

УДК 541.64:532.77

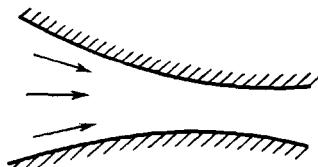
**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАСТВОРАХ
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ НАЛИЧИИ
ВНЕШНЕГО ПОЛЯ**

Семенов А.Н., Хохлов А.Р.

Рассмотрено влияние внешних полей дипольного и квадрупольного типа на жидкокристаллическое упорядочение в растворах предельно жесткоцепных макромолекул (жестких стержней) и свободносочлененных полугибкоцепных макромолекул (последовательностей шарнирно-связанных в длинные цепи жестких стержней). Построены соответствующие диаграммы состояний в переменных величинах поля — концентрация. Достаточно сильное ориентирующее поле обоих типов эффективно подавляет жидкокристаллический фазовый переход, что обуславливает существование критической точки на диаграммах состояний. В то же время приложение достаточно сильного «дезориентирующего» поля квадрупольного типа ведет к превращению жидкокристаллического фазового перехода первого рода в переход второго рода.

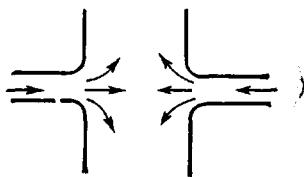
Известно, что в достаточно концентрированных растворах жесткоцепных макромолекул может возникать жидкокристаллическое упорядочение [1]. Полимерные материалы, получаемые из жидкокристаллических растворов, обладают замечательными механическими свойствами [1, 2], которые обусловлены в первую очередь высоким ориентационным порядком в таких растворах. Ориентационный порядок можно повысить, если первоначально упорядоченный раствор поместить во внешнее ориентирующее поле. Роль такого поля может играть как внешнее электрическое или магнитное поле, так и эффективное поле, возникающее при помещении раствора в неоднородный гидродинамический поток.

Цель настоящей работы — теоретическое рассмотрение свойств жидкокристаллического перехода в растворах жесткоцепных полимеров при наличии внешнего поля. Важнейшими типами внешних ориентирующих полей являются следующие: поле дипольного типа, в котором потенциальная энергия прямолинейного сегмента цепи пропорциональна $-\cos \theta$ (θ — угол между направлением сегмента и осью ориентации) и поле квадрупольного типа, в котором потенциальная энергия сегмента пропорциональна $-\cos^2 \theta$. Примером поля дипольного типа может служить внешнее магнитное (электрическое) поле в том случае, когда звенья макромолекулы обладают направленным вдоль цепи постоянным магнитным (электрическим) дипольным моментом. Полем квадрупольного типа может быть либо внешнее магнитное (электрическое) поле в том случае, когда звенья макромолекулы не имеют постоянного дипольного момента, но обладают одноосной анизотропной восприимчивостью, либо эффективное поле за счет неоднородного безвихревого гидродинамического потока типа «продольного сдвига» [3].



Отметим также, что если жесткоцепная макромолекула помещена внутрь образца полимерной сетки, то при одноосном растяжении этого образца на нее действует эффективное поле квадрупольной симметрии.

Возможны также ситуации, когда внешнее поле квадрупольного типа оказывает не ориентирующее, а «дезориентирующее» действие, т. е. потенциальная энергия сегмента в этом поле пропорциональна $+\cos^2 \theta$. «Дезориентирующее» квадрупольное поле можно реализовать с помощью гидродинамических потоков



(на эту возможность авторам указал Г. Марруччи); поле такого типа действует на макромолекулу, находящуюся внутри образца полимерной сетки при его одноосном сжатии.

В настоящей работе мы рассмотрим жидкокристаллическое упорядочение в полимерном растворе при наличии внешних полей всех упомянутых выше типов.

Известно, что жесткоцепные макромолекулы разделяются на два основных класса [4]: предельно жесткоцепные макромолекулы, которые

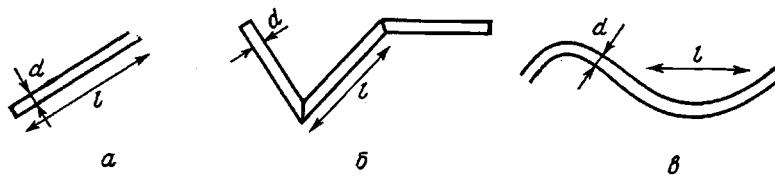


Рис. 1. Предельно жесткоцепная (a), полугибкоцепная свободносочлененная (б) и полугибкоцепная персистентная макромолекула (в)

можно представить в виде длинных жестких стержней длины l и диаметра d ($l \gg d$, рис. 1, a), и полугибкоцепные макромолекулы, персистентная длина которых l много меньше их полной контурной длины L , но много больше их толщины d : $L \gg l \gg d$. В свою очередь полугибкоцепные макромолекулы могут различаться в зависимости от распределения гибкости вдоль контура цепи: двумя крайними случаями являются цепь из свободносочлененных жестких стержней длины $l=2l$ и диаметра d ($l \gg d$, рис. 1, б) и полностью однородная вдоль контура персистентная цепь (рис. 1, в). В недавних работах [5, 6] было показано, что жидкокристаллическое упорядочение в растворах свободносочлененных и персистентных полугибких макромолекул происходит по-разному. В настоящей работе, однако, мы рассмотрим влияние внешнего поля на жидкокристаллический переход лишь для моделей предельно жесткоцепных (рис. 1, a) и свободносочлененных полугибкоцепных (рис. 1, б) макромолекул. Рассмотрение ориентационного упорядочения в растворах персистентных цепей при наличии внешнего поля требует специальных вычислений и будет проведено в отдельной публикации.

Впервые вопрос о влиянии внешнего поля на жидкокристаллическое упорядочение в полимерных растворах был поставлен в работах [7, 8]. Рассмотрение в этих работах проводили на основе решеточной модели Флори [9]. Известно, что даже в отсутствие внешнего поля вычисления Флори [9] дают количественно неточные выражения для характеристик жидкокристаллического перехода. Применение метода Флори к исследованию ориентационного упорядочения при наличии внешнего поля привело в работах [7, 8] и к качественно неправильным выводам. Таковым является, например, вывод о возможности существования изотропной фазы при наличии внешнего ориентирующего поля (меньшего некоторого критического поля) [7], что физически бессмысленно.

В отличие от метода Флори метод Онзагера [10], основанный на втором вириальном приближении, является физически обоснованным (приименность второго вириального приближения обусловлена малостью объемной доли полимера в растворе, при которой происходит жидкокристаллическое упорядочение) и, более того, асимптотически точным в пределе $l \gg d$ [4, 11]. Поэтому мы вслед за недавними работами [4–6] будем применять этот метод и в данной статье. Необходимые для дальнейшего основы этого метода излагаются ниже.

Свободная энергия раствора жесткоцепных макромолекул. Рассмотрим раствор жестких стержней (рис. 1, *a*) или длинных цепей свободносочлененных стержней (рис. 1, *б*). Пусть и в том и в другом случае N есть полное число стержней, растворенных в объеме V , T – температура, а $f(\mathbf{n})$ – функция распределения стержней по ориентациям (ориентация стержня задается единичным вектором \mathbf{n}). Тогда, как показано в работах [10, 12], свободную энергию раствора в отсутствие внешнего поля можно записать в рамках приближения Онзагера в следующем виде:

$$F_0 = NT \left\{ \varepsilon \ln N/V + \int f(\mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega_{\mathbf{n}} + \right. \\ \left. + \frac{N}{2V} \int B(\gamma) f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'} \right\}, \quad (1)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла, а $B(\gamma)$ – второй вириальный коэффициент взаимодействия двух стержней, ориентации которых, задаваемые единичными векторами \mathbf{n} и \mathbf{n}' , составляют между собой угол γ . Для длинных тонких стержней ($l \gg d$) и в случае чисто стерического отталкивателяного их взаимодействия (что и будет предполагаться в дальнейшем; притягивающие взаимодействия стержней в этой работе мы будем считать пренебрежимо слабыми, т. е. предположим, что макромолекулы растворены в хорошем растворителе) имеем

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

Первый член в выражении (1) отвечает трансляционной энтропии взаимного поступательного движения стержней; в работе [12] показано, что для полугибкоцепных макромолекул этот член отсутствует, поэтому для случая жестких стержней $\varepsilon=1$, а для случая длинных цепей свободносочлененных стержней $\varepsilon=0$.

При наличии внешнего поля каждый стержень с ориентацией \mathbf{n} приобретает дополнительную потенциальную энергию $U(\mathbf{n})$, поэтому к свободной энергии добавляется новое слагаемое $F=F_0+F_u$, где

$$F_u = N \int U(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (3)$$

Как уже отмечалось, мы рассмотрим внешние поля двух наиболее важных типов: дипольное $U(\mathbf{n})=-uT \cos \theta$ и квадрупольное $U(\mathbf{n})=-(-\frac{3}{2})uT \cos^2 \theta$ (u – безразмерный параметр поля). В последнем случае значения $u > 0$ соответствуют ориентирующему полю, а $u < 0$ – «дезориентирующему».

Прежде чем переходить к исследованию жидкокристаллического упорядочения при наличии внешнего поля, напомним вкратце результаты, полученные в работах [10, 12] в отсутствие поля. Для нахождения равновесной свободной энергии и равновесной функции распределения $f(\mathbf{n})$ необходимо минимизировать функционал (1) по всем возможным функциям $f(\mathbf{n})$. Для этого в работах [10, 12] был использован приближенный вариационный метод. Пробная функция была выбрана в виде

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \text{ch}(\alpha \cos \theta), \quad (4)$$

где α – вариационный параметр, а const – нормировочная константа (условие нормировки $\int f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} = 1$). Пробная функция (4) была подстав-

лена в выражение (1), которое затем проминимизировали по α , были найдены возможные фазы и условие равновесия этих фаз.

Показано [10, 12], что как для модели рис. 1, а, так и для модели рис. 1, б ориентационное упорядочение 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 $x_0^{(i)} d/l < \vartheta < x_0^{(a)} d/l$ раствор расслаивается на изотропную и анизотропную фазы. Численные значения $x_0^{(i)}$ и $x_0^{(a)}$ следующие:

$$x_0^{(i)} = 3,34; \quad x_0^{(a)} = 4,49; \quad x_0^{(a)}/x_0^{(i)} - 1 = 0,34 \quad (5A)$$

$$x_0^{(i)} = 3,25; \quad x_0^{(a)} = 4,86; \quad x_0^{(a)}/x_0^{(i)} - 1 = 0,50 \quad (5B)$$

Здесь и в дальнейшем индекс A при нумерации равенства обозначает раствор жестких стержней ($\varepsilon=1$), а индекс B обозначает раствор длинных цепей свободносочлененных стержней ($\varepsilon=0$). 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

$$\eta = 0,84 \quad (6A)$$

$$\eta = 0,87 \quad (6B)$$

При анализе равенств (5) и (6) в работе [12] был сделан вывод о том, что шарнирное связывание стержней в длинные цепи приводит к небольшому расширению области расслоения на изотропную и анизотропную фазы и к небольшому увеличению параметра порядка, возникающего в точке перехода.

Жидкокристаллическое упорядочение при наличии внешнего поля дипольного типа. Если стержни находятся во внешнем поле с потенциальной энергией $U(\mathbf{n}) = -uT \cos \theta$, то направления \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ становятся неэквивалентными, так что пробная функция (4) перестает отражать симметрию задачи. Поэтому при минимизации свободной энергии раствора $F = F_0 + F_u$, задаваемой выражениями (1)–(3), в поле дипольного типа пробная функция была выбрана в виде

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \text{ch}(\alpha \cos \theta + s), \quad (7)$$

где s – второй вариационный параметр. Появление этого параметра связано с отмеченной неэквивалентностью направлений \mathbf{n} и $-\mathbf{n}$ для системы в дипольном поле, т. е. с появлением дополнительного параметра порядка $\eta' = \langle \cos \theta \rangle$ (в дополнение к обычному параметру порядка $\eta = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$).

Минимизация выражения $F = F_0 + F_u$ с помощью пробной функции (7), нахождение возможных фаз и характеристик переходов между этими фазами проводится в данном случае в полной аналогии с работами [10, 12]. Опуская соответствующие промежуточные выкладки¹, обратимся сразу к полученным результатам.

На рис. 2 изображены вычисленные диаграммы состояний полимерного раствора во внешнем поле дипольного типа в переменных $u-x$ ($x = \vartheta d/l$ – величина, пропорциональная объемной доле полимера в растворе) для случаев стержней (кривая A) и длинных цепей свободносочлененных стержней (кривая B). Кривые A и B ограничивают области расслоения раствора. Видно, что при наличии достаточно слабого внешнего поля при концентрировании раствора в системе по-прежнему происходит фазовый переход первого рода. Важно подчеркнуть, однако, что при $u \neq 0$ это есть переход между двумя анизотропными фазами с разной степенью анизотропии. С ростом величины внешнего поля и область фазового расслоения немногого смещается в сторону меньших концентраций и существенноужется. Наконец, при некотором критическом значении внешнего ориентирующего

¹ Эти выкладки достаточно громоздки, так что для обработки соответствующих выражений и получения конечных результатов использовали ЭВМ.

поля u_c взаимодействие между стержнями, ответственное за фазовый переход, эффективно подавляется (стержни оказываются «достаточно ориентированными» уже в разбавленном растворе за счет внешнего поля и им нет нужды дополнительного перестраиваться путем фазового перехода при концентрировании раствора), и область фазового расслоения исчезает. Параметры критической точки следующие:

$$u_c = 1,20; \quad x_c = 3,16; \quad \eta_c = 0,58; \quad \eta'_c = 0,64 \quad (8A)$$

$$u_c = 1,33; \quad x_c = 3,09; \quad \eta_c = 0,60; \quad \eta'_c = 0,68 \quad (8B)$$

(η_c и η'_c — параметры порядка в критической точке). Приведем также значение x_m , соответствующее минимальному x , при котором может на-

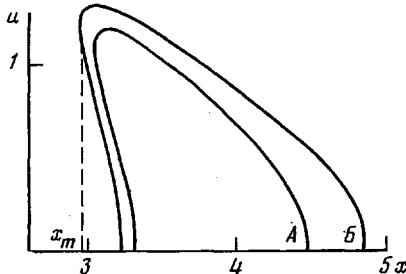


Рис. 2

Рис. 2. Диаграммы состояний для случая внешнего поля дипольного типа

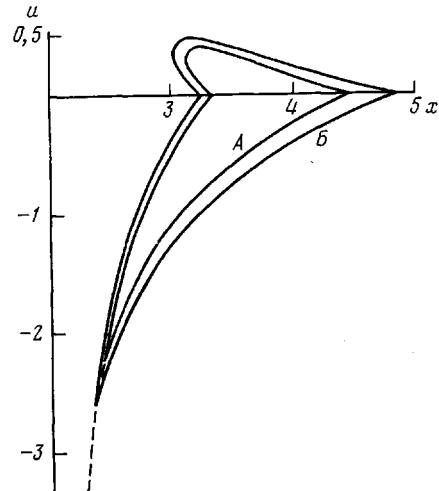


Рис. 3

чаться фазовое расслоение (значение x_m для кривой B отмечено на рис. 2)

$$x_m = 3,08; \quad (x_0^{(i)} - x_m) / (x_0^{(a)} - x_0^{(i)}) = 0,23; \quad (9A)$$

$$x_m = 2,98; \quad (x_0^{(i)} - x_m) / (x_0^{(a)} - x_0^{(i)}) = 0,17. \quad (9B)$$

Из равенств (9) и из рис. 2 видно, что фазовый переход может быть индуцирован полем лишь в очень узкой области концентраций.

Кривая A , ограничивающая область фазового расслоения в случае стержней, лежит целиком внутри соответствующей кривой B для цепей из свободно сочлененных стержней. Этот факт связан с тем, что свободная энергия для случая B отличается от свободной энергии для случая A отсутствием члена, описывающего трансляционную энтропию стержней, который всегда влияет в сторону дезориентации, т. е. препятствует упорядочению. Легко понять, что отсутствие фактора, препятствующего упорядочению, должно привести к тому, что фазовый переход осуществляется более резко, характеризуется большим скачком параметра порядка и более широкой областью фазового расслоения. Эти утверждения нетрудно доказать и вполне строгим образом.

Отметим, наконец, что в случае поля дипольного типа, отличающиеся по знаку, но равные по абсолютной величине значения u , физически эквивалентны, поэтому диаграмма состояний на рис. 2 не продолжена на область $u < 0$. Симметрией относительно замены $u \rightarrow -u$ связан и тот факт, что кривые, ограничивающие область расслоения, пересекают ось абсцисс под прямым углом.

Жидкокристаллическое упорядочение при наличии внешнего ориентирующего поля квадрупольного типа ($u > 0$). Внешнее ориентирующее поле квадрупольной симметрии $U(n) = -(3/2)u \cdot T \cos^2 \theta$ ($u > 0$) не приводит к неэквивалентности направлений n и $-n$, поэтому при минимизации свободной энергии $F = F_0 + F_u$ в данном случае можно использовать пробную

функцию (4). Как и в предыдущем разделе, приведем окончательные результаты, опуская промежуточные выкладки.

Диаграммы состояний для полимерного раствора во внешнем ориентирующем поле квадрупольного типа ($u>0$) в переменных $u-x$ приведены на рис. 3 (верхняя полуплоскость). Качественные особенности этих диаграмм совпадают с рассмотренными в предыдущем разделе, только кривые, ограничивающие область фазового расслоения, теперь пересекают ось абсцисс с конечными наклонами (это связано с неэквивалентностью полей u и $-u$). Параметры критической точки следующие:

$$u_c=0,40; \quad x_c=3,22; \quad \eta_c=0,61 \quad (10A)$$

$$u_c=0,49; \quad x_c=3,13; \quad \eta_c=0,63 \quad (10B)$$

Наименьшее значение x_m , при котором может происходить индуцированный полем фазовый переход, есть

$$x_m=3,14; \quad (x_0^{(t)} - x_m) / (x_0^{(a)} - x_0^{(t)}) = 0,17 \quad (11A)$$

$$x_m=3,03; \quad (x_0^{(t)} - x_m) / (x_0^{(a)} - x_0^{(t)}) = 0,14 \quad (11B)$$

Так же как и в предыдущем случае, область концентраций, в которой фазовый переход может быть индуцирован полем, чрезвычайно узка.

Жидкокристаллическое упорядочение при наличии внешнего «дезориентирующего» поля квадрупольного типа ($u<0$). Рассмотрим теперь полимерный раствор во внешнем поле $U(\mathbf{n})=-\left(\frac{1}{2}\right)u \cdot T \cos^2 \theta$ при $u<0$ (рис. 3, нижняя полуплоскость). Действие слабого поля такого типа на изотропную и анизотропную фазы приводит к различным эффектам. В изотропной фазе такое поле наводит анизотропию типа «легкая плоскость», а распределение стержней относительно оси ориентации остается симметричным. Для вычисления свободной энергии такой фазы вместо пробной функции (4), которая уже не отражает симметрию задачи, можно воспользоваться пробной функцией вида

$$f(\mathbf{n})=\text{const} \cdot \exp(-\beta \cos^2 \theta), \quad (12)$$

где β — вариационный параметр.

Что же касается анизотропной фазы, то в этом случае действие сколь угодно слабого квадрупольного поля с $u<0$ приведет к неустойчивости состояния с симметричным распределением стержней относительно оси ориентаций² [13]. В результате функция распределения $f(\mathbf{n})$ «ляжет на бок»: направление директора нематической фазы будет находиться в «легкой плоскости», т. е. будет перпендикулярным направлению поля.

Заметим в связи с этим, что полупрямая $u=0, x>x_0^{(a)}$ на диаграмме состояний (рис. 3) оказывается линией фазовых переходов первого рода, происходящих по полю. При переходе через эту полупрямую изменяется знак квадрупольного поля, что сопровождается существенной структурной перестройкой в системе с изменением симметрии и со значительным скачком параметра порядка η (рис. 4).

Очевидно, что при наличии квадрупольного поля с $u<0$ в достаточно разбавленном растворе функция распределения $f(\mathbf{n})$ всегда симметрична относительно оси анизотропии, а в достаточно концентрированном — всегда несимметрична. Поэтому переход между этими двумя состояниями раствора разной симметрии при его концентрировании будет при любом поле осуществляться как фазовый переход. Легко понять (хотя бы из соображений непрерывности), что в достаточно слабом поле ($|u| \ll 1$) этот переход будет фазовым переходом первого рода. Соответствующие кривые, ограничивающие область фазового расслоения (рис. 3, $u<0, |u| \ll 1$), можно найти, задавая состояние симметричной низкоконцентрированной фазы пробной функцией (12), а состояние несимметричной высококонцентрированной фазы — пробной функцией вида (4), полагая при этом, что угол θ в соотношении (4) отсчитывается от направления директора нематиче-

² Авторы благодарны М. И. Шлиомису, указавшему на это обстоятельство.

ской фазы, лежащего в «легкой плоскости». Из рис. 5 видно, что с ростом $|u|$ область фазового расслоения в рассматриваемом случае начинает заметно сужаться.

Оказывается, что это сужение приводит в конце концов к тому, что фазовый переход первого рода между высоко- и низкоконцентрированной фазами переходит в достаточно сильном поле в фазовый переход второго рода (рис. 3, штриховая кривая). Для того чтобы это показать, мы рассмотрели прежде всего раствор в предельно сильном квадрупольном поле $u \rightarrow -\infty$. В таком поле все стержни оказываются ориентированными в «легкой плоскости», так что задача сводится к двумерной (с точки зрения ориентационных степеней свободы). Производя для двумерной задачи вычисления, аналогичные классическим вычислениям Онзагера [10], можно

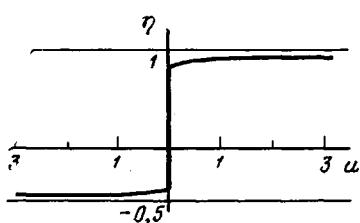


Рис. 4. Зависимость параметра порядка η от величины поля при $x=5$

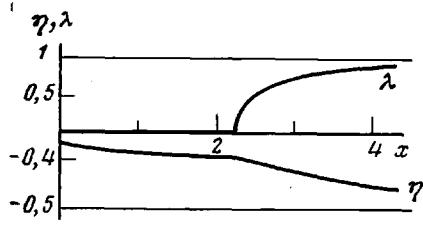


Рис. 5. Зависимость параметров порядка от концентрации в квадрупольном поле $u=4$

заключить, что в этом случае переход изотропная фаза — нематик в системе стержней действительно является фазовым переходом второго рода, происходящим при $x = 3\pi^2/16 \approx 1,85$ (см. также [14]). Отсюда и из соображений непрерывности следует, что рассматриваемый переход будет фазовым переходом второго рода не только в пределе $u \rightarrow -\infty$, но и просто в достаточно сильном квадрупольном поле с $|u| \gg 1$. В этом пределе переход был исследован с помощью пробной функции вида

$$f(n) = \text{const} \cdot \exp(-\beta \cos^2 \theta) \cdot (1 + 2s_1 \cos 2\varphi + 2s_2 \cos 4\varphi), \quad (13)$$

где β , s_1 , s_2 — вариационные параметры. Полученная кривая, определяющая зависимость концентрации, при которой происходит переход, от u , изображена на рис. 3 (штриховая кривая, $|u| \gg 1$). Изменение симметрии при рассматриваемом переходе второго рода можно охарактеризовать параметром порядка $\lambda = \langle \sin^2 \theta \cos 2\varphi \rangle$. В точках перехода параметр порядка λ имеет характерную корневую особенность, а параметр η , играющий в данном случае второстепенную роль, — излом (рис. 5).

Как всегда, линия фазовых переходов второго рода переходит в линию переходов первого рода в так называемой трикритической точке [15], лежащей в данном случае при $|u| \sim 1$. Оказывается, что рассмотрение области $|u| \sim 1$ для данной задачи можно провести с очень хорошей точностью ($\sim 5\%$), спивая асимптотики, полученные при $|u| \ll 1$ и $|u| \gg 1$. Полученная диаграмма состояний для квадрупольного поля с $u < 0$ изображена на рис. 3 (нижняя полуплоскость). Параметры трикритической точки имеют следующие значения:

$$u_t = -2,2; \quad x_t = 2,4; \quad \eta_t = -0,37; \quad (14A)$$

$$u_t = -2,7; \quad x_t = 2,3; \quad \eta_t = -0,39 \quad (14B)$$

(η_t — параметр порядка η в трикритической точке). Как в случае A, так и в случае B кривые фазового расслоения сходятся в трикритической точке под очень небольшим (порядка 1°) углом, образуя «ключ» на диаграмме состояний. Из рис. 3 видно также, что область, в которой фазовый переход первого рода может быть индуцирован квадрупольным полем с $u < 0$, примерно в 4 раза шире, чем соответствующая область для случая $u > 0$.

Итак, в настоящей работе мы рассмотрели влияние на жидкокристаллическое упорядочение внешних полей двух наиболее важных типов — дипольного и квадрупольного, причем ось симметрии поля совпадала или (в случае квадрупольного поля $\bar{u} < 0$) была перпендикулярна директору нематической мезофазы. Интересная ситуация другого рода может встретиться, например, в том случае, если направление дипольного момента стержня не совпадает с его геометрической осью. Тогда наличие «разбаланса» оси, вдоль которой стержень ориентируется полем, и оси, вдоль которой стержням наиболее выгодно ориентироваться из соображений упаковки, приводит к возможности осуществления новых нетривиальных фазовых переходов. Этот вопрос будет рассмотрен в отдельной статье.

Авторы благодарны И. М. Лифшицу, М. И. Шлиомису и Г. Марручи за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.
3. De Gennes P. G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
4. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
5. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
6. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 534.
7. Marrucci G., Ciferri A. Polymer Letters, 1977, v. 15, № 11, p. 643.
8. Marrucci G., Sarti G. C. In: Ultra-high modulus polymers/Eds Ciferri A., Ward I. M. Barking: Appl. Sci. Publishers Ltd, 1979.
9. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, № 1, p. 60.
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.
12. Хохлов А. Р. Phys. Letters, 1978, v. 68A, № 1, p. 135.
13. Шлиомис М. И., Райхер Ю. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1978, т. 74, № 5, с. 1760.
14. Kayser R. F., Jr., Raveche H. J. Phys. Rev., 1978, v. 17, № 6, p. 2067.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть I. 3-е издание доп. М.: Наука, 1976, с. 536.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.V.1981

LIQUID-CRYSTALLINE ORDERING IN SOLUTIONS OF RIGID MACROMOLECULES IN THE PRESENCE OF EXTERNAL FIELD

Semenov A. N., Khokhlov A. R.

Summary

The influence of external fields of dipole and quadrupole types on the liquid-crystalline ordering in solutions of extremely rigid macromolecules (rigid rods) and freely jointed semiflexible macromolecules (sequences of rigid rods hinged into long chains) is described. The corresponding constitution diagrams in coordinates: the field value — concentration are plotted. The rather strong orienting field of both types depresses effectively the liquid-crystalline phase transition, this results in the existence of critical point on the constitution diagrams. The imposition of rather strong «desorienting» field of the quadrupole type results in the transformation of the liquid-crystalline phase transition of the first order into second-order transition.