

ЛИТЕРАТУРА

- Чистов С. Ф., Скороходов И. И., Шуралева З. В. Рукопись деп. в ОНИИТЭхим, Черкассы, Деп. № 909-76.— Опубл. в РЖХим., № 24 Б 744.
- Hansen C. M. J. Paint Technol., 1967, v. 39, № 505, 104.

Поступила в редакцию
13.IV.1981

УДК 541.64:532.77

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО РАСТВОРА ПОЛУГИБКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ВО ВНЕШНEM ОРИЕНТИРУЮЩЕМ ПОЛЕ

Семенов А. Н., Хохлов А. Р.

Исследованию жидкокристаллического упорядочения в растворах жесткоцепных полимеров уделяется в последнее время большое внимание [1—3], в частности, в недавних работах [4—6] была предложена теория жидкокристаллического перехода в растворах полугибкоцепных макромолекул (т. е. макромолекул, у которых персистентная длина цепи l много больше ее характерного диаметра d , но много меньше полной длины цепи L). Было показано, что свойства этого перехода в хорошем растворителе не являются универсальными для всех типов полугибкоцепных мак-

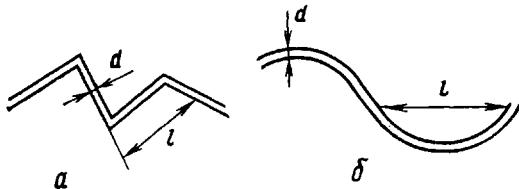


Рис. 1. Схематическое изображение свободносочлененной полугибкой (а) и персистентной полугибкой цепи (б)

ромолекул, а существенно различаются в зависимости от характера расположения гибкости вдоль контура цепи. Подробно были рассмотрены две наиболее часто используемые модели полугибкоцепной макромолекулы: свободносочлененная цепь жестких цилиндрических стержней длины $l = 2\ell$ и диаметра d , $l \gg d$ (рис. 1, а) и персистентная цепь, представляющая собой однородный по длине цилиндрический «шланг» диаметра d и персистентной длины l (эффективный сегмент $l = 2\ell$, $l \gg d$) (рис. 1, б). В первом случае вся гибкость цепи сосредоточена в точках сочленения стержней, а во втором — равномерно распределена вдоль контура цепи. Оказалось [6], что в случае персистентной модели жидкокристаллическое упорядочение происходит при существенно больших концентрациях полимера в растворе и сопровождается установлением значительно меньшего параметра порядка в возникающей жидкокристаллической фазе, чем для свободносочлененной модели с той же персистентной длиной цепи.

Указанные различия свойств жидкокристаллического перехода, хотя и весьма значительные, являются все же чисто количественными в том смысле, что функциональные зависимости от параметров системы (таких, как l и d) одинаковы для обеих моделей, различны лишь численные коэффициенты в этих зависимостях. Для надежного экспериментального

дискриминирования случаев с сосредоточенным и равномерно распределенным механизмами гибкости цепи желательно найти такую характеристику жидкокристаллической фазы, функциональные зависимости которой от параметров системы для двух описанных выше моделей были бы качественно различными.

В данной работе мы покажем, что в качестве такой характеристики можно взять восприимчивость χ_0 жидкокристаллического раствора в *нулевом* внешнем ориентирующем поле дипольного типа (т. е. в поле, в котором потенциальная энергия прямолинейного стержня, направленного под углом θ к оси ориентации, пропорциональна $-\cos \theta$). Таким полем может быть, в частности, внешнее электрическое или магнитное поле в том случае, когда звенья полимерной цепи обладают направленным вдоль цепи постоянным электрическим или магнитным дипольным моментом. Оказывается, что для свободносочлененной модели величина χ_0 лишь очень незначительно зависит от концентрации, тогда как в случае перспективной модели концентрационная зависимость χ_0 в анизотропной фазе очень резкая (экспоненциальная). Поэтому измерения восприимчивости во внешнем ориентирующем поле дипольного типа, которые легко реализуются экспериментально, должны быть весьма удобны для исследования механизма гибкости жесткоцепных полимеров.

Восприимчивость для свободносочлененной модели. Рассмотрим сначала раствор макромолекул, каждая из которых представляет собой свободносочлененную цепь N жестких цилиндрических стержней (рис. 1, a). Пусть T — температура, c — средняя концентрация стержней, а $\vartheta = \pi d^2 l c / 4$ — объемная доля, занимаемая макромолекулами в растворе. Введем также определяемую обычным образом [3] функцию распределения стержней по ориентациям $f(\mathbf{n})$. Тогда, как показано в работе [4], в отсутствие внешнего поля свободную энергию раствора можно записать в виде суммы двух членов $F = F_1 + F_2$

$$F_1 = NT \int f(\mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (1)$$

(вклад в свободную энергию за счет энтропии ориентационного упорядочения)

$$F_2 = \frac{1}{2} NT c \int f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') B(\gamma) d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'} \quad (2)$$

(свободная энергия взаимодействия стержней во втором вириальном приближении). В выражении (2) $B(\gamma)$ — второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, ориентации которых (задаваемые единичными векторами \mathbf{n} и \mathbf{n}') составляют между собой угол γ . В работах [3, 4, 7] показано, что в пределе длинных тонких стержней $l \gg d$ второе вириальное приближение является точным для исследования как жидкокристаллического перехода, так и возникающей жидкокристаллической фазы до тех пор, пока $\vartheta \ll 1$.

При наличии внешнего ориентирующего поля дипольного типа каждый стержень приобретает дополнительную потенциальную энергию $w(\mathbf{n}) = -uT \cos \theta$, где θ — угол между \mathbf{n} и осью анизотропии, а u — безразмерный параметр поля. Поэтому к свободной энергии добавляется третье слагаемое

$$F = F_1 + F_2 + F_3$$

$$F_3 = -NT \int u \cos \theta f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (3)$$

Введем параметр порядка для данного внешнего поля в виде $Q = \langle \cos \theta \rangle$ (усреднение ведется с помощью равновесной функции $f(\mathbf{n})$). Ясно, что при $u \neq 0$ $Q \neq 0$. Восприимчивость относительно внешнего поля определяется как $\chi = \partial Q / \partial u$. Наша задача — определение концентрационной зависимости величины восприимчивости в нулевом поле $\chi_0 = -\partial Q / \partial u|_{u=0}$.

Выражения (1)–(3) задают свободную энергию раствора полугибкоцепных свободносочлененных макромолекул как функционал от $f(\mathbf{n})$. Для нахождения равновесной свободной энергии необходимо провести ее

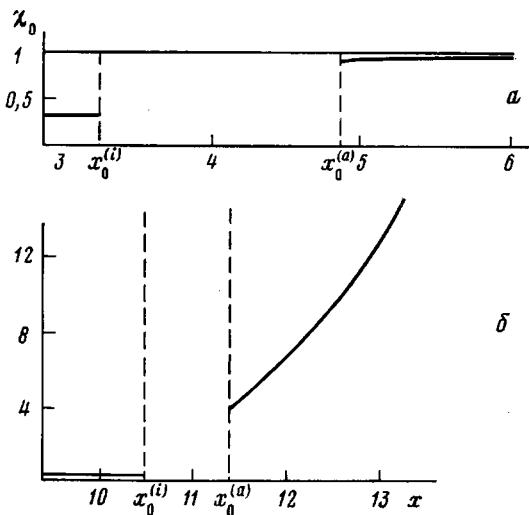


Рис. 2. Зависимости $\chi_0(x)$ для свободносочлененной (а) и для персистентной (б) моделей

минимизацию по всем возможным распределениям $f(\mathbf{n})$. С этой целью выберем пробную функцию в виде [3–6]

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

где α и s — вариационные параметры, а const — нормировочная константа. Подставив функцию (4) в выражения (1)–(3) и проминимизировав $F = F_1 + F_2 + F_3$ по α и s , найдем равновесное значение $f(\mathbf{n})$, величины Q и χ_0 (ср. работы [3–6]).

Значения χ_0 в зависимости от величины $x = \theta l/d$, пропорциональной объемной доле полимера в растворе φ , приведены на рис. 2, а. Область фазового расслоения ограничена значениями $x_0^{(i)} = 3,25$ и $x_0^{(a)} = 4,86$ [4], при $x < x_0^{(i)}$ раствор изотропен, а при $x > x_0^{(a)}$ — анизотропен. Видно, что при возникновении жидкокристаллической фазы восприимчивость в нулевом поле χ_0 совершает скачок от постоянного значения $1/3$, характерного для изотропной фазы, до значения, близкого к единице. Однако при дальнейшем увеличении концентрации в анизотропной фазе величина χ_0 меняется очень незначительно, стремясь к единице в пределе $x \gg 1$.

Восприимчивость для персистентной модели. Рассмотрим теперь раствор персистентных макромолекул длины L (рис. 1, б). Обозначим через $N = L/l$ число эффективных сегментов в каждой макромолекуле, а через c среднюю концентрацию эффективных сегментов в растворе. Пусть далее величины T и φ имеют тот же смысл, что и в предыдущем разделе, а $f(\mathbf{n})$ есть функция распределения по ориентациям единичных векторов тангенциальных к цепи. Тогда, как показано в работе [6], свободную энергию раствора в отсутствие внешнего поля также можно представить в виде суммы свободной энергии F_1 за счет энтропии ориентационного упорядо-

чения и свободной энергии F_2 взаимодействия цепей во втором вириальном приближении, причем

$$F_1 = NT \int \frac{[\nabla f(\mathbf{n})]^2}{4f(\mathbf{n})} d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad (5)$$

а для F_2 остается справедливым выражение (2), если только под $B(\gamma)$ понимать второй вириальный коэффициент взаимодействия прямолинейных сегментов длины l . Член, характеризующий потенциальную энергию персистентной цепи во внешнем поле, по-прежнему может быть записан в виде уравнения (3), где параметр μ имеет смысл потенциальной энергии (в расчете на температуру), которую имеет эффективный сегмент, полностью вытянутый вдоль оси ориентации.

Минимизируя $F=F_1+F_2+F_3$ — сумму выражений (2), (3) и (5) с использованием пробной функции (4), находим величины $Q=\langle \cos \theta \rangle$ и $\chi_0=-\partial Q/\partial \mu|_{\mu=0}$. График зависимости $\chi_0(x)$ для персистентной модели приведен на рис. 2, б; область фазового расслоения в данном случае ограничена значениями $x_0^{(i)}=10,48$ и $x_0^{(a)}=11,39$ [6]. Видно прежде всего, что скачок восприимчивости χ_0 при переходе в данном случае еще более резкий, чем для свободносочлененной модели: он происходит от значения $\chi_0=-1/3$, отвечающего изотропному раствору, сразу до значения $\chi \sim 4$. Очень существенно то, что и после перехода при увеличении концентрации полимера в анизотропной фазе величина χ_0 сильно возрастает. Такое поведение χ_0 качественно отличается от того, что должно наблюдаться для свободносочлененного механизма гибкости (рис. 2, а). Можно получить, что при $x \gg 1$ возрастание χ_0 должно быть экспоненциальным: $\chi_0(x) \sim \exp(1,72x^{1/3})$ (при значениях x , изображенных на рис. 2, б, эта асимптотика еще не достигается).

Физический смысл найденного различия в поведении восприимчивости в нулевом поле для свободносочлененной и персистентной моделей следующий: для обеих моделей функция $f(\mathbf{n})$ в анизотропной фазе имеет «двугорбый» вид с максимумами вдоль оси анизотропии (т. е. при $\theta=0$ и $\theta=\pi$), причем с ростом степени упорядоченности «высота» этих максимумов увеличивается, а «ширина» уменьшается. В силу сосредоточенного механизма гибкости в свободносочлененной цепи в отсутствие поля каждый сегмент с вероятностью порядка единицы может принадлежать тому или иному максимуму вне зависимости от ориентации ближайших по цепи соседей. Это означает, что при наложении внешнего поля каждый сегмент ориентируется независимо, т. е. величина χ_0 не может превышать единицы. Для персистентной цепи с континуальным механизмом гибкости ситуация иная: в отсутствие внешнего поля с ростом степени упорядоченности в анизотропной фазе (т. е. с ростом концентрации) «переброс» ориентации цепи из одного максимума в другой требует все больших затрат свободной энергии, т. е. средняя длина цепи между двумя такими «перебросами» увеличивается. С другой стороны, легко понять, что при большой степени упорядоченности величина восприимчивости χ_0 пропорциональна именно этой средней длине, что и является причиной экспоненциального роста функции $\chi_0(x)$.

Исходя из этих соображений оценим, до каких пределов может возрастать величина χ_0 . С ростом концентрации степень упорядоченности в анизотропной фазе может возрасти настолько, что средняя длина цепи между двумя «перебросами» сравняется с полной длиной цепи. При этом вся цепь будет вести себя примерно как единый сегмент длины $L=Nl$, так что $\chi_0 \approx N$. Ясно, что при достижении значения $\chi_0=N$ дальнейший рост функции $\chi_0(x)$ прекратится, т. е. зависимость $\chi_0(x)$ выйдет на насыщение.

В заключение отметим, что асимптотическую зависимость $\chi_0(x)$ при $x \gg 1$ для персистентной модели можно определить и точной минимизацией свободной энергии без использования пробной функции (4). Такая мини-

мизация подтверждает факт экспоненциального возрастания функции $\chi_0(x)$ в анизотропной фазе, хотя показатель экспоненты, естественно, отличается от того, который получается при использовании приближенной пробной функции. Точная минимизация F требует использования специального математического аппарата, и этот вопрос будет изложен в отдельной публикации.

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. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
4. Khokhlov A. R. Phys. Letters A, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
5. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 201.
6. Хохлов А. Р., Семенов А. Н. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
7. Straley J. P. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1973, v. 22, № 3/4, p. 333.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.IV.1981

УДК 541.64:547.315.2:546.77

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕНТАХЛОРИДА МОЛИБДЕНА

Коханенко Л. А., Тер-Минасян Р. И., Фролов В. М.

В последние годы значительно возрос интерес к проблеме получения 1,2-полибутадиена. Целесообразность практического использования этого полимера обусловлена комплексом свойств, среди которых высокие технологические характеристики, стойкость к органическим растворителям, хорошие адгезионные свойства, малая проницаемость по отношению к некоторым газам, способность к гашению вибраций вследствие низкой эластичности по отскоку. Наличие боковой двойной связи в каждом мономерном звене 1,2-полибутадиена открывает широкие возможности для химического модифицирования этого материала, в частности для прививки его к другим полимерам.

Известно, что системы на основе хлоридов молибдена в сочетании с алюминийорганическими соединениями приводят к образованию катализаторов полимеризации бутадиена, стереоспецифичных в формировании 1,2-звеньев полибутадиеновой цепи [1]. Однако указанные системы недостаточно эффективны, что в значительной степени связано с гетерогенностью этих катализаторов.

Нами показано, что с помощью добавок индивидуальных органических сульфидов или смеси сульфоксидов нефтяного происхождения (СНП) к циглеровским системам на основе пентахлорида молибдена активность последних может быть значительно повышена. Полученные системы визуально гомогенны.

В табл. 1 представлены данные, характеризующие процесс полимеризации бутадиена под влиянием систем пентахлорид молибдена — модифицирующая добавка — алюминийорганическое соединение. Из таблицы следует, что наиболее эффективной модифицирующей добавкой полимеризации являются СНП, в присутствии которых образуется высо-