

УДК 541.64:539.199

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАСПЛАВАХ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЖЕСТКИМИ И ГИБКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П.

Предложена теория ориентационного упорядочения в расплавах полимеров, содержащих в основной цепи жесткие и гибкие фрагменты. Рассмотрение проводится в рамках решеточной модели методом, который, являясь обобщением известного метода Флори, позволяет учсть индуцированную упорядоченность гибких фрагментов в анизотропной фазе. Построены фазовые диаграммы и исследованы свойства жидкокристаллического перехода для различных значений параметра гибкости гибких фрагментов. При этом обнаружены новые эффекты и показано, что учет частичной упорядоченности гибких участков цепи в анизотропной фазе является необходимым при теоретическом рассмотрении термотропных жидкокристаллических полимерных систем.

В последнее время большое внимание уделяется экспериментальному изучению жидкокристаллического упорядочения полимеров, содержащих в основной цепи жесткие (мезогенные) и гибкие фрагменты [1–5]. Теоретические работы по этой проблеме до последнего времени отсутствовали. Лишь в 1981 г. вышла работа Матесона и Флори [6] (также [7]), в которой был использован хорошо известный решеточный метод [8, 9]. Одним из основных допущений в работе [6] было предположение о том, что гибкость гибких участков не зависит от степени ориентационного упорядочения раствора. Это предположение представляется нам недостаточным: ясно, что самосогласованное ориентирующее поле, возникающее при установлении жидкокристаллического порядка, действует не только на жесткие, но и на гибкие фрагменты цепей, «распрямляя» последние и увеличивая их жесткость. Некоторые соображения по этому поводу были высказаны в работе [7].

Цель данной работы — рассмотрение (в рамках решеточной модели Флори) ориентационного упорядочения в расплавах полимеров, содержащих жесткие и гибкие фрагменты в основной цепи, с учетом того обстоятельства, что при установлении жидкокристаллического порядка меняются свойства как жестких, так и гибких участков. Отказ от указанного выше предположения Матесона — Флори существенно изменяет многие черты жидкокристаллического перехода.

Случай расплава выбран для исследования в данной работе потому, что он наиболее интересен с точки зрения применения полученных результатов к термотропным жидкокристаллическим полимерным системам; кроме того, именно в этом случае решеточный метод Флори должен давать наилучшие результаты, тогда как для изучения свойств разбавленных жидкокристаллических полимерных растворов более удачным является метод Онзагера [10].

Модель. Рассмотрим систему полимерных цепей, размещенных на некоторой пространственной решетке (для определенности — кубической). Пусть каждая цепь состоит из одинаковых чередующихся гибких и жестких фрагментов, покрывающих соответственно x' и x'' ячеек решетки. Участок гибкого или жесткого фрагмента, покрывающий одну ячейку решетки, будем в дальнейшем называть звеном. Полное число гибких и жестких фрагментов в каждой цепи пусть будет равно N . Способ размещения на решетке жестких фрагментов (стержней) описан в работе [9], гибких — в работе [8] (рис. 1). Как и в работе [8], будем задавать гибкость гибких

фрагментов в отсутствие ориентационного упорядочения параметром f_0 — долей звеньев в согнутой конформации (относительно предыдущего звена). Этот параметр связан с дополнительной энергией ε , возникающей при изломе полимерной цепи, следующим образом [8]:

$$f_0 = \frac{(z-2) \exp(-\varepsilon/kT)}{1 + (z-2) \exp(-\varepsilon/kT)}, \quad (1)$$

где z — координационное число решетки (в случае кубической решетки $z=6$), k — константа Больцмана, а T — температура. При $\varepsilon=0$ $f_0=0.8$; увеличению ε , т. е. жесткости цепи, соответствует уменьшение f_0 . Будем считать, что макромолекулы плотно покрывают решетку (полимерный расплав), т. е. полное число ячеек решетки $n_0=Nn_2(x'+x'')$, где n_2 — полное число полимерных цепей в системе.

Предположим, что вероятность излома цепи в точке сочленения конца жесткого фрагмента и первого сегмента гибкого участка определяется параметром гибкости гибкого участка. В то же время примем, что последний сегмент гибкого участка и

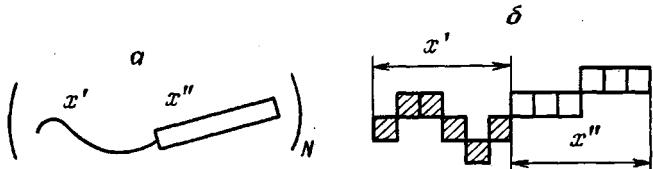


Рис. 1. Повторяющийся блок рассматриваемых макромолекул (a) и способ его размещения на решетке (b)

начало жесткого фрагмента соединены абсолютно гибким шарнирным сочленением, так что даже в пределе $f_0 \rightarrow 0$ исчезающее малой гибкости «гибких» участков рассматриваемая макромолекула превращается не в абсолютно жесткий стержень, а в последовательность шарнирно связанных стержней длины $x'+x''$.

Такое предположение ведет к существенному упрощению выкладок. С другой стороны, единственная ситуация, выпадающая из рассмотрения в этой модели и отвечающая тому, что гибкие фрагменты оказываются настолько жесткими, а развязки между гибкими и жесткими фрагментами — настолько заторможенными, что макромолекулы распрямляются как целое и начинают сами походить на жесткие стержни, редко встречается в реальных термотропных жидкокристаллических полимерных системах [11].

Ориентационное упорядочение в приближении Матесона — Флори (атермический случай). Исследуем жидкокристаллический переход в расплаве описанных выше макромолекул, используя предположение Матесона — Флори [6] о том, что степень гибкости гибких фрагментов цепи вне зависимости от ориентационного порядка всегда одинакова и определяется параметром f_0 . В работе [6] все внимание было уделено изучению жидкокристаллического упорядочения в полимерных растворах.

Вначале рассмотрим атермический расплав (энергетические взаимодействия мезогенных групп отсутствуют). Тогда статистическую сумму Z такой системы можно, как всегда в методе Флори, разбить на два фактора — ориентационный $Z_{\text{оп}}$ и комбинаторный $Z_{\text{комб}}$ [8, 9]

$$Z = Z_{\text{оп}} Z_{\text{комб}} \quad (2)$$

Фактор $Z_{\text{оп}}$ характеризует энтропию ориентационного упорядочения жестких фрагментов (стержней) и может быть приближенно записан в виде [6]

$$Z_{\text{оп}} \approx y^{2Nn_2} \quad y = x'' \langle \sin \psi_i \rangle, \quad (3)$$

где ψ_i — угол, составляемый i -м стержнем с осью анизотропии, а усреднение проводится по всем стержням в системе. В приближении Матесона — Флори легко получить, что для $Z_{\text{комб}}$ справедливо следующее выражение¹ (ср. с работами [8, 9]):

$$Z_{\text{комб}} = \frac{1}{n_2!} C_{Nx' n_2}^{f_0 N x' n_2} \left(\prod_{j=1}^{n_2} v_j \right) \exp(-f_0 N n_2 x' \varepsilon / kT), \quad (4)$$

¹ Поскольку данная работа посвящена рассмотрению жидкокристаллических расплавов длинных макромолекул ($N(x'+x'') \gg 1$), мы будем во всех последующих формулах пренебречь концевыми эффектами.

где C – число сочетаний, а v_j – число способов, которыми можно разместить на решетке j -ю макромолекулу с фиксированными местами изломов на гибких фрагментах при условии, что на решетке уже предварительно размещено $j-1$ макромолекул

$$v_j = \frac{[n_0 - N(x' + x'')(j-1)]^{(x'+x'')N} (z-2)^{Nf_0x}}{[n_0 - N(x'' - y)(j-1)]^{N(x''-y)} n_0^{N(x'+y)-1}} \quad (5)$$

Способ получения формул (4) и (5) полностью аналогичен использованному в работе [6].

Учитывая равенства (1) – (5), свободную энергию F_0 атермического анизотропного расплава макромолекул рассматриваемого типа можно записать в виде

$$\begin{aligned} F_0/kT = -\ln Z = & -n_2 \ln N(x' + x'') + Nn_2 x' \ln(1-f_0) - \\ & - n_2 N(x'+y) \ln \left[\frac{x'+y}{x'+x''} \right] + Nn_2 (x'+y - 2 \ln y) - n_2 \end{aligned} \quad (6)$$

Равновесное значение параметра y , характеризующего степень упорядоченности жестких фрагментов в анизотропной фазе, определяется, как всегда [6, 9], из условия минимизации свободной энергии по y ($\partial F_0 / \partial y = 0$)

$$\exp(-2/y) = (y+x')/(x'+x'') \quad (7)$$

Что касается выражения для свободной энергии изотропной фазы, то, как было показано в работе [6], его можно получить непосредственно из соотношения (6) заменой $y \rightarrow x''$.

Поскольку выражения для свободных энергий изотропной и анизотропной фаз определены, дальнейшее исследование характеристик жидкокристаллического перехода между этими фазами проводится стандартным образом. Один из результатов этого исследования показан на рис. 2, где приведена фазовая диаграмма для рассматриваемого перехода в переменных $\alpha-x$ ($\alpha=x'/(x'+x'')$ – доля гибких фрагментов в цепи, $x=x'+x''$ – общая длина повторяющегося блока). Жидкокристаллическая нематическая фаза является термодинамически стабильной в области справа от кривой на рис. 2. Эта кривая пересекает ось $\alpha=0$ при $x=6,702$, что соответствует результату Флори для критической степени асимметрии, начиная с которой в атермическом расплаве стержней будет образовываться жидкокристаллическая фаза. При $x \rightarrow \infty \alpha \rightarrow 1$. Легко проверить, что в этом пределе жидкокристаллический переход происходит примерно так же, как и в разбавленном атермическом растворе длинных стержней. Таким образом, в приближении Матесона – Флори гибкая компонента цепи играет фактически роль некоего «разбавителя», в котором упорядочиваются жесткие фрагменты. Независимость свойств жидкокристаллического перехода от параметра гибкости гибкой компоненты f_0 (рис. 2) особенно ясно показывает ограниченность приближения Матесона – Флори.

Учет сил притяжения. Предположим, что между жесткими участками цепи действуют не только чисто стерические взаимодействия, но и анизотропные силы притяжения (неатермический расплав). В этом случае свойства жидкокристаллического перехода будут зависеть от температуры. Наличие сил притяжения учтем с помощью метода Майера – Заупе [12], т. е. запишем свободную энергию неатермического расплава макромолекул рассматриваемого типа в виде

$$F = F_0 - kT \cdot 1/2 N n_2 x'' w S^2, \quad (8)$$

где свободная энергия F_0 определяется формулой (6), $S = \langle (3 \cos^2 \varphi_i - 1)/2 \rangle$ – параметр порядка для жестких фрагментов, а w – зависящий от температуры безразмерный параметр, характеризующий отношение средней энергии анизотропных сил притяжения в расчете на 1 звено (ячейку) жесткого участка к температуре. Поскольку в данной работе применяется первоначальная теория Флори [9], в которой соотношение $y=x'' \langle \sin \varphi_i \rangle$ является лишь приближенным [13], можно с той же степенью точности исполь-

звать приближенное выражение и для параметра порядка S . Важно лишь, чтобы в изотропной фазе, т. е. при $y=x''$, было $S=0$, а в пределе $y/x'' \rightarrow 0$, т. е. в сильно анизотропной фазе мы имели бы правильное разложение $S=1-\text{const}(y/x'')^2$. Этим условиям удовлетворяет использование нами соотношение

$$S = \frac{1}{2} \{3(x'')^2 / [(x'')^2 + 2y^2] - 1\} \quad (9)$$

Формулы (8) и (9) полностью определяют свободную энергию анизотропной фазы рассматриваемого неатермического расплава. В изотропной фазе следует, как всегда, положить $y=x''$.

Спектр кривых существования изотропной и жидкокристаллической фаз, вычисленных с помощью формул (8) и (9) при различных значениях w , показан на рис. 3. Видно, что с увеличением w (т. е. с уменьшением

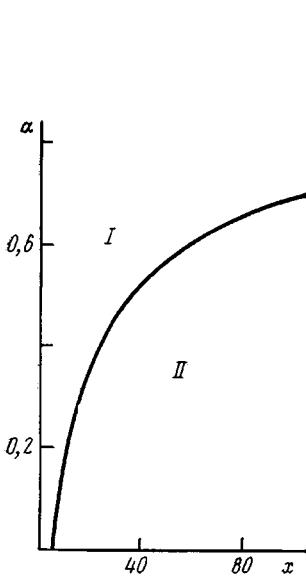


Рис. 2

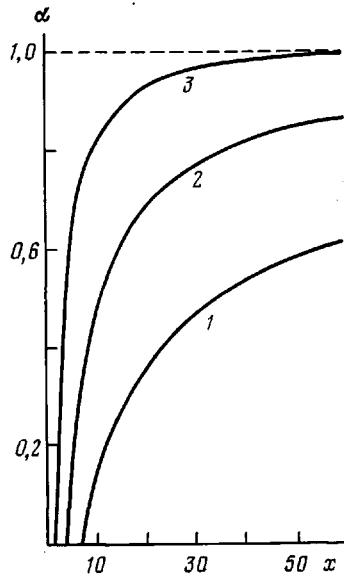


Рис. 3

Рис. 2. Фазовая диаграмма для атермического расплава рассматривающих макромолекул в приближении Матесона - Флори: I - изотропная фаза, II - анизотропная фаза

Рис. 3. Кривые существования анизотропной и изотропной фаз для неатермического расплава в приближении Матесона - Флори при $w=0$ (1), 1 (2) и 5 (3)

температуры) область «выгодности» анизотропной фазы увеличивается.

Жидкокристаллический переход при учете упорядочения гибких участков. Откажемся теперь от приближения Матесона - Флори, т. е. учтем частичную упорядоченность гибких участков в анизотропной фазе. Эта упорядоченность возникает за счет действия самосогласованного ориентирующего поля на гибкие фрагменты цепи. Следовательно, при описании этих фрагментов необходимо различать не только «согнутую» и «распрямленную» конформации каждого звена, но также и ориентацию его относительно оси упорядочения. Поэтому будем задавать состояние гибкой компоненты цепи следующими тремя параметрами (в отличие от единственного параметра f_0 в приближении Матесона - Флори): h — долей звеньев, параллельных оси упорядочения; f — долей звеньев в согнутой конформации (в анизотропной фазе $f < f_0$ из-за увеличения жесткости при действии самосогласованного ориентирующего поля) и g — долей звеньев в конформации, соответствующей повороту от направления, перпендикулярного оси упорядочения, на направление, параллельное этой оси.

Задание параметра h определяет количество звеньев гибких фрагментов, для которых необходимо учесть тот же эффект увеличения вероятности для шага вдоль оси упорядочения по сравнению с вероятностью шага

в направлении, перпендикулярном оси, что и для $x'' - y$ звеньев каждого жесткого фрагмента. Для макромолекул рассматриваемого типа этот впервые описанный в работе [9] для абсолютно жестких стержней эффект состоит в том, что при последовательном размещении звеньев j -й макромолекулы на решетке вероятность того, что ячейка, расположенная относительно занятой на предыдущем шаге ячейки в направлении оси упорядочения, окажется свободной, равна не объемной доле

$$\frac{n_0 - N(x' + x'') (j-1)}{n_0}$$

свободных к данному моменту ячеек (как для ячейки, расположенной относительно занятой на предыдущем шаге ячейки в направлении, перпендикулярном оси упорядочения), а отношению

$$\frac{n_0 - N(x' + x'') (j-1)}{n_0 - N(x'' - y + hx' - gx') (j-1)}$$

числа свободных ячеек к полному числу ячеек за вычетом тех, которые заняты вторым, третьим и т. д. звеньями в непрерывных последовательностях звеньев, параллельных оси упорядочения. Поскольку ячейка, в которую мы поместили предыдущее звено, оказалась свободной, эти звенья в принципе не могут быть расположены в следующей вдоль оси упорядочения ячейке.

Задание наряду с параметром f параметра g полностью определяет количество звеньев в согнутых конформациях различных типов: среди всех Nn_2x' звеньев в гибких фрагментах $Nn_2x'g$ звеньев соответствуют повороту на ось упорядочения, такое же количество звеньев — повороту с этой оси на перпендикулярное направление и $Nn_2x'(f-2g)$ звеньев — поворотам в плоскости, перпендикулярной оси. Отметим, что первый тип поворотов может быть осуществлен двумя способами (два направления оси упорядочения), второй тип — $z=2$, а третий тип — $z=4$ способами.

Исходя из рассмотренного, нетрудно получить, что величина \bar{v}_j (число способов размещения на решетке j -й макромолекулы с фиксированными местами и типами изломов на гибких фрагментах при условии, что на решетке уже предварительно размещены $j-1$ макромолекул) для выбранной модели макромолекулы должна быть записана в виде (ср. с формулой (5), полученной в приближении Матесона — Флори)

$$\bar{v}_j = \frac{[n_0 - N(x' + x'') (j-1)]^{N(x' + x'')} [2(z-2)]^{Ngx'} (z-4)^{N(f-2g)x'}}{[n_0 - N(x'' - y + x'h - x'g) (j-1)]^{N(x'' - y + x'h - x'g)} n_0^{Nx'(1-h+g) + Ny - 1}} \quad (10)$$

Статистическая сумма атермического расплава по-прежнему может быть представлена в виде (2), где величина $Z_{\text{оп}}$ определяется формулой (3). Что же касается выражения для $Z_{\text{комб}}$, то его теперь следует записывать как

$$Z_{\text{комб}} = \frac{1}{n_2!} C_{hx'Nn_2}^{gx'Nn_2} C_{(1-h)x'Nn_2}^{(f-g)x'Nn_2} C_{(f-g)x'Nn_2}^{gx'Nn_2} \left(\prod_{j=1}^{n_2} \bar{v}_j \right) \exp \left(-\frac{fNn_2x'\epsilon}{kT} \right), \quad (11)$$

где произведение трех сочетаний дает число способов, которыми могут быть расположены звенья в согнутой конформации в гибких фрагментах макромолекул при фиксированных параметрах f , g и h .

С учетом равенств (2), (3) и (10), (11) свободная энергия анизотропной фазы атермического расплава макромолекул рассматриваемого типа может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{F_0}{kT} = & -n_2 \ln N(x' + x'') + Nn_2x' \left\{ -h \ln h - (1-h) \ln (1-h) + \right. \\ & \left. + (f-2g) \ln (f-2g) + 2g \ln g + (h-g) \ln (h-g) + (1-h-f+g) \ln (1-h-f+g) + \right. \end{aligned}$$

$$+\frac{fe}{kT} - g \ln[2(z-2)] - (f-2g) \ln(z-4) \Big\} - n_2 N [y + x'(1-h+g)] \cdot \\ \cdot \ln \left[\frac{y+x'(1-h+g)}{x'+x''} \right] + n_2 N [x'(1-h+g) + y] - n_2 N \ln y^2 - n_2$$
(12)

Это выражение для F_0 содержит уже не один варьируемый параметр, как в формуле (6), а четыре — f , g , h и y , равновесные значения которых должны определяться из условия минимизации свободной энергии по этим параметрам. В результате минимизации получаем следующие уравнения:

$$f = \frac{2g \exp(\epsilon/kT) + (z-4)(1-h+g)}{\exp(\epsilon/kT) + (z-4)} \quad (13)$$

$$\frac{y+x'(1-h+g)}{x'+x''} = \frac{h(1-f-h+g)}{(1-h)(h-g)} \quad (14)$$

$$\frac{y+x'(1-h+g)}{x'+x''} = \frac{(z-4)^2 g^2 (1-f-h+g)}{2(z-2)(h-g)(f-2g)^2} \quad (15)$$

$$y = (x'+x'') \exp(-2/y) - x'(1-h+g), \quad (16)$$

которые наряду с выражением (12) полностью определяют свободную энергию жидкокристаллической фазы. Что касается свободной энергии изотропной фазы, то она по-прежнему может быть получена из формулы (6) заменой $y \rightarrow x''$.

Сравнивая свободные энергии изотропной и анизотропной фаз, находим условия жидкокристаллического перехода. После этого из формул (13)–(16) можно определить любые свойства возникающей жидкокристаллической фазы.

На рис. 4 приведены вычисленные фазовые диаграммы для жидкокристаллического перехода в расплаве цепей рассматриваемого типа для $f_0=0,8$, $0,6$ и $0,4$, полученные с учетом частичного упорядочения гибких фрагментов. Для сравнения на том же рисунке штриховой линией показана не зависящая от f_0 кривая сосуществования изотропной и анизотропной фаз, полученная в приближении Матесона – Флори. Видно прежде всего, что теперь условия, при которых происходит жидкокристаллический переход, зависят от величины параметра f_0 , как и должно быть по физическому смыслу. Учет упорядочения гибких фрагментов ведет к значительному расширению области стабильности анизотропной фазы на диаграмме состояний (кривые равновесия изотропной и анизотропной фаз сдвигаются влево), которое тем более существенно, чем меньше значение f_0 .

Рассмотрим более подробно случай $f_0=0,8$ (максимально возможная гибкость гибких фрагментов, $\epsilon=0$). На соответствующей этому случаю фазовой диаграмме на рис. 4 помимо кривой I сосуществования изотропной и анизотропной фаз имеется дополнительная кривая I' , описывающая переход между двумя различными анизотропными фазами, которые мы в дальнейшем будем называть сильноанизотропной (эта фаза стабильна при меньших α) и слабоанизотропной (стабильной при больших α). Эта кривая начинается в критической точке с координатами $\alpha_{kp}=0,2$, $x_{kp}=14,1$. Таким образом, при $f_0=0,8$ (а также, как легко показать, при любом $f_0 > 0,63$) внутри жидкокристаллической фазы возможно дополнительное совершенствование ориентационного порядка, происходящее посредством фазового перехода.

Физический смысл этого довольно неожиданного результата, который не мог быть получен в рамках приближения Матесона – Флори, можно пояснить, если обратиться к рис. 5, а, на котором показана зависимость от α параметров порядка S_{jk} и S_r жестких и гибких фрагментов², а также па-

² Параметр порядка S_{jk} определяется по формуле (9), для $S_r = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ (усреднение проводится по всем углам θ между звеньями гибкой цепи и осью упорядочения) использовалось естественное выражение $S_r = (3h - 1)/2$.

раметра гибкости гибкой компоненты цепи в анизотропной фазе в точке ее равновесного сосуществования с изотропной фазой (при $f_0=0,8$). Видно, что, когда величина α достаточно мала, степень упорядоченности гибкой компоненты и ее индуцированное увеличение жесткости в анизотропной фазе могут быть весьма значительными³.

Это означает, что, вообще говоря, наличие гибкой компоненты цепи в макромолекулах рассматриваемого типа может порождать две противоположные тенденции. При малых α гибкие фрагменты настолько сильно ориентируются при жидкокристаллическом переходе, что в анизотропной фазе они играют роль не «смягчителя», а «ожестчителя», эффективно уве-

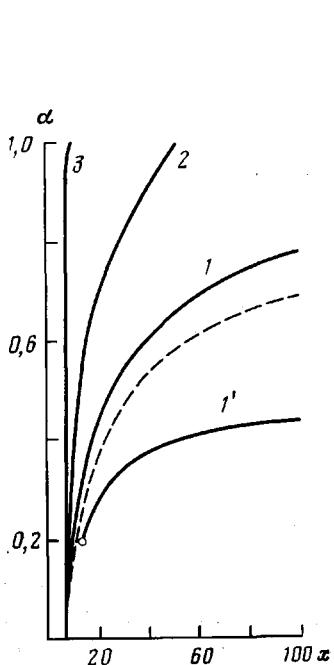


Рис. 4

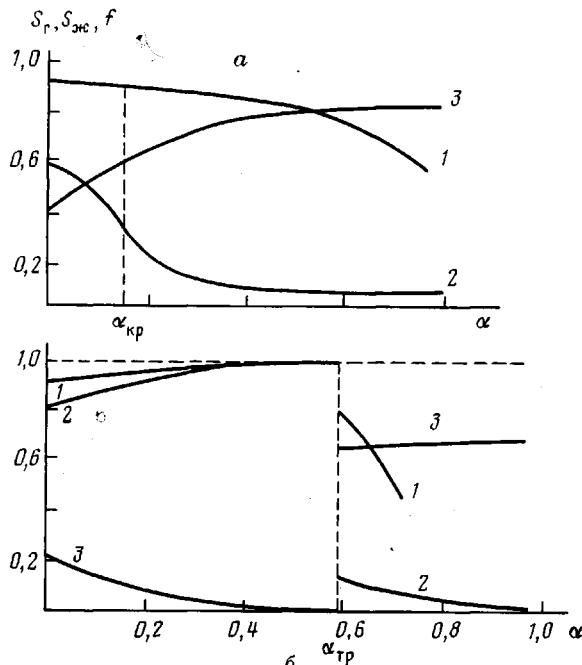


Рис. 5

Рис. 4. Фазовые диаграммы для атермического расплава, полученные с учетом индуцированного упорядочения гибких фрагментов, для случаев $f_0=0,8$ (1, 1'), 0,6 (2) и 0,4 (3). Штриховой линией показана кривая сосуществования фаз, вычисленная в приближении Матесона – Флори

Рис. 5. Зависимости параметров $S_{\text{ж}}$ (1), $S_{\text{г}}$ (2) и f (3) в жидкокристаллической фазе от α , вычисленные вдоль кривой сосуществования изотропной и анизотропной фаз при $f_0=0,8$ (а) и 0,7 (б)

личивая степень асимметрии макромолекулы. Напротив, при больших α гибкая компонента цепи лишь слабо упорядочивается при жидкокристаллическом переходе и играет в анизотропной фазе более естественную роль «смягчителя» (или «разбавителя»). Первая тенденция способствует образованию сильноанизотропной фазы, вторая – делает более выгодной слабоанизотропную фазу, наличие же обеих тенденций приводит к возможности осуществления дополнительного перехода между двумя фазами.

С уменьшением f_0 область стабильности слабоанизотропной фазы сдвигается в сторону больших α . При этом, начиная с $(f_0)_{\text{кр}}=0,75$ критическая точка на фазовой диаграмме превращается в тройную точку, характер зависимости от α параметров $S_{\text{ж}}$, $S_{\text{г}}$ и f вдоль кривой сосуществования изотропной и анизотропных фаз изменяется (на рис. 5, б эти зависимости показаны для случая $f_0=0,7$). При таких значениях f_0 параметры порядка в возникающей сильноанизотропной фазе увеличиваются с ростом α , так что вблизи тройной точки (при $f_0=0,7$, $\alpha_{\text{тр}}=0,58$) эта фаза уже на кривой

³ Отметим также, что при значении $\alpha_{\text{кр}}=0,2$, отвечающем критической точке, кривые на рис. 5, а испытывают изломы.

сосуществования с изотропной фазой оказывается практически предельно упорядоченной. Зависимость же от α параметров $S_{\text{ж}}$, $S_{\text{г}}$ и f вдоль кривой сосуществования изотропной и слабоанизотропной фаз, как видно из рис. 5, б, противоположная. При переходе через тройную точку показанные на рис. 5, б кривые испытывают скачки (в отличие от изломов при $f_0 > 0,75$).

Когда величина f_0 становится меньше критического значения $(f_0)_{\text{кр},2} = -0,63$, область существования слабоанизотропной фазы пропадает. Значение $(f_0)_{\text{кр},2} = -0,63$ совпадает с полученным Флори в работе [8], где было показано, что при $f_0 < -0,63$ жидкокристаллическое упорядочение должно наблюдаться даже в расплаве полимерных цепей, состоящих только из гибкой компоненты (т. е. при $\alpha = 1$). В полном соответствии с этим результатом вычисленные нами кривые равновесия изотропной и анизотропной фаз при $f_0 < -0,63$ (при таких f_0 существует лишь сильноанизотропная фаза) достигают значения $\alpha = 1$ при некотором конечном x (рис. 4). Если попытаться построить для случаев $f_0 = 0,6$ и $0,4$ зависимости, аналогичные изображенным на рис. 5, то окажется, что величины $S_{\text{ж}}$ и $S_{\text{г}}$ всюду в жидкокристаллической фазе близки к единице, а величина f близка к нулю, т. е. при этих значениях f_0 (а также при любом $f_0 < -0,63$) в анизотропной фазе как жесткие, так и гибкие фрагменты являются очень сильно упорядоченными. Это обстоятельство особенно выражено при $f_0 = 0,4$. В этом случае индуцированное увеличение жесткости гибкой компоненты оказывается столь значительным, что при любом α макромолекула ведет себя как последовательность практически жестких шарнирно скрепленных стержней длины $x = x' + x''$, и кривая сосуществования изотропной и анизотропной фаз идет почти параллельно оси α (рис. 4, кривая 3). Таким образом, при $f_0 < -0,63$ гибкая компонента цепи всегда играет роль «ожестчителя».

Для достаточно полного сопоставления предлагаемой теории с экспериментальными результатами необходимо некоторое развитие теории и прежде всего учет наряду со стерическими взаимодействиями также анизотропных сил притяжения (пока этот учет произведен лишь в приближении Матесона – Флори). Однако уже на данном этапе ряд предсказаний теории (о степени увеличения жесткости гибких фрагментов цепи в анизотропной фазе, о возможности равновесного сосуществования двух различных анизотропных фаз, о величине параметров порядка в точке возникновения анизотропной фазы и т. д.) заслуживает внимания с точки зрения экспериментальной проверки.

Кроме того, развитый в настоящей работе метод оказалось возможным применить к ряду других задач физики полимерных жидких кристаллов. В частности, учет индуцированного увеличения жесткости гибкой цепи оказался весьма существенным при рассмотрении часто обсуждаемой в литературе (см., например, работу [14]) проблемы жидкокристаллического упорядочения при растяжении гибкоцепных полимеров.

Авторы благодарны Н. А. Платэ и Т. М. Бирштейн за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media / Ed. Blumstein A. Washington: Amer. Chem. Soc., 1978.
3. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Химия, 1981.
4. Шибаев В. П., Платэ Н. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, № 2, с. 165.
5. Шибаев В. П. Advances in Liquid Crystals Research and Applications / Ed. Bata L. Oxford: Pergamon Press, Budapest: Akad. Kiado, 1980, v. 2, p. 869.
6. Matheson R. R., Flory P. J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
7. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Горюнов А. И. В кн.: Тез. докл. IV Междунар. конф. соц. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. II, с. 146.
8. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
9. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 73.
10. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
11. Griffin B., Cox M. Brit. Polymer J., 1980, v. 12, № 4, p. 147.

12. Дэ Жен П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977, с. 57.
13. Flory P. J., Ronca G. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 54, № 3–4, p. 289.
14. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М.: Химия, 1980.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.VIII.1982

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

**LIQUID-CRYSTALLINE ORDERING IN MELTS OF MACROMOLECULES
WITH RIGID AND FLEXIBLE FRAGMENTS WITHIN THE MAIN CHAIN**

Vasilenko S. V., Khokhlov A. R., Shibaev V. P.

S u m m a r y

A theory of orientational ordering in melts of polymers, containing rigid and flexible fragments in the main chain, is proposed. The case is treated in the framework of the lattice model by a generalized procedure of the known method of Flory that allows for the induced ordering of the flexible fragments in anisotropic phase to be taken into account. Phase diagramms have been constructed; the properties of the liquid-crystalline transition have been examined for various values of the flexibility parameter of flexible fragments, new effects having been discovered. The regard for partial ordering of the flexible chain fragments in anisotropic phase has been shown to be necessary in theoretical treatment of thermotropic liquid-crystalline polymeric systems.