

УДК 541.64:532.77

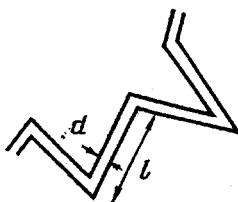
**ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ С ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНЫМ
МЕХАНИЗМОМ ГИБКОСТИ**

Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р.

Рассмотрено ориентационное упорядочение в растворах полугибких макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости. В этом случае характер жидкокристаллического перехода существенно отличается от того, который получается для персистентного или свободносочлененного механизмов гибкости: он начинается при меньших концентрациях полимера в растворе, а отслаивающаяся анизотропная фаза оказывается значительно более упорядоченной и более концентрированной; ширина области расслоения аномально велика. Особенности перехода существенно зависят от отношения двух параметров: длины обычного Куновского сегмента цепи, определяющейся поворотной изомеризацией, и длины введенного второго Куновского сегмента, которая связана с всегда присутствующей в реальных цепях малой составляющей гибкости персистентного характера.

Известно, что в достаточно концентрированных растворах жесткоцепных полимеров может образовываться ориентационно упорядоченная фаза. В работах [1–5] соответствующий жидкокристаллический фазовый переход был подробно изучен для предельно жесткоцепных макромолекул (длинных абсолютно жестких стержней). Следующей проблемой стал учет частичной гибкости цепи жесткоцепного полимера. Этому вопросу посвящены работы [6–11]. С теоретической точки зрения наиболее простым объектом для изучения здесь являются так называемые полугибкие макромолекулы, длина эффективного Куновского сегмента которых l , значительно превышая характерную толщину макромолекулы d , все же много меньше полной длины цепи L ($L \gg l \gg d$). Рассмотрение растворов цепей с $L \sim l$ оказывается значительно более сложным [11].

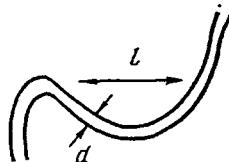
Полугибкие макромолекулы могут различаться в зависимости от механизма гибкости полимерной цепи. Наиболее простым механизмом гибкости является свободносочлененный. В этом случае цепь можно представить как последовательность шарнирно соединенных длинных жестких стержней длины l и диаметра d .



Ориентационное упорядочение в растворах полугибких свободносочлененных макромолекул было рассмотрено в 1978 г. независимо в работах [6] и [8]. Было показано, что свойства жидкокристаллического перехода мало отличаются от соответствующих свойств в растворе стержней длины l и диаметра d , не связанных в цепь.

Следует, однако, подчеркнуть, что в реальных полимерных цепях свободносочлененный механизм гибкости встречается крайне редко. Наиболее распространенными механизмами гибкости являются персистентный (обусловленный постепенным накоплением эффекта от малых колебаний валентных углов, связей и т. д.) и поворотно-изомерный [12]. Персистент-

ную полугибкую цепь можно представить как длинную полностью однородную упругую нить с Куновским сегментом длины l и толщиной d .

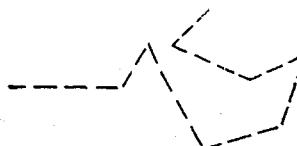


Жидкокристаллический переход в растворе полугибких персистентных цепей рассмотрен в работе [10]. Было показано, что он происходит при существенно больших концентрациях полимера в растворе, а параметр порядка в образующейся жидкокристаллической фазе оказывается существенно меньшим, чем для раствора свободносочлененных цепей с теми же параметрами d и l . Таким образом, результаты работы [10] позволили сделать вывод о том, что условия ориентационного упорядочения в растворе полугибких полимеров существенно зависят от механизма гибкости цепи.

Коль скоро это так, то важно исследовать жидкокристаллический переход в растворах полугибких цепей с механизмами гибкости, отличными от свободносочлененного и персистентного, и прежде всего с широко распространенным поворотно-изомерным механизмом. Это и является целью данной работы.

Следует отметить, что большинство известных к настоящему времени полимеров, способных образовывать жидкокристаллическую фазу в растворе (спиральные полипептиды, ароматические полиамиды [13]), обладают персистентным механизмом гибкости. Однако в последнее время жидкокристаллический переход был обнаружен для некоторых новых классов высокомолекулярных соединений (например, для ряда эфиров целлюлозы [14–16]), гибкость которых обусловлена, по-видимому, поворотно-изомерным механизмом. Учитывая бурный рост числа работ по синтезу жесткоцепных полимеров [17] и распространность поворотно-изомерного механизма гибкости, в ближайшее время можно ожидать существенного расширения класса полимеров, к которым могут быть применены теоретические выводы данной работы.

Модели. В данной работе будут рассмотрены три модели цепи с поворотно-изомерным механизмом гибкости (модели А, Б, В). Начнем с описания самой простой из них — модели А. В этой модели полимерная цепь представляется в виде последовательности сегментов длины a , каждый из которых может находиться либо в *транс*-положении (шаг вперед), либо в *гош*-положении (излом).



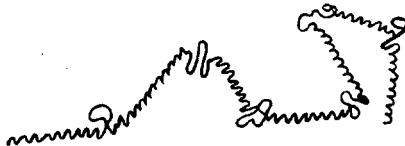
Излом может происходить с равной вероятностью на произвольный угол (нет фиксации валентного угла). Отличие от свободносочлененной модели здесь состоит в том, что места изломов не фиксированы: изломы могут появляться на каждом шаге с некоторой вероятностью p . Разумеется, чтобы полимер был жесткоцепным и, следовательно, способным к образованию жидкокристаллической фазы, необходимо, чтобы *транс*-положение звена было существенно энергетически выгоднее *гош*-положения, т. е. чтобы вероятность p была много меньше единицы. Функция $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ — условная вероятность того, что последующее звено цепи ориентировано вдоль единичного вектора \mathbf{n} , если предыдущее ориентировано вдоль \mathbf{n}' — имеет для данной модели вид

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = (1-p)\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}') + p/4\pi; \quad p \ll 1 \quad (1)$$

(δ – дельта-функция Дирака). Отметим также, что величина p связана с длиной Куновского сегмента цепи l соотношением

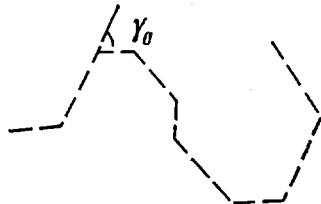
$$l = a \cdot \frac{2-p}{p} \approx \frac{2a}{p} \quad (2)$$

Модель А – безусловно, простейшая модель полимерной цепи с поворотно-изомерным механизмом гибкости; с точки зрения реальных цепей она может выглядеть даже переупрощенной. Тем не менее существует по крайней мере один класс макромолекул, к которым эта модель непосредственно применима – спиральные макромолекулы в области температур несколько ниже температуры перехода спираль – клубок, когда из спирали начинают выплывать в небольшом количестве клубковые участки.



Эти участки в терминах данной модели играют роль изломов; их расположение на цепи, а также угол излома, не фиксированы.

Более близкой к реальным полимерным цепям является модель Б, которая отличается от модели А тем, что валентный угол γ_0 , связанный с изломом, фиксирован.



Для этой модели

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = (1-p) \delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}') + \frac{p}{2\pi \sin \gamma_0} \delta(\gamma - \gamma_0) \quad (3)$$

$$l = \frac{a(2-p(1-\cos \gamma_0))}{p(1-\cos \gamma_0)} = \frac{2a}{p(1-\cos \gamma_0)} \quad (4)$$

Далее будет показано, что свойства жидкокристаллического перехода в моделях А и Б определяются наличием δ -функции $\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}')$ в выражениях (1) и (3), т. е. тем фактом, что участок цепи между двумя изломами является абсолютно прямолинейным. На самом деле это не так: вследствие небольших колебаний в транс-положении участки цепи между изломами всегда обладают некоторой малой гибкостью персистентного характера. В модели В учитывается как фиксация валентного угла γ_0 , так и эта малая составляющая гибкости. Таким образом, указанная модель означает дальнейшее приближение к свойствам реальных цепей.

В модели В за счет персистентной гибкости δ -функция $\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}')$ в выражении (3) будет размываться. Конкретный характер размытия несуществен. Предположим для определенности, что он является гауссовым¹

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}') = (1-p) \frac{l_2}{4\pi a} \exp\left(-\frac{l_2(\mathbf{n}-\mathbf{n}')^2}{4a}\right) + \frac{p}{2\pi \sin \gamma_0} \delta(\gamma - \gamma_0) \quad (5)$$

Степень размытия определяется величиной l_2 , имеющей смысл длины Куновского сегмента цепи с запрещенными изломами (*гоп-изомерами*) – гибкость такой цепи обусловлена исключительно персистентным механиз-

¹ Разумеется, из-за колебаний валентного угла γ_0 будет размываться δ -функция и во втором слагаемом в выражении (5). Однако учет этого эффекта практически не отражается на свойствах жидкокристаллического перехода.

мом за счет малых колебаний звеньев в *транс*-положении. Будем говорить, что величина l_2 характеризует длину второго Куновского сегмента (в отличие от обычного Куновского сегмента длины l , обусловленного поворотной изомеризацией).

Далее будет показано, что $v=l_2/l$ (отношение длин второго и обычного Куновских сегментов) играет важную роль в свойствах жидкокристаллического перехода. Для реальных цепей $v \sim 10-100 \gg 1$ [12]. Поскольку высота потенциальных барьеров между *транс*- и *гош*-состояниями, как правило, коррелирует с амплитудой тепловых колебаний, можно с определенными оговорками сказать, что отношение v при прочих равных условиях больше у полимеров с высокой динамической жесткостью. Поворотно-изомерное приближение лучше всего применимо для цепей с большими v [12].

Далее мы будем предполагать неравенство $v \gg 1$ выполненным. В этом случае длина обычного Куновского сегмента l в модели В по-прежнему определяется формулой (4).

Метод расчета. Свойства жидкокристаллического перехода в растворе полугибких цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости будем определять, следуя идеям метода Онзагера [1], который для жесткоцепных полимеров ($l \gg d$) имеет ряд преимуществ [5]. Для полугибких цепей ($L \gg l$) свободная энергия раствора в расчете на одну макромолекулу записывается в методе Онзагера в виде суммы трех слагаемых $F = F_1 + F_2 + F_3$, где $F_1 = T \ln \vartheta$ — свободная энергия трансляционного движения макромолекулы как целого (T — температура, ϑ — объемная доля полимера в растворе), F_3 — свободная энергия взаимодействия участков цепей во втором виримальном приближении: при наличии лишь сил стерического отталкивания (что и будет предполагаться в данной работе) имеем [5, 10]

$$F_2 = \frac{4}{\pi} T \frac{L \vartheta}{d} \int |\sin \gamma_{nn'}| f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') d\Gamma d\Gamma' \quad (6)$$

Здесь $f(\mathbf{n})$ — функция распределения сегментов по ориентациям (условие нормировки $\int f(\mathbf{n}) d\Gamma = 1$); $d\Gamma = d\Omega / 4\pi$; $d\Omega$ — элемент телесного угла; $\gamma_{nn'}$ — угол между единичными векторами \mathbf{n} и \mathbf{n}' . Слагаемое же F_2 описывает ориентационную энтропию цепей, оно зависит от конкретной модели гибкости [10].

В работе [10] показано, что задача вычисления ориентационной энтропии (т. е. слагаемого F_2) аналогична задаче о конформационной энтропии макромолекулы, находящейся во внешнем сжимающем потенциальном поле, которая была решена Лифшицем в работе [18] (см. также работу [19]). Оказалось [10], что формулы работы [18] после очевидных переобозначений могут быть применены непосредственно

$$F_2 = -T \frac{L}{a} \int f(\mathbf{n}) \ln \frac{\hat{g}\psi}{\psi} d\Gamma, \quad (7)$$

где $\psi(\mathbf{n})$ — вспомогательная функция, связанная с $f(n)$ соотношением

$$\hat{g}\psi = f(\mathbf{n}) \quad (8)$$

$$\hat{g}\psi = \int g(\mathbf{n}, \mathbf{n}') \psi(\mathbf{n}') d\Gamma', \quad (9)$$

a — длина элементарного сегмента в моделях А, Б, В.

Функция $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}')$ в моделях А, Б, В определяется равенствами (1), (3), (5). Поскольку мы рассматриваем лишь достаточно жесткие цепи, во всех трех случаях оператор \hat{g} близок к единичному. Этим можно воспользоваться, проведя разложение логарифма в равенстве (7); в первом приближении в равенстве (8) можно тогда положить $\hat{g}\psi = \psi$ (ср. с работой [10]). В результате получаются следующие выражения для F_2 (в расчете на одну цепь):

$$F_2^A = 2T \frac{L}{l} \left[1 - \left(\int f^h(\mathbf{n}) d\Gamma \right)^2 \right] \quad (10a)$$

$$F_2^B = \frac{2TL}{l(1-\cos\gamma_0)} \left[1 - \frac{2}{\sin\gamma_0} \int f^{1/2}(\mathbf{n}) f^{1/2}(\mathbf{n}') \delta(\gamma - \gamma_0) d\Gamma d\Gamma' \right] \quad (10b)$$

$$F_2^B = F_2^B + T \frac{L}{l_2} \int \frac{[\nabla f(\mathbf{n})]^2}{4f(\mathbf{n})} d\Gamma \quad (10b)$$

В равенствах (10) величина $p \ll 1$ уже выражена, согласно соотношениям (2) (модель А) и (4) (модель Б и В), через длину Куновского сегмента l .

Итак, свободная энергия для рассматриваемых случаев определяется равенствами (6) и (10). Для нахождения равновесного распределения сегментов по ориентациям она должна быть минимизирована по всем возможным функциям $f(\mathbf{n})$. Выберем пробную функцию в виде (ср. с работой [10])

$$f(\mathbf{n}) = \frac{2}{1 + \frac{\operatorname{sh} 2\alpha}{2\alpha}} \operatorname{ch}^2(\alpha \cos \theta), \quad (11)$$

где α — вариационный параметр, а θ — угол между вектором \mathbf{n} и осью упорядочения. Подставив функцию (11) в выражения (6) и (10), взяв соответствующие интегралы и произведя минимизацию свободной энергии $F = F_1 + F_2 + F_3$, найдем обычным образом возможные фазы и условия равновесия этих фаз (ср. с работой [5]).

Результаты. Модель А. Минимизация свободной энергии уже в этой простейшей модели привела к неожиданным результатам. Оказалось, что ни при какой концентрации раствора не существует минимума F при конечных (отличных от нуля) значениях α . При низких концентрациях наиболее выгодным является минимум, соответствующий $\alpha=0$ (изотропная фаза); с ростом концентрации выгоднее становится другой минимум $\alpha=\infty$ (полностью упорядоченная фаза). Таким образом, в данной модели жидкокристаллическое упорядочение осуществляется как резкий переход от изотропной к абсолютно упорядоченной фазе без всяких промежуточных стадий. Объемные доли полимера в растворе ϑ_i и ϑ_a , ограничивающие область фазового расслоения, в данном случае равны

$$\vartheta_i = d/l \quad \vartheta_a = Ld/3l^2 \quad (12)$$

(Когда длина макромолекулы L столь велика, что величина ϑ_a оказывается порядка или больше единицы, метод Онзагера не применим и вместо второго равенства (12) следует писать $\vartheta_a \sim 1$.) Итак, жидкокристаллическое упорядочение в модели А начинается при существенно меньших концентрациях, чем для свободносочлененной ($\vartheta_i = 3,25 d/l$) и персистентной ($\vartheta_i = 10,48 d/l$) моделей [10], сопровождается гораздо более широкой областью расслоения (в отслаивающейся анизотропной фазе, как правило, $\vartheta_a \sim 1$) и характеризуется практически полной упорядоченностью анизотропной фазы².

Физический смысл полученных результатов легко понять, если учесть, что, согласно равенству (10a), потери в ориентационной энтропии даже в случае полного упорядочения ($\alpha \rightarrow \infty$ или $f(\mathbf{n}) \rightarrow 4\pi\delta(\mathbf{n})$) остаются конечными (напомним, что в случае свободносочлененного или персистентного механизмов гибкости $F_2 \rightarrow \infty$ при $\alpha \rightarrow \infty$ [8, 10]). Именно поэтому состояние с $\alpha = \infty$ является «конкурентноспособным», и, начиная с некоторой конечной концентрации полимера в растворе, выигрыш в свободной энергии взаимодействия F_3 в этом состоянии начинает превышать проигрыш в F_2 . Отметим также, что конечность F_2 при $\alpha \rightarrow \infty$ связана, очевидно, с наличием δ -функции $\delta(\mathbf{n}-\mathbf{n}')$ в равенстве (1).

² Следует отметить, что жидкокристаллическое упорядочение в растворе полужидких цепей с образованием полностью упорядоченной фазы обсуждалось в работе [20] в рамках решеточной модели, в которой механизм гибкости родственен поворотно-изомерному. В этой работе, однако, не было доказано, что именно полностью упорядоченная фаза является наиболее выгодной из всех анизотропных фаз.

М о д е л ь Б. Рассмотрение этой модели, более близкой к реальным цепям с поворотно-изомерным механизмом гибкости, интересно еще и потому, что в пределе $\gamma_0 \rightarrow 0$ эта модель должна переходить в персистентную. Следовательно, по крайней мере при малых γ_0 аномальный переход, наблюдающийся для модели А, здесь не должен иметь места.

Вычисленная диаграмма состояний для данной модели в переменных $\gamma_0 - \vartheta$ (при фиксированном l) изображена на рисунке. Видно, что при достаточно больших γ_0 ($\gamma_0 > \gamma_0^t \approx 26,3^\circ$) переход в данной модели происходит

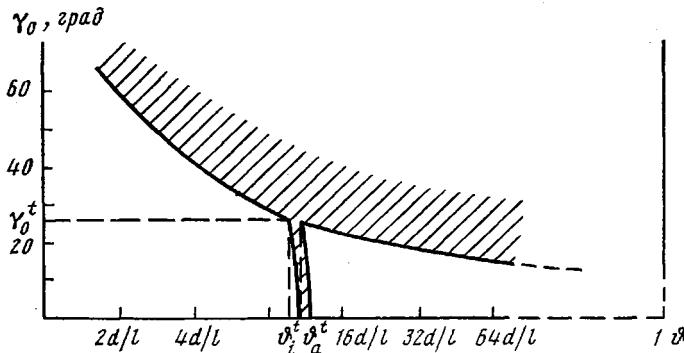


Диаграмма состояний для жидкокристаллического перехода в модели Б в переменных $\gamma_0 - \vartheta$ при фиксированном l . Заштрихована область расслоения

дит примерно так же, как и для модели А — с аномально широкой областью расслоения и с образованием абсолютно упорядоченной фазы. Граница области стабильности изотропной фазы при этом соответствует

$$\vartheta_i = \frac{1}{2\Gamma^2} \cdot \frac{d}{l},$$

где $\Gamma = \sin(\gamma_0/2)$. При $\gamma_0 < \gamma_0^t$ в случае концентрирования раствора сначала происходит обычный жидкокристаллический переход с узкой областью расслоения и не очень высоким параметром порядка в точке перехода, близкий к соответствующему переходу для персистентной модели [10], и лишь при дальнейшем повышении концентрации наблюдается переход в абсолютно упорядоченную фазу. При таких γ_0 изотропная фаза оказывается стабильной вплоть до

$$\vartheta_i = (10,29 - 11,5\Gamma^2)d/l, \quad (13)$$

а границы стабильности однородной «слабо упорядоченной» фазы определяются соотношениями

$$\vartheta_a' = (11,06 - 10,5\Gamma^2) \frac{d}{l}; \quad \vartheta_a'' = \frac{0,122}{\Gamma^3} (1 + 1,3\Gamma^2) \frac{d}{l} \quad (13a)$$

(равенства (13) и (13a) написаны с точностью до членов порядка Γ^2). Два описанных режима разделяются тройной точкой (рисунок), параметры которой

$$\gamma_0^t = 26,3^\circ; \quad \vartheta_i^t = 9,69d/l; \quad \vartheta_a^t = 10,51d/l$$

Для реальных цепей углы γ_0 , как правило, больше 26° . Поэтому из приведенного рассмотрения следует, что в этих случаях жидкокристаллический переход должен происходить аномальным образом (по типу перехода для модели А) и при учете фиксированности валентных углов. Физическая причина этого остается той же, что и для модели А.

М о д е л ь В. Для этой модели вычисления оказываются достаточно громоздкими. Поэтому мы их проделали лишь для случая $\gamma_0 = 60^\circ$ и $v \gg 1$. Однако уже этого оказалось вполне достаточно, чтобы сделать качественные выводы, о которых идет речь ниже.

Границы области расслоения ϑ_i и ϑ_a для рассматриваемого случая оп-

ределяются формулами

$$\vartheta_i = 2d/l; \quad \vartheta_a = 1,66v^{1/5}d/l \quad (14)$$

Относительная ширина области расслоения $w = \vartheta_a/\vartheta_i - 1$ при $v \gg 1$, таким образом, есть

$$w = \vartheta_a/\vartheta_i - 1 = 0,83v^{1/5} \quad (15)$$

Параметр порядка $\eta = \langle (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle$ в возникающей при расслоении анизотропной фазе оказался равным

$$\eta = 1 - \frac{2,04}{v^{4/5}} \quad (16)$$

Результаты (14)–(16) позволяют сделать следующие выводы. При $v = l_2/l \gg 1$ жидкокристаллический переход и в модели В сохраняет аномальные свойства: однородная изотропная фаза перестает быть равновесной при меньших концентрациях полимера в растворе, отслаивающаяся анизотропная фаза имеет большую концентрацию и существенно больший параметр порядка, чем для свободно-сочлененной или персистентной модели с теми же параметрами d и l . Однако в качестве дополнительного большого параметра в соотношении (14)–(16) входит не число Куновских сегментов в макромолекуле L/l (как в моделях А и Б), а отношение длин второго и обычного Куновских сегментов v . Как правило, $v \sim 10-100$; кроме того в некоторые соотношения эта величина входит в небольшой степени (см., например, уравнение (15)). Следовательно, при учете малой составляющей гибкости персистентного характера аномальные отличительные черты перехода в растворе цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости проявляются не в столь ярко выраженной форме, как для моделей А и Б (оставаясь тем не менее весьма существенными).

Физический смысл результатов (14)–(16) достаточно ясен: при $v \gg 1$, пока характерный угол, связанный с упорядочением, больше характерной ширины размытия δ -функции в выражении (5), потери в ориентационной энтропии, определяемой равенством (10_B), ведут себя примерно как и в модели Б. При дальнейшем упорядочении, однако, персистентная составляющая гибкости начинает играть существенную роль и энтропийные потери резко возрастают — так же, как и для персистентной модели [10]. В частности, при $\alpha \rightarrow \infty$ $F_2 \sim \alpha \rightarrow \infty$. Следовательно, в этой модели свойства перехода должны быть промежуточными между моделью Б и персистентной моделью.

Таким образом, изучение свойств жидкокристаллического перехода в растворе жесткоцепных полимеров с частичной гибкостью позволяет получить информацию о механизме гибкости цепи, о величине обычного и второго Куновских сегментов и т. д. Поэтому использование теории, изложенной в работах [8–11] и в данной работе, при анализе экспериментальных данных по ориентационному упорядочению в растворах макромолекул — (как для «классических», так и для недавно синтезированных жесткоцепных полимеров) было весьма интересным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
2. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, № 1, p. 73.
3. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1981.
4. Flory P. J., Ronca G. Mol. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 299.
5. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
6. Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1141.
7. Matheson R. R., Flory P. J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
8. Khokhlov A. R. Phys. Letters A, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
9. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 201.
10. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
11. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica A, 1982, т. 112, № 3, с. 605.
12. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
13. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
14. Navard P., Haudin J. M., Dayan S., Sixou P. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 8, p. 379.
15. Patel D. L., Gilbert R. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 1, № 9, p. 1449.

16. Aharoni S. M. Molec. Cryst. Liquid. Cryst., 1980, v. 56, № 3-4, p. 237.
17. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4.
18. Либшиц И. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1968, т. 55, № 6, с. 2408.
19. Либшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
20. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, № 1, p. 60.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.XII.1981

**ORIENTATIONAL ORDERING IN SOLUTIONS OF POLYMER CHAINS
WITH ROTATIONAL MECHANISM OF FLEXIBILITY**

Nechaev S. K., Semenov A. N., Khokhlov A. R.

S u m m a r y

The orientational ordering in solutions of semiflexible macromolecules with rotational mechanism of flexibility is discussed. The character of liquid-crystalline transition in this case differs essentially from persistent and freely jointed mechanisms. This transition begins at lower concentrations of the polymer in solution, the ply-separated anisotropic phase is essentially more ordered and concentrated and the width of the ply-separation region is anomalously large. Features of this transition depend essentially on the ratio of two parameters: the length of usual Kuhn segment related with rotational isomerization and the length of second Kuhn segment introduced by authors and related with small component of flexibility of persistent character always present in real chains.