

5. Rhode M. B., Stein R. S. J. Polymer Sci. A-2, 1969, т. 7, № 9, p. 1539.
6. Takase A., Sakagami S., Nakamiso M. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1973, v. 22, № 1-2, p. 67.
7. Чистяков И. Г. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1966, с. 49.
8. Глазнов Е. К., Костюк Г. К., Мулина М. В., Костров Ю. Д., Мельник В. И. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, № 4, с. 698.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
6.I.1981

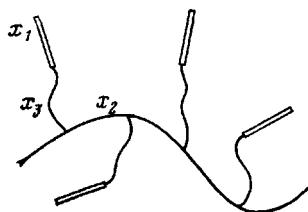
УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕКТИЧЕСКОЙ МЕЗОФАЗЫ В РАСПЛАВАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЖЕСТКИМИ ПРИВЕСКАМИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

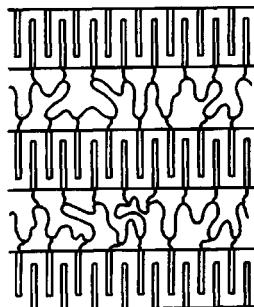
Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р.

Исследование термотропных полимерных жидкокристаллических систем в последнее время привлекает все большее внимание. Один из наиболее важных и интересных способов получения таких систем основан на введении мезогенных групп в боковые цепи гребнеобразных полимеров [1, 2]. Тогда в расплаве таких полимеров часто наблюдается формирование жидкокристаллической фазы, характер которой зависит от конкретного типа мезогенной группы.

В то же время теоретические оценки возможности образования жидкокристаллической фазы в полимерных расплавах весьма немногочисленны. Практически к настоящему времени подробно рассмотрен лишь случай расплава линейных полугибкоцепных макромолекул [3]. Цель данной работы — применение классического метода работы [3] к расплавам гребнеобразных полимеров с мезогенными группами в боковых цепях, имеющими вид жестких стержней.



Вообще говоря, в таких расплавах может образовываться как смектическая жидкокристаллическая фаза (со структурой, изображенной ниже),



так и нематическая.

В данной работе, однако, будут рассмотрены лишь условия образования смектической фазы, которые наиболее легко поддаются теоретическому расчету.

Для определения условий выгодности смектической фазы, по сравнению с полностью изотропной, необходимо найти разность свободных энергий этих фаз. Для этого, следуя работе [3], воспользуемся решеточной моделью. Будем считать, что жесткий боковой привесок соответствует x_1 шагам по решетке (эти шаги должны производиться в одном направлении, так как привесок абсолютно жесткий), участок основной цепи между двумя последовательными точками ветвления — x_2 шагам, участок боковой цепи от точки ветвления до точки соединения с жестким стержнем — x_3 шагам.

Расчет свободной энергии изотропной фазы в решеточной модели производится в данном случае полностью аналогично соответствующему расчету работы [3]. Что же касается смектической фазы, то предполагалось, что слои (толщины x_i), образуемые жесткими мезогенными привесками, полностью упорядочены, тогда как слои (толщины x_2+x_3), образуемые гибкими цепями, полностью лабильны (жидкоподобны) с учетом, однако, тех ограничений, которые накладывает существование соседних упорядоченных слоев. Кроме того, чтобы учесть не только энтропийные, но и энергетические эффекты, мы предположили, что образование смектической фазы сопровождается энергетическим выигрышем ϵ в расчете на каждую ячейку решетки, принадлежащую упорядоченным слоям. С учетом всех этих предположений свободная энергия смектической фазы также без труда вычисляется по методу работы [3]. Результат для разности свободных энергий смектической и изотропной фаз $\Delta f = f_{\text{см}} - f_{\text{и}}$ в расчете на ячейку решетки имеет вид

$$\frac{\Delta f}{kT} = \frac{1}{x_1 + x_2 + x_3} \left[-\frac{\epsilon}{kT} x_1 - x_1 + \ln \frac{1}{P(x_2, x_3)} + \ln(z-1) \right], \quad (1)$$

где T — температура, k — константа Больцмана, z — координационное число решетки, а $P(x_2, x_3)$ — вероятность того, что случайное блуждание по решетке с началом на границе жидкокапельного слоя через x_2+2x_3 шагов опять придет на эту же или противоположную границу этого слоя, ни разу не выйдя за его пределы, при условии, что начальный участок этого блуждания (x_3 шагов) гарантированно лежит к пределах жидкокапельного слоя. В формуле (1) первое слагаемое описывает энергетический выигрыш от образования смектической фазы, второе слагаемое — энтропийный выигрыш за счет сегрегации жестких и гибких участков в смектической фазе (происхождение этого слагаемого связано с известной [4] тенденцией полимерных расплавов выталкивать из себя инородные частицы, которыми в данном случае оказываются мезогенные стержни). Третье слагаемое есть энтропийный проигрыш от того обстоятельства, что гибкие компоненты макромолекулы в смектической фазе оказываются заключенными в слои и «привязанными» к границам этих слоев, четвертое слагаемое описывает энтропийный проигрыш, связанный с потерей стержнями в смектической фазе вращательных степеней свободы. При выводе формулы (1) предполагали, что степень полимеризации гребнеобразных макромолекул достаточно велика, поэтому члены, соответствующие концевым эффектам, не учитывали.

Фазовый переход между изотропной и смектической фазами происходит при $\Delta f = 0$. Из соотношения (1) получаем соответствующее условие фазового равновесия в виде

$$x_1 = \frac{1}{1 + \epsilon/kT} \ln \frac{z-1}{P(x_2, x_3)} \quad (2)$$

При значениях x_1 , больших величины, определенной формулой (2), термодинамически равновесной является смектическая фаза, в противном случае — изотропная фаза.

Для анализа соотношения (2) необходимо вычислить вероятность $P(x_2, x_3)$. Для конкретного расчета этой вероятности была выбрана тетраэдрическая решетка (координационное число $z=4$), которая наиболее естественна в случае углеродного остова полимерной цепи. Известно, что для полимерной цепи, моделируемой на тетраэдрической решетке, каждое звено может находиться в трех конформациях, из которых две соответствуют гош-конформациям, а одна — транс-конформации. Меняя относительную вероятность осуществления транс- и гош-конформаций, можно менять жесткость полимерной цепи. В данной работе мы рассмотрели две возможные жесткости: вероятности осуществления всех трех конформаций одинаковы и равны $\frac{1}{3}$ (такие цепи мы будем называть гибкими); вероятность транс-конформации равна $\frac{2}{3}$, вероятности гош-конформаций равны $\frac{1}{6}$ (такие цепи будем называть полугибкими).

Поскольку задача о вычислении $P(x_2, x_3)$ есть задача о вычислении некоторой характеристики «случайного» блуждания (без всякого запрета на самопересечения), ее можно решить аналитически и выписать соответствующую формулу для каждого конкретного блуждания в явном виде. Эта формула получается довольно громоздкой (вероятность P имеет сложный физический смысл — см. выше) и здесь не приводится; конкретные вычисления по этой формуле производили на ЭВМ.

Диаграммы состояний для перехода изотропная фаза — смектик в случае $\epsilon = 0$ и $x_1 = 3$ (1), 4 (1', 2, 3) и 5 (1'', 2', 3'). 1, 1', 1'' — x_2 и x_3 — гибкие цепи; 2 и 2' — x_2 — гибкая и x_3 — полугибкая цепи; 3 и 3' — x_2 — полугибкая и x_3 — гибкая цепи

дого конкретного блуждания в явном виде. Эта формула получается довольно громоздкой (вероятность P имеет сложный физический смысл — см. выше) и здесь не приводится; конкретные вычисления по этой формуле производили на ЭВМ.

Получающиеся в результате вычислений диаграммы состояний для рассматриваемого жидкокристаллического перехода (задаваемые соотношением (2)) представлены на рисунке (для случая $\epsilon = 0$). В качестве независимых переменных диаграммы состояний выбраны длины цепочек x_2 и x_3 . Кривые фазового равновесия приведены для трех различных значений x_1 ; область ближе к началу координат отвечает смектической мезофазе. Согласно формуле (2), более общий случай $\epsilon \neq 0$ получается из случая, изображенного на рисунке, если в качестве x_1 взять $(x_1)_{\text{ср}} = (1 + \epsilon/kT)x_1$, т. е. с точки зрения диаграммы состояний рост энергетического выигрыша в смектической фазе эквивалентен просто увеличению параметра асимметрии жесткого стержня x_1 .

Из рисунка видно прежде всего, что в рамках сделанных предположений существование смектической фазы при $x_1 = 2$, $\epsilon = 0$ невозможно. С ростом x_1 , как и следовало ожидать, область существования смектической мезофазы резко расширяется. Интересна зависимость диаграмм состояний от степени жесткости полимерных цепей x_2 и x_3 . Вообще говоря, чем жестче длинная цепь, тем при прочих равных условиях труднее заключать ее в слой между двумя упорядоченными слоями [4], поэтому для длинных цепей x_2 и x_3 увеличение их степени жесткости должно вести к уменьшению области существования смектической фазы. Из рисунка видно, что это не всегда так: при $x_1 = 4$ наблюдается обратная зависимость, при $x_1 = 5$

увеличение жесткости цепи x_2 способствует жидкокристаллическому упорядочению, а увеличение жесткости цепи x_3 препятствует ему. Анализ показывает, что такое поведение обусловлено относительно малым числом звеньев в цепях x_2 и x_3 при значениях, соответствующих фазовому переходу. При увеличении x_4 переход начинает происходить при все больших x_2 и x_3 и увеличение жесткости любой из цепей (x_2 и x_3) начинает влиять в сторону уменьшения выгодности смектической фазы. Итак, при малых x_2 и x_3 ($x_2 \leq 20$, $x_3 \leq 10$) увеличение жесткости гибких компонент макромолекулы способствует образованию смектического жидкого кристалла, а при больших x_2 и x_3 препятствует этому.

В данной работе мы рассмотрели лишь термодинамические условия образования равновесной смектической мезофазы в расплавах гребнеобразных полимеров с жесткими привесками в боковых цепях. В то же время такие расплавы характеризуются аномально большими временами релаксации [5], тенденцией к стеклованию и т. д. Это означает, что для анализа возможности образования различных мезофаз необходимо привлекать также кинетические соображения. В полной теории (с учетом как равновесных, так и кинетических факторов), разумеется, некоторые выводы данной работы должны измениться. Однако в любом случае построение термодинамической теории должно быть первым шагом к разработке более точных теоретических предсказаний возможности образования жидкокристаллической фазы в полимерных расплавах.

Авторы благодарны В. П. Шибаеву за постановку проблемы и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 923.
2. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid-Crystalline Media/Ed. Blumstein A. N. Y.: Acad. Press, 1978.
3. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, № 1, p. 60.
4. De Gennes P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
5. De Gennes P. G. J. Physique, 1975, v. 36, № 12, p. 1199.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19.I.1981

УДК 541(127+64)

О ПРИЧИНАХ ЭФФЕКТА «КИНЕТИЧЕСКОГО ТОРМОЖЕНИЯ» В РЕАКЦИЯХ ФОСФИТОВ С ГИДРОПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППАМИ ТВЕРДОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Курбатов В. А., Баландина Н. А., Победимский Д. Г.

Явление «кинетического торможения» известно для ряда реакций, протекающих в полимерной матрице [1–4].

Ранее нами были изучены реакции гидроперекиси полиэтилена (ГППЭ) с органическими фосфитами [5, 6]. Как и в случае реакции ГППЭ с феноксильными радикалами [7], кинетика расхода ГППЭ характеризуется наличием «быстрого» и «медленного» участков¹. Происхождение же эффекта кинетической остановки и его границы рассмотрены недостаточно.

¹ Указанное явление носит также название «кинетической остановки».