

УДК 541.64:539.2

**ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ
С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ ВДОЛЬ ЦЕПИ ЖЕСТКИМИ
И ГИБКИМИ УЧАСТКАМИ**

Бирштейн Т. М., Колегов Б. И.

Развита теория атермических растворов полимеров, цепи которых содержат регулярно чередующиеся жесткие мезогенные группы и гибкие участки. Статистическим методом, базирующимся на решеточной модели, исследована диаграмма состояния раствора таких полимеров в предположении, что гибкие фрагменты макромолекул не затрагиваются при ориентации жестких участков. Проанализирована возможность дополнительного внутримолекулярного упорядочения в анизотропной фазе.

В последнее время большое внимание уделяют полимером, способным к образованию жидкокристаллической фазы, благодаря наличию мезогенных групп в основной цепи [1, 2]. Синтез и экспериментальное изучение новых систем стимулирует постановку теоретических исследований жидкокристаллических полимеров такого класса.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу структуры жидкокристаллического состояния в атермических растворах полимеров, линейные цепи которых содержат регулярно чередующиеся жесткие мезогенные группы *R* и гибкие участки *F*. К числу таких цепей относятся, например, поли-алкилен-терефталоил-*n*-оксибензоаты, полиалкилен-*n*-бензамиды.

В первой части работы статистическим методом, базирующимся на решеточной модели, исследована диаграмма состояния раствора *RF*-цепей. Во втором разделе рассмотрена возможность внутримолекулярного самоупорядочения *RF*-полимеров с ограниченной свободой вращения отдельных групп.

Решеточная модель. Равновесие фаз изотропного и анизотропного состояний. Рассмотрим атермический раствор *RF*-полимеров, модель которых представлена на рис. 1. Полагаем, что *R*- и *F*-участки свободно сочленены; *p* — длина (осевое отношение) *R*-фрагмента и *q* — число свободносочлененных сегментов в *F*-участке (длина и толщина каждого сегмента равны единице). При большой длине *p* и достаточной концентрации жестких участков в растворе можно ожидать возникновения упорядоченного состояния.

Исследуем условия перехода в упорядоченную анизотропную фазу в предположении, что гибкие *F*-фрагменты макромолекул не затрагиваются при ориентации жестких *R*-участков и сохраняют гибкость, характерную для отдельных цепей в разбавленных растворах. Этот вопрос также рассмотрен в работах [3, 4]. На основе модели и схемы работ [5, 6] статистическая сумма раствора *RF*-цепей представляется в виде (ср. с работой [4])

$$Z = \frac{[n_1 + n_2 m(y+q)]! y^{2mn_2} (z')^{mn_2q}}{n_1! n_2! n_0^{m(y+q)-1}}, \quad (1)$$

где *n₀*, *n₁* и *n₂* — полное число молекул, число молекул растворителя и полимера; *m* — число последовательностей *RF*-участков (мономерных звеньев) в макромолекуле; *p* — длина *R*-участка (в единицах решетки); *q* — число сегментов в *F*-участке; *z' = z - 1* — число состояний сегмента;

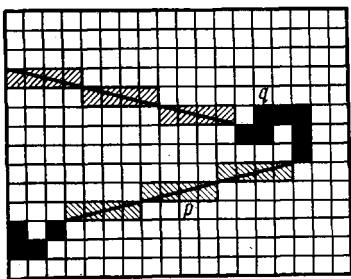


Рис. 1

Рис. 1. Решеточная модель RF-полимера

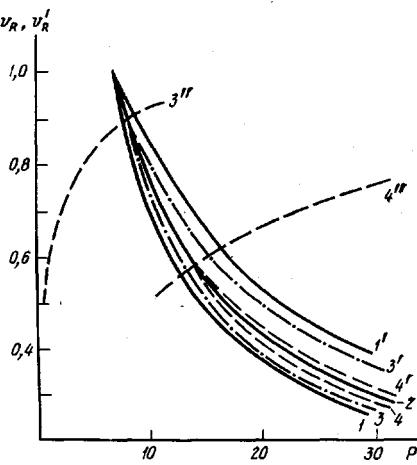


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость объемной доли полимера в изотропной и анизотропной (кривые со штрихом) фазах от жесткости: 1, 1' – макромолекулы, состоящие из свободно сочлененных стержней; 2 – случай RF-полимера в отсутствие растворителя ($v_2=1$); 3, 3' и 4, 4' – RF-полимеры с $q=1$ и 10 соответственно; 3'' и 4'' – зависимости $v_R=p/(p+q)$ от p

z – координационное число решетки

$$y = p |\sin \vartheta| \quad (2)$$

Здесь ϑ – угол ориентации R -сегментов относительно общего директора ($y=1$ при полной ориентации сегментов и $y/p=|\sin \vartheta|=\pi/4$ для изотропного раствора). Напомним, что для устранения нереалистической дискретности ориентаций в решетке в работах [5–7] предполагается, что стержнеобразная молекула может представляться наклонной лестницей из некоторого числа $y \leq p$ ступеней, параллельных директору.

Для простоты уравнение (1) построено на основании схемы ранней работы Флори [5], введенные позднее уточнения [7] приводят лишь к незначительным численным изменениям.

Для свободной энергии раствора из уравнения (1) имеем

$$\Delta F/n_0 kT = v_1 \ln v_1 + \frac{v_R}{mp} \ln \frac{v_R}{mpe} - \left[1 - v_R' \left(1 - \frac{y}{p} \right) \right] \cdot \\ \cdot \ln \left[1 - v_R \left(1 - \frac{y}{p} \right) \right] + \frac{v_R}{p} (y - \ln y^2) - v_F \ln \frac{z'}{e}, \quad (3)$$

где v_1 , v_R и v_F – объемные доли низкомолекулярного растворителя, R и F компонентов полимера соответственно; $v_R + v_F = v_2 = 1 - v_1$ – объемная доля полимера и $v_R/v_F = p/q$.

Минимизируя ΔF по y , получаем уравнение, связывающее равновесную степень дезориентации для R -фрагментов в анизотропной фазе с их объемной концентрацией и длиной,

$$v_R \left(1 - \frac{y}{p} \right) = 1 - \exp \left(- \frac{2}{y} \right) \quad (4)$$

Видно, что ориентация жестких фрагментов в анизотропной фазе зависит только от их длины p и объемной концентрации v_R в растворе и не зависит от параметров m , q , v_1 , v_F , т. е. от наличия или отсутствия трансляционной связи между R -фрагментами, а также от состава остальной части раствора, не затрагиваемой ориентацией.

Условия равновесия между анизотропной и изотропной $\left(y = \frac{\pi}{4} p \approx p \right)$

фазами находим, приравнивая химические потенциалы (производные от ΔF по n_1 или n_2) молекул растворителя (уравнение (5)) и макромолекул (уравнение (6)) в сосуществующих фазах. Полученные уравнения имеют вид

$$\ln(1-v_2') + v_R' \frac{m(y+q)-1}{mp} + \frac{2}{y} = \ln(1-v_2) + v_R \frac{m(p+q)-1}{mp} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln v_2' + v_R'(p+q) \left[\frac{(y+q)m-1}{p} \right] + 2m(1-\ln y) + \frac{2qm}{y} = \\ = \ln v_2 + v_R \cdot \frac{p+q}{p} [(p+q)m-1] - 2m \ln p, \end{aligned} \quad (6)$$

где штрихом отмечены объемные концентрации в анизотропной фазе. Результаты численного решения этой системы уравнений для нескольких случаев представлены на рис. 2.

Кривые 1 и 1' (рис. 2) соответствуют рассмотренному в работе [6] случаю длинных макромолекул из свободносочлененных стержней длиной p в растворе ($m=\infty$, $q=0$ и $v_2=v_R$). При $p \gg 1$ имеем приближенно [6] $v_2 = v_R = 7,8/p$; $v_2' = v_R' \approx 14,5/p$ и $|\sin \theta| = 0,2$, где последнее значение относится к анизотропному раствору концентрации v_2' , находящемуся в равновесии с изотропным.

Кривая 2 (рис. 2) отвечает случаю RF -полимера в отсутствие растворителя ($v_2=1$) (ср. с работой [4]). Составы изотропной и анизотропной фаз определяются в этом случае составом самого полимера и с необходимостью совпадают, так что кривые $v_R(p)$ и $v_R'(p)$ сливаются, и единая кривая лежит внутри интервала, ограниченного кривыми 1 и 1'. При отсутствии растворителя $v_R=p/(p+q)$, так что кривая 2 (рис. 2) позволяет получить связь между значениями p и q , отвечающими условию перехода полимера в анизотропное состояние. При $p \gg 1$ получаем приближенно

$$q \approx 0,1p^2 \left(1 - \frac{7,6}{p} \right) \quad (7)$$

Кривые 1, 1' и 2 (рис. 2) характеризуют объемные концентрации стержней в изотропном (кривые 1 и 2) и анизотропном (кривые 1' и 2) растворах в двух предельных случаях: полной независимости свободносочлененных стержней и гибкой компоненты, когда эта компонента — низкомолекулярный растворитель (кривые 1 и 1'), и их связанности в общую цепь (кривая 2). Видно, что сочленение гибких и жестких участков расширяет устойчивость изотропной фазы: при данном p критическая концентрация стержней в изотропной фазе больше для RF -молекул, чем для свободносочлененных стержней в растворителе. В то же время из-за невозможности отрыва фрагментов R и F друг от друга гибкие участки оказываются вовлечеными в анизотропную фазу так, что концентрация стержней в ней оказывается меньше, чем по кривой 1'.

Кривые 3, 3' и 4, 4' (рис. 2) представляют собой промежуточные случаи растворов RF -полимера ($m \gg 1$) в низкомолекулярном растворителе. Кривые 3 и 3' показывают концентрации стержней в изотропной и анизотропной фазах для RF -молекулы с $q=1$; кривые 4, 4' — то же при $q=-10$. Сравнение этих кривых с кривыми 1 и 1' показывает, что включение гибкого компонента в состав полимерной цепи сужает двухфазную область концентраций. Значения v_R и v_R' становятся равными, когда концентрация R -компонент в обеих фазах соответствует отсутствию растворителя. Это максимальное значение $v_R=v_R'$ для RF -полимеров заданной структуры (в нашем случае заданное q) получается как пересечение кривой 2 (рис. 2) с кривой $v_R=p/(p+q)$, отвечающей объемному содержанию R -компонента в полимере (рис. 2, кривые 3'' и 4''). По мере роста значений p (при данных значениях q) и уменьшения концентраций v_R и v_R' содержание гибкого компонента в составе цепи становится малым по сравнению с содержанием растворителя, и кривые v_R и v_R' , раздвигаясь, сближаются с кривыми 1 и 1' соответственно (рис. 2).

При уменьшении «степени полимеризации» m ширина двухфазной области несколько уменьшается. Наибольший эффект наблюдается для кривых 1 и 1', относящихся к полимерной цепи из свободносочлененных R -фрагментов ($q=0$): при уменьшении m от $m \rightarrow \infty$ до $m=1$ величина $v_2=v_R$ увеличивается на 3%, а $v_2'=v_R'$ уменьшается на 10% [6]. Для кривых 3, 3' и 4, 4' увеличение v_R составляет $\sim 2,5\%$, а уменьшение $v_R' \sim \sim 5\%$. Кривая 2 вообще не зависит от значения m и относится к любым структурам, начиная от отдельных стержней с одним или двумя гибкими хвостами и кончая длинными RF -макромолекулами.

Внутримолекулярное упорядочение RF -полимеров. До сих пор предполагали, что гибкость рассматриваемых RF -цепей не меняется при переходе в анизотропную фазу. Ориентация жестких участков относительно директора характеризуется лишь абсолютным значением угла ϑ , при равной вероятности $\vartheta > 0$ и $\vartheta < 0$. Гибкие фрагменты полностью сохраняют возможность случайной ориентации в пространстве. Таким образом, средний квадрат расстояния между концами свободносочлененной цепи сохраняет постоянное значение $\bar{h}^2 = m(p^2 + q)$ как в изотропной, так и в анизотропной фазе.

Проанализируем возможность дополнительного упорядочения цепей в анизотропной фазе, имея в виду увеличение длины жесткого участка, увеличение размеров цепей и их вытягивание. В данной работе мы ограничимся лишь исследованием возможности такого внутримолекулярного упорядочения. Построение полной диаграммы состояния будет выполнено в дальнейшем.

Начнем с предельного случая, когда $q=0$ и цепь состоит из большого числа $m \gg 1$ свободносочлененных стержней длиной p . Термодинамика растворов такой системы была рассмотрена в работах [6, 8, 9] (см. также уравнение (3) данной работы при $q=0$ и $v_F=0$). Подставляя уравнение (4) в уравнение (3) и полагая $m \rightarrow \infty$, получаем свободную энергию анизотропного раствора

$$\Delta F/n_0 kT = v_1 \ln v_1 + \frac{2}{y} e^{-2/y} + v_2 \frac{y - \ln y^2}{p} \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет рассмотреть свободную энергию анизотропного раствора как функцию жесткости цепи p при постоянной контурной длине $mp=\text{const}$, $m \gg 1$. Величина y , характеризующая степень ориентации жестких стержней, определяется уравнением (4) для каждой пары значений $v_2=v_R$ и p , удовлетворяющих условию стабильности анизотропной фазы. Следует отметить, что ΔF в уравнении (8) не содержит вклада, связанного с возможностью различной азимутальной ориентации (угол φ) жестких стержней относительно директора. Этот вклад

$$\Delta F_\varphi = -\frac{v_R}{p} \ln \left(\frac{2\pi}{\Delta\varphi} \right) \quad (\Delta\varphi - \text{единичный интервал угла } \varphi, \text{ или}$$

$$\Delta F_\varphi = -\frac{v_R}{p} \ln z' \text{ в терминах решеточной модели}) \text{ не играет роли при } p =$$

$=\text{const}$ и поэтому не принимался во внимание в уравнениях (3) и (8). Однако этот вклад должен учитываться при сопоставлении данных для различных p . Обсудим сначала поведение свободной энергии ΔF (рис. 3) без вклада азимутальной неупорядоченности, а затем включим в рассмотрение этот дополнительный член.

Как видно из рис. 3, при не слишком высоких концентрациях полимера $v_2 \leq 0,5$ свободная энергия раствора слабо зависит от длины жесткого участка p , а ее минимум отвечает наиболее гибким из цепей, образующих анизотропную фазу при данной концентрации. Это показывает, что при указанных концентрациях в анизотропной фазе цепи действительно должны сохранять исходную жесткость (длину жесткого участка p). Иная ситуация при предельно высоких концентрациях $v_2 \geq 0,7$. Увеличение p приводит в этом случае не к увеличению, а к уменьшению свободной энергии, причем эффект резко возрастает с ростом v_2 (рис. 3).

Анализ показывает, что с увеличением жесткости цепей p при данном v_2 увеличивается степень ориентации жестких участков относительно директора и убывает как значение отношения $y/p = |\sin \vartheta|$, так и само значение y . Соответствующая ориентационная компонента свободной энергии, как и следовало ожидать, оказывается минимальной у цепей низкой жесткости (с малыми p). Однако этот эффект перекрывается возрастанием комбинаторного вклада в свободную энергию, учитывающего число способов распределения полимерных цепей при данных значениях v_2 , p и y . При больших значениях v_2 оказывается, что число способов распределения цепей, величина p которых не слишком велика, становится

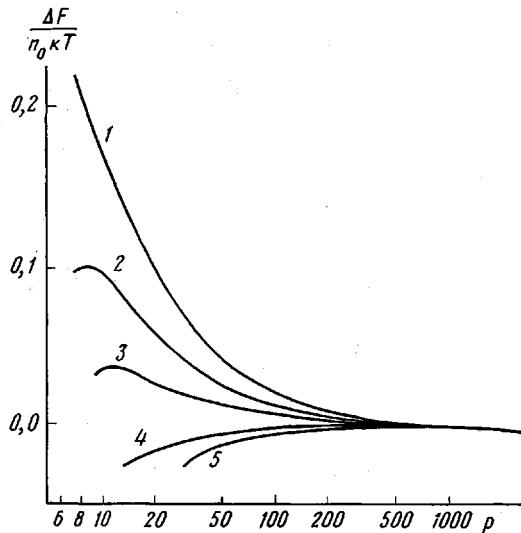


Рис. 3. Зависимость свободной энергии раствора полимера, состоящего из свободно сочлененных стержней, от жесткости без учета вклада азимутальной упорядоченности при $v_2=0,9$ (1), $0,8$ (2), $0,7$ (3), $0,5$ (4) и $0,2$ (5)

меньше единицы, т. е. единственного способа расположения предельно длинных жестких стержней, практически парапелльных директору.

Как уже отмечалось, поведение суммарной свободной энергии $\tilde{\Delta}F = -\Delta F + \Delta F_\Phi$ зависит также от величины $\Delta\Phi$. Вклад ΔF_Φ всегда отрицателен и убывает по модулю с ростом жесткости p . Для случая непрерывной азимутальной ориентации $\Delta\Phi \rightarrow 0$, ΔF_Φ при не слишком больших p велико по модулю, определяя убывание суммарной величины ΔF с уменьшением жесткости. Однако предположение о возможности непрерывной азимутальной ориентации жестких стержней, как правило, не реализуется в полимерных системах. В то же время простая оценка, проведенная на основе уравнения (8), показывает, что при конечном числе азимутальных ориентаций (например, $2\pi/\Delta\Phi \leq 9$ при $v_2=0,9$) характер зависимости $\tilde{\Delta}F$ от p оказывается подобным зависимости ΔF от p , т. е. величина $\tilde{\Delta}F$ представляет собой убывающую функцию p , и при значениях v_2 , близких к единице, можно ожидать перестройки структуры макромолекул, увеличения их жесткости p , которая становится тем самым функцией не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих образование жидкокристаллической фазы. Общее увеличение жесткости и расправление макромолекулы приведет и к увеличению размеров цепей $\bar{h}^2 = Np'$, где $N=mp=\text{const}$, а p' — длина жесткого участка в распраямленной цепи и $p' \rightarrow N$.

Этот результат аналогичен результату работы Флори [10], в которой получено спонтанное расправление полужестких цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости. Недавно развитая теория жидкокристаллического упорядочения полужестких цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости [9] также привела к выводу об увеличении жесткости

и распрымлении цепей. Согласно работе [10], цепи в отсутствие растворителя вытянуты, если $z' \leq e$, где z' – статистическая сумма звена (участка цепи с равными продольными и поперечными размерами), зависящая от числа и энергии поворотных изомеров, а e – основание натурального логарифма. Как видно из приведенной выше оценки, при наличии заданных жестких участков в цепях, упорядочение наступает и при значительной большей гибкости сочленений между этими участками. Подчеркнем, что заданная длина жестких участков определяется в этом случае химическим строением цепи.

В случае *RF*-полимеров с $q > 0$ свободная энергия анизотропного раствора длинных ($m \rightarrow \infty$) цепей записывается в виде (уравнения (3) и (4))

$$\frac{\Delta F}{n_0 k T} = v_1 \ln v_1 + \frac{2}{y} e^{-2/v} + v_R \frac{y - \ln y^2}{p} - \frac{v_R}{p} \ln z' - v_F \ln(z'/e), \quad (9)$$

где член $v_F \ln z'$ связан с набором состояний гибких фрагментов. Уравнение (9), как и уравнение (8), можно использовать для анализа возможности упорядочения полимеров. Были рассмотрены два случая. При упорядочении в пределах одного мономерного звена уменьшается эффективное число q сегментов в *F*-фрагменте и соответственно увеличивается до $p' \leq p+q$ эффективная длина *R*-фрагмента. При более полном упорядочении, аналогичном рассмотренному выше в случае $q=0$, происходит слияние отдельных жестких участков. Проведенные оценки показали, что при высоких концентрациях полимера $v_2 \geq 0,7-0,8$ может происходить упорядочение и увеличение жесткости полимерной цепи в целом. Условием такого упорядочения является не слишком большая гибкость *F*-фрагмента, мерой которой является величина $\left(v_F + \frac{v_R}{p}\right) \ln z'$, определяющая потенцию энтропии при упорядочении как отдельных сегментов *F*-фрагмента (коэффициент v_F), так и *R*-фрагмента (коэффициент v_R/p).

Выше было показано, что при $q=0$ и $v_F=0$, когда вся цепь состоит из *R*-фрагментов упорядочение оказывается выгодным даже при значительной гибкости точечных сочленений между жесткими участками $z' \leq 10$. Другим предельным случаем является спонтанно упорядочивающаяся цепь, не содержащая *R*-фрагментов при $z' \leq e$ [10].

RF-полимеры с $p \neq 0$ и $q \neq 0$ представляют собой промежуточный случай. В таких полимерах упорядочение гибкой части и вытягивание всего полимера в целом оказывается возможным и при $z' > e$. Проведенный численный анализ на основе уравнения (9) показывает, например, что при $p \approx 10$ и $q/(p+q) \sim 25\%$ упорядочение полимерной цепи в целом становится термодинамически выгодным при $v_2 \approx 0,8-0,9$ и $z' \sim 5$.

Таким образом, сочленение гибких *F*-фрагментов в единую цепь с жесткими фрагментами, обеспечивающее вовлечение этих фрагментов в анизотропный раствор, приводит к упорядочению *F*-фрагментов. Отметим, что конформация *F*-компонента не обязательно должна отвечать его полной вытянутости. Принципиально лишь фиксирование конформации, позволяющей объединить соседние *R*-фрагменты в общий жесткий участок макромолекулы.

Приложение

Уравнение (9) позволяет получить непосредственно оценку $z' = e$ [10] для условия самопроизвольного упорядочения ограничено гибкой цепи. Действительно, положая $v_1=0$, $v_2=v_F=1$, $v_R=0$ и $m \rightarrow \infty$, имеем $\Delta F = -\ln(z'/e)$ и $\Delta F = 0$ при $z' = e$. Условие предела устойчивости раствора с $v_F = v_2 < 1$ имеет в этом случае вид

$$\Delta F = (1-v_2) \ln(1-v_2) - v_2 \ln\left(\frac{z'}{e}\right) = 0$$

$$z' = e(1-v_2)^{(1-v_2)/v_2}$$

Можно также рассмотреть условие равновесия между изотропным состоянием и системой полностью вытянутых цепей. В последнем случае цепи представляют собой

стержни длиной $p=N \rightarrow \infty$. Из уравнения (4) получаем для них

$$y \approx -\frac{2}{\ln(1-v_2)}$$

и $y \rightarrow 0$ при $v_2=1$. В используемой модели полностью упорядоченному состоянию (одномерному идеальному раствору) отвечает $y=1$, а значения $y < 1$, вообще говоря, физически бессмысленны. Однако появление таких значений в области больших v_2 , связанное с приближениями при подсчете статистической суммы системы, не приводит к каким-либо аномалиям в значениях других величин (см. обсуждение в работе [11]). Приравнивая химические потенциалы μ_2 и μ_2' сегментов ограничено гибкой цепи в изотропном растворе и выпрямленного стержня $p \rightarrow \infty$ в анизотропном растворе, имеем для случая $v_2=v_2'=1$

$$p-y+2\ln(p/y)-2-p\ln z'=0,$$

где $p=y \exp(2/y)$.

Отсюда при $p \rightarrow \infty$ и $y=0$ находим условие равновесия $z'=e$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981, с. 157.
2. Престон Дж. В кн.: Жидкокристаллический порядок в полимерах. М.: Мир, 1981, с. 154.
3. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Горюнов А. Н. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 146.
4. Matheson R. R., Jr., Flory P. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
5. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 73.
6. Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1141.
7. Flory P. J., Ronca G. Mol. cryst. liq. cryst., 1979, v. 54, № 3-4, p. 289.
8. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 201.
9. Нечеев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.
10. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
11. Abe A., Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1122.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6.IV.1982

LIQUID-CRYSTALLINE STATE OF POLYMERS WITH RIGID AND FLEXIBLE FRAGMENTS ALTERNATING ALONG THE CHAIN

Birshtein T. M., Kolegov B. I.

Summary

The theory of athermal solutions of polymers with chains containing alternating rigid mesogenic groups and flexible fragments is developed. The diagram of the state of solutions of such polymers is studied by statistic method based on the lattice model with assumption about the independence of flexible fragments of macromolecules on the orientation of rigid sites. The possibility of additional intermolecular ordering in anisotropic phase is analyzed.