метод Флори дает здесь существенную ошибку.

В статье [4] было использовано неправильное в общем случае выражение для теплоты смешения полимера с растворителем. Это также обуславливает различие ряда количественных результатов данной работы и работы [4]. Например, полученный выше результат $(\varepsilon/T)_0/(\varepsilon/T)_{\text{tp}}=2$ не имеет места в теории Флори, в которой $(\varepsilon/T)_0/(\varepsilon/T)_{\text{tp}} \gg 1$, т. е. T_{tp} лежит гораздо ближе к T_a , чем к θ -температуре.

Таким образом, диаграммы состояний на рис. 2 и в работе [4], несмотря на схожую форму, существенно различаются.

Автор благодарен И. М. Лифшицу и А. Ю. Гросбергу за плодотворные дискуссии в процессе работы, участникам семинаров под руководством С. П. Папкова и Н. А. Платэ — за обсуждение результатов работы и возможностей ее развития.

Приложение

О вычислении $B_a(\gamma)$. Учитывая условие (1), а также определение второго вирального коэффициента

$$B(\gamma) = \int (1 - \exp(-U(r, \gamma)/T)) d^3r, \quad (\text{A-1})$$

легко получить по порядку величины для не слишком малых γ ($\gamma \gg 1/p$)

$$B_a(\gamma) \sim -p^2 d^3 |\sin \gamma| (\exp(\varepsilon/T |\sin \gamma|) - 1). \quad (\text{A-2})$$

В частности, при $|\sin \gamma| \sim 1$

$$B_a(\gamma) \sim -p^2 d^3 (\exp(\varepsilon/T) - 1) \quad (\text{A-3})$$

В работах [5, 6] показано, что энергия ε , соответствующая θ -точке, убывает с ростом p , так что $(\varepsilon/T)_0 \ll 1$ при $p \gg 1$. Следовательно, если речь идет лишь об области $T > \theta$ (что в дальнейшем и будет предполагаться), то во всей этой области $\varepsilon/T \ll 1$. Сравнивая выражения (A-3) и (4), получаем, что если $|\sin \gamma| \sim 1$, то $|B_a(\gamma)| \ll B_r(\gamma)$, поэтому в области больших углов притяжение между стержнями пренебрежимо мало по сравнению с отталкиванием между ними. Следовательно, учитывать притяжение нужно только между теми стержнями, которые образуют друг с другом угол, меньший некоторого малого угла λ (5). Угол λ естественно определить из условия $|B_a(\lambda)| \sim B_r(\lambda)$. Учитывая (4) и (A-3), получаем $\lambda \sim \varepsilon/T \ll 1$.

При $\gamma < \lambda$ величина $B(\gamma)$, вообще говоря, сильно меняется, но анализ показывает, что если положить в этой области $B(\gamma) = B(0)$ (как и сделано в уравнении (5)), то это приведет лишь к пренебрежимо малым ошибкам в копечных результатах.

Величина $B(0)$ вычисляется простым интегрированием. По порядку величины

$$\xi \sim p d^3 \left[(e^{\varepsilon p/T} - 1) \frac{T}{\varepsilon p} - 1 \right] \quad (\text{A-4})$$

Из выражения (7) следует, что значение ξ_0 , соответствующее θ -температуре, есть $\xi_0 = \pi d^3 p^2 / \lambda^2$. Воспользовавшись (A-4), легко получить отсюда оценку равенства (12).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977.
2. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
3. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А19, 923, 1977.
4. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., 234, 73, 1956.
5. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., Б17, 607, 1975.
6. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., А17, 1962, 1975.
7. R. Alben, Molek. Cryst. Liq. Cryst., 13, 193, 1971.
8. M. A. Cotter, Molek. Cryst. Liq. Cryst., 35, 33, 1976.
9. L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627, 1949.
10. П. де Жен, Физика жидкких кристаллов, «Мир», 1977, стр. 50.
11. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., 234, 60, 1956.

ON THE CONDITIONS OF THE FORMATION OF LIQUID CRYSTALLINE PHASE IN SOLUTIONS OF COMPLETELY RIGID-CHAINED MACROMOLECULES

Khokhlov A. R.

Summary

A possibility of the formation of liquid crystalline phase in solutions of completely rigid-chained macromolecules (rigid bars), when both the attraction and repulsion forces act, has been investigated. For such a system, a diagram of states is drawn in the variables: temperature – volume fraction of polymer in solution. A conclusion is made about the coexistence in a certain region of temperatures of two anisotropic phases and the presence at the diagram of states of triple and critical points situated between athermic and θ -temperature of polymeric solution. A quantitative treatment of equilibrium curves for isotropic and anisotropic phases has shown a number of distinctions from the analogous Flory's approach.
