

УДК 541.64:532.77:539.2

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ РАСТВОР ПЕРСИСТЕНТНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНEM ПОЛЕ**

Семенов А. Н., Хохлов А. Р.

Рассмотрено влияние внешних полей дипольного и квадрупольного типа на жидкокристаллический фазовый переход в растворе персистентных полугибкоцепных макромолекул. При вычислениях использован классический метод Онзагера. Построены диаграммы состояний для изучаемого перехода в переменных величина поля — концентрация полимера в растворе. Обсуждены отличия этих диаграмм состояний от соответствующих диаграмм для полугибкоцепных макромолекул со свободносочлененным механизмом гибкости. В частности, сделан вывод о том, что наилучшие возможности для наблюдения индуцированного ориентирующим полем фазового перехода имеются для раствора цепей с персистентным механизмом гибкости в поле дипольного типа.

В последнее время большое внимание уделяется изучению влияния внешнего поля на жидкокристаллический фазовый переход в растворах жесткоцепных макромолекул [1—6]. Интерес к этой проблеме вызван в основном дополнительными возможностями повышения упорядоченности жидкокристаллического полимерного раствора, которые дает помещение такого раствора во внешнее ориентирующее поле.

В частности, в работе [6] были построены фазовые диаграммы для жидкокристаллического перехода в растворе жесткоцепных полимеров в переменных величина внешнего поля — концентрация полимера в растворе и подробно проанализированы многие аспекты влияния внешних полей на этот переход. Были рассмотрены внешние поля следующих двух типов: дипольное поле, в котором потенциальная энергия прямолинейного сегмента цепи пропорциональна $-\cos \theta$, и квадрупольное поле, в котором потенциальная энергия сегмента пропорциональна $-\cos^2 \theta$. Примером дипольного поля может служить внешнее электрическое (магнитное) поле в том случае, когда звенья макромолекулы обладают направленным вдоль цепи постоянным электрическим (магнитным) дипольным моментом. Поле квадрупольного типа может быть либо внешнее электрическое (магнитное) поле в том случае, когда звенья макромолекулы не имеют постоянного дипольного момента, либо эффективное поле, возникающее при помещении полимерного раствора в неоднородный гидродинамический поток типа «продольного сдвига» [6]. Возможны также ситуации, когда внешнее поле квадрупольного типа оказывает не ориентирующее, а «дезориентирующее» действие, т. е. потенциальная энергия сегмента в этом поле пропорциональна $\cos^2 \theta$ [6, 7].

В работе [6] были рассмотрены два типа жесткоцепных макромолекул: предельно жесткоцепные макромолекулы, которые можно представить в виде длинных жестких стержней длины l и диаметра d ($l \gg d$, рис. 1, а), и полугибкоцепные макромолекулы, для которых $L \gg l \gg d$ (L — полная длина цепи, l — ее эффективный сегмент, d — толщина цепи). Известно [8], что полугибкоцепные макромолекулы могут различаться в зависимости от распределения гибкости вдоль контура цепи: двумя крайними случаями являются цепь из свободносочлененных длинных жестких стержней (сегментов) длины l и диаметра d ($l \gg d$, рис. 1, б) и полностью однородная вдоль контура персистентная цепь персистентной длины $l/2$ (т. е. с эффективным сегментом, равным l) и диаметра d ($l \gg d$, рис. 1, в). В работе [6] была рассмотрена лишь модель, изложенная на рис. 1, б. В то же время в недавних работах авторов [5, 9] было показано, что жидкокрис-

таллическое упорядочение в растворах свободносочлененных и персистентных полугибких макромолекул даже в отсутствие внешнего поля происходит существенно различным образом. Поэтому и при рассмотрении жидкокристаллического перехода в растворе персистентных макромолекул при наличии внешнего поля естественно ожидать качественно отличных результатов по сравнению со случаем раствора свободносочлененных макромолекул, изученным в работе [6]. Обобщению теории жидкокристаллического упорядочения в полимерных растворах при наличии внешнего поля на случай раствора персистентных полугибких макромолекул и посвящена данная работа.

Предварительно в следующем разделе мы напомним (в объеме, нужном для дальнейшего изложения) некоторые положения работы [9], в ко-

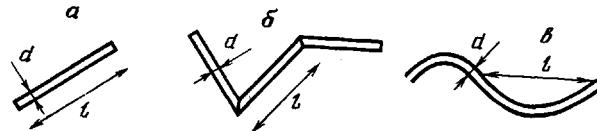


Рис. 1. Предельно жесткоцепная макромолекула – жесткий стержень (a), полугибкоцепная макромолекула со свободносочлененным механизмом гибкости (b) и полугибкоцепная макромолекула с персистентным механизмом гибкости (c)

торой впервые была предложена теория жидкокристаллического упорядочения в растворе персистентных цепей в отсутствие внешнего поля.

Жидкокристаллический переход в растворе персистентных цепей в отсутствие внешнего поля. Как было показано в работе [8], для исследования ориентационного упорядочения в растворах жесткоцепных полимеров наиболее пригодным является метод Онзагера [10]. Этот метод не только основан на вполне ясных физических предположениях, но и является асимптотически точным в пределе $l \gg d$ [8, 11], который наиболее важен для случая жесткоцепных макромолекул. В применении к раствору персистентных цепей метод Онзагера состоит в следующем [9].

Рассмотрим раствор G полугибкоцепных персистентных макромолекул длины L ($L \gg l \gg d$), растворенных в объеме V . Пусть $N=GL/l$ есть полное число эффективных сегментов в растворе. Введем функцию $f(\mathbf{n})$ — функцию распределения тангенциальных к цепи единичных векторов \mathbf{n} по ориентациям. В приближении Онзагера свободная энергия раствора в отсутствие внешнего поля записывается в виде [9]

$$F_0 = NT \left\{ \int \frac{[\nabla f(\mathbf{n})]^2}{4f(\mathbf{n})} d\Omega_{\mathbf{n}} + \frac{N}{2V} \int B(\gamma) f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'} \right\}, \quad (1)$$

где T — температура, $d\Omega_{\mathbf{n}}$ — элемент телесного угла, а $B(\gamma)$ — второй вириальный коэффициент взаимодействия двух прямолинейных жестких стержней длины l и диаметра d , ориентации которых, задаваемые единичными векторами \mathbf{n} и \mathbf{n}' , составляют между собой угол γ . Легко показать, что

$$B(\gamma) = 2l^2 d |\sin \gamma| \quad (2)$$

Первое слагаемое в выражении (1) описывает энтропию ориентационного упорядочения, а второе — свободную энергию взаимодействия участков цепи. Второе слагаемое имеет в точности такой же вид, как и для свободносочлененной модели (рис. 1, б), тогда как первое слагаемое существенно отличается от соответствующего слагаемого для свободносочлененной модели [9]. Именно это различие в ориентационной энтропии и обуславливает различия в свойствах жидкокристаллического перехода для растворов персистентных и свободносочлененных полугибких макромолекул.

Выражение (1) представляет собой запись свободной энергии в виде функционала от $f(\mathbf{n})$. Для нахождения равновесной свободной энергии и равновесной функции распределения $f(\mathbf{n})$ необходимо проминимизировать функционал (1) по всем возможным функциям $f(\mathbf{n})$. Для этого в

работе [9] (вслед за классической работой [10]) был использован приближенный вариационный метод. Пробная функция была выбрана в виде

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \text{ch}(\alpha \cos \theta), \quad (3)$$

где α — вариационный параметр, а const — нормировочная константа (условие нормировки $\int f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} = 1$). Пробную функцию (3) подставили в выражение (1), которое было затем проминимизировано по α , и нашли возможные фазы и условие равновесия этих фаз.

Было показано [9], что, как и для свободносочлененной модели, ориентационное упорядочение в растворе персистентных полугибких макромолекул является фазовым переходом первого рода, происходящим при объемных долях полимера в растворе $\vartheta \sim d/l$. При $\vartheta < x_0^{(i)} d/l$ раствор изотропен, при $\vartheta > x_0^{(a)} d/l$ — анизотропен, а в промежутке $x_0^{(i)} d/l < \vartheta < x_0^{(a)} d/l$ расслаивается на изотропную и анизотропную фазы. Для раствора персистентных цепей численные значения $x_0^{(i)}$ и $x_0^{(a)}$ оказались следующими:

$$x_0^{(i)} = 10,48; \quad x_0^{(a)} = 11,39; \quad x_0^{(a)}/x_0^{(i)} = 0,087 \quad (4)$$

Параметр порядка $\eta = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ (усреднение производится с помощью равновесного распределения $f(\mathbf{n})$) в анизотропной фазе в точке перехода оказался равен

$$\eta_0 = 0,49 \quad (5)$$

Сравнение результатов (4) и (5) с соответствующими результатами для раствора свободносочлененных полугибкоцепных макромолекул (рис. 1, б)

$$x_0^{(i)} = 3,25; \quad x_0^{(a)} = 4,86; \quad x_0^{(a)}/x_0^{(i)} = 0,50; \quad \eta_0 = 0,87 \quad (6)$$

позволило авторам сделать в работе [9] вывод о том, что для случая персистентных цепей жидкокристаллическое упорядочение происходит при существенно больших концентрациях полимера в растворе, чем для свободносочлененных цепей с тем же l , и что параметр порядка в образующейся жидкокристаллической фазе персистентных макромолекул оказывается при этом существенно меньшим.

Жидкокристаллический переход в растворе персистентных цепей при наличии внешнего поля дипольного типа. Пусть теперь раствор персистентных макромолекул находится во внешнем поле дипольного типа. Разобъем каждую из макромолекул на небольшие участки длиной Δx , которые можно приближенно считать прямолинейными. Каждый из таких участков с ориентацией \mathbf{n} приобретает в дипольном поле дополнительную потенциальную энергию

$$U(\mathbf{n}) = -uT \frac{\Delta x}{l} \cos \theta, \quad (7)$$

где u — безразмерный параметр поля, нормированный таким образом, чтобы потенциальная энергия прямолинейного сегмента цепи длиной l описывалась бы той же формулой ($U(\mathbf{n}) = -uT \cos \theta$), что и в работе [6]. Легко показать, что при наличии внешнего поля (7) к свободной энергии добавляется новое слагаемое $F = F_0 + F_u$, где

$$F_u = -NuT \int \cos \theta f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (8)$$

В остальном же вычисления по методу Онзагера для данного случая схожи с изложенными в предыдущем разделе: необходимо с помощью вариационного метода проминимизировать свободную энергию $F = F_0 + F_u$ (соотношения (1) и (8)) по всем возможным функциям распределения $f(\mathbf{n})$.

Поскольку во внешнем поле дипольного типа направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ становятся неэквивалентными, вместо пробной функции (3), которая в данном случае не отражает симметрию задачи, мы использовали проб-

ную функцию вида

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \text{ch}(\alpha \cos \theta + s), \quad (9)$$

где s — второй вариационный параметр. Проведя с этой пробной функцией все стандартные вычисления метода Онзагера (ср. работы [5], [6], [9] и [10]), мы получили следующие результаты.

Диаграмма состояний раствора персистентных макромолекул во внешнем поле дипольного типа (7) в переменных $u-x$ ($x=\theta l/d$ — величина, пропорциональная объемной доле полимера в растворе) изображена на рис. 2, а. Кривая на рисунке ограничивает область расслоения раствора. Качественно данная диаграмма состояний похожа на соответствующую

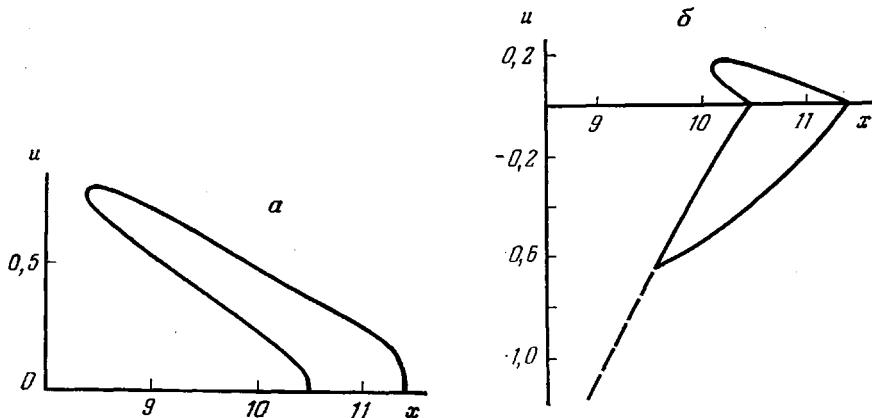


Рис. 2. Диаграмма состояний раствора персистентных макромолекул во внешнем поле дипольного (а) и квадрупольного типа (б)

диаграмму для свободносочлененной модели (рис. 4 из работы [6]); при наличии достаточно слабого внешнего поля при концентрировании раствора в системе происходит фазовый переход первого рода; с ростом величины внешнего поля u и область фазового расслоения смещается в сторону меньших концентраций; существует критическое значение внешнего поля u_{kp} , при котором взаимодействие между стержнями, ответственное за фазовый переход, эффективно подавляется и область фазового расслоения исчезает. Параметры критической точки рассматриваемой диаграммы состояний следующие:

$$u_{kp}=0,80; x_{kp}=8,40; \eta_{kp}=0,31; \eta_{kp}'=0,56 \quad (10)$$

(Для раствора цепей в дипольном поле в силу отмеченной выше неэквивалентности направлений \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ в дополнение к обычному параметру порядка $\eta=\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ появляется также параметр порядка $\eta'=\langle \cos \theta \rangle$.)

Вместе с тем между диаграммами состояний для персистентных (рис. 2, а) и свободносочлененных (рис. 4 из работы [6]) полугибкоцепных макромолекул в дипольном поле имеются и существенные различия. Так же как и для случая $u=0$, область фазового перехода для раствора персистентных цепей сильно сдвинута в сторону больших концентраций. При любом u параметр порядка более упорядоченной фазы в точке перехода оказывается для персистентной модели существенно меньшим.

Значение x_m , соответствующее минимальному x , при котором может произойти индуцированное полем фазовое расслоение (рис. 2, а) для раствора персистентных цепей, равно

$$x_m=8,38; (x_0^{(a)}-x_m)/(x_0^{(a)}-x_0^{(t)})=2,31 \quad (11)$$

Для раствора свободносочлененных полугибких макромолекул соответствующие значения составляли 3,08 и 0,23 [6]. Видно, что ширина области концентраций, в которой фазовый переход может быть индуцирован полем, отнесенная к ширине области фазового расслоения в нулевом поле,

для персистентной модели в ~ 10 раз больше соответствующей величины для свободносочлененной модели.

Следует отметить, что в литературе проблеме индуцированного полем фазового перехода в растворе жесткоцепных полимеров уделяется достаточно большое внимание (см., например, работы [2–4]). Из результатов данной работы следует, что такой переход легче осуществить в растворе полугибких макромолекул с персистентным механизмом гибкости, чем в растворе стержней или полугибких цепей со свободносочлененным механизмом гибкости.

Жидкокристаллический переход в растворе персистентных цепей при наличии внешнего поля квадрупольного типа. Во внешнем поле квадрупольной симметрии малый участок персистентной цепи длиной Δx , который можно приближенно считать прямолинейным, приобретает потенциальную энергию

$$U(\mathbf{n}) = -\frac{3}{2} uT \frac{\Delta x}{l} \cos^2 \theta \quad (12)$$

В результате к свободной энергии раствора добавляется слагаемое (ср. с соотношением (8))

$$F_u = -\frac{3}{2} NuT \int \cos^2 \theta f(\mathbf{n}) d\Omega_n \quad (13)$$

Случай $u > 0$ соответствует ориентирующему квадрупольному внешнему полю, а случай $u < 0$ – дезориентирующему.

Поскольку внешнее поле квадрупольной симметрии не приводит к нэквивалентности направлений \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$, для исследования границ фазовых равновесий методом Онзагера в таком поле можно использовать пробную функцию (3). Вычисления проводятся полностью аналогично описанным выше. Конечные результаты представлены в виде диаграммы состояний в переменных $u-x$ на рис. 2, б.

Качественные особенности диаграммы состояний на рис. 2, б в основном совпадают с соответствующими особенностями диаграммы состояний для цепей со свободносочлененным механизмом гибкости (рис. 5 из работы [6]). В случае ориентирующего квадрупольного поля ($u > 0$) увеличение u приводит к подавлению фазового перехода, так что на диаграмме состояний возникает критическая точка. Ее параметры следующие:

$$u_{kp} = 0,174; x_{kp} = 10,15; \eta_{kp} = 0,25 \quad (14)$$

В случае же «дезориентирующего» квадрупольного поля ($u < 0$) увеличение абсолютной величины u вначале приводит к существенному сужению области расслоения раствора (рис. 2, б), а затем – к превращению фазового перехода, происходящего при концентрировании раствора, из перехода первого рода в фазовый переход второго рода (штриховая линия на рис. 2, б). Линия фазовых переходов второго рода переходит в линию переходов первого рода в так называемой трикритической точке. В данном случае параметры трикритической точки следующие:

$$u_t = -0,65; x_t = 9,5; \eta_t = -0,11 \quad (15)$$

Угол, под которым кривые фазового расслоения сходятся в трикритической точке при $u > u_t$, не является малым, как в работе [6].

Как и в случае свободносочлененной модели, полупрямая $u=0, x>x_0^{(a)}$ на рис. 2, б является линией фазовых переходов первого рода, происходящих по полю. При переходе через эту полупрямую из области $u > 0$ в область $u < 0$ система теряет цилиндрическую симметрию, а параметр η испытывает скачок (подробнее см. соответствующий эффект в работе [6]).

В предельно сильном «дезориентирующем» квадрупольном поле, т. е. когда $u \rightarrow -\infty$, задача с точки зрения ориентационных степеней свободы сводится к двумерной. Легко вычислить, что в этом случае фазовый переход второго рода происходит для раствора персистентных цепей при $x \approx \sqrt{3\pi^2/\delta} \approx 3,7$, т. е. при концентрации, ровно в 2 раза большей, чем для случая свободносочлененных цепей с тем же l .

Наименьшее значение x_m , при котором может происходить индуцированный квадрупольным ориентирующим полем ($u>0$) фазовый переход (рис. 2, б), оказывается равным

$$x_m=10,08; \quad (x_0^{(i)}-x_m)/(x_0^{(a)}-x_0^{(i)})=0,44 \quad (16)$$

Видно, что область концентраций между точками x_m и $x_0^{(i)}$ в данном случае существенно уже, чем для дипольного поля (условие (11)). По-видимому, наибольшие возможности наблюдения индуцированного ориентирующим полем фазового перехода имеются для раствора цепей с персистентным механизмом гибкости в дипольном поле.

В то же время из рис. 2, б видно, что внешнее «дезориентирующее» поле квадрупольного типа может индуцировать фазовый переход (первого или второго рода) в очень широкой области концентраций (это область в ~5 раз шире соответствующей области для свободносочлененной модели). Вопрос о способах получения такого поля был рассмотрен в работе [6].

К сожалению, авторам неизвестны систематические экспериментальные исследования свойств жидкокристаллического перехода в растворах жесткоцепных полимеров во внешних полях. Такие исследования для полимерных цепей с различными механизмами гибкости могли бы позволить проверить теоретические выводы данной работы и работы [6].

Авторы благодарны И. М. Лифшицу за очень полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Кулличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Ориентационные явления в растворах в расплавах полимером / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. Marrucci G., Ciferri A. J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed., 1977, v. 15, № 11, p. 643.
4. Marrucci G., Sarti G. C. In: Ultra-high modulus polymers/Eds Ciferri A., Ward I. M. Barking: Appl. Sci. Publishers Ltd., 1979.
5. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 534.
6. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед., А, 1982, т. 24, № 8, с. 1743.
7. Шлиомис М. И., Райхер Ю. Л. Ж. эксперим. и теор. физики, 1978, № 74, № 5, с. 1760.
8. Grossberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
9. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, с. 546.
10. Onsager L. Ann N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
11. Straley J. P. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1973, v. 22, № 3/4, p. 333.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.VII.1981

LIQUID-CRYSTALLINE SOLUTION OF PERSISTENT MACROMOLECULES IN EXTERNAL FIELD

Semenov A. N., Khokhlov A. R.

Summary

The influence of external fields of dipole and quadrupole type on the liquid-crystalline phase transition in solution of persistent semiflexible chain macromolecules is described. For calculations the classical Onzager method is used. The phase diagrams for the transition under study are drawn for the variables: the field value – the concentration of the polymer in solution. The differences between these diagrams and corresponding diagrams for semiflexible macromolecules with the freely jointed mechanism of flexibility are discussed. In particular it is concluded that the best possibilities for the observation of the phase transition induced by orientating field in the case of the solution of chains with persistent mechanism of the flexibility in the field or dipole type.