

УДК 541.64:536.7:539.199

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В АТЕРМИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ  
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ  
СВОБОДНОСОЧЛЕНЕННЫЕ СЕГМЕНТЫ  
РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНЫ**

*Бирштейн Т. М., Меркуриева А. А.*

На основе метода Флори (1956 и 1978 гг.) рассмотрено образование жидкокристаллической фазы в атермических растворах длинных цепей, состоящих из свободносочлененных палочкообразных сегментов разной длины. Показана необходимость строгого учета распределения ориентаций сегментов в нематической фазе. Рассмотрены фазовые диаграммы для случая цепей из сегментов двух длин (осевые отношения  $x_a$  и  $x_b$ ,  $x_a > x_b$ ). Показано, что раствор цепей из мезогенных сегментов при  $x_b/x_a > 0,2$  (система I) может быть достаточно хорошо описан как монодисперсный раствор цепей из частиц с осевым отношением  $x_w$ , равным средневзвешенному значению  $x_a$  и  $x_b$ . В системе II, где мезогенные только длинные сегменты ( $x_a$ ), при появлении в цепях коротких сегментов происходит быстрое сужение межфазовой области. При объемной доле коротких сегментов  $v_b > 0,1$  фазовый переход осуществляется практически без межфазовой области при почти постоянном значении  $v_a$ . В системе III с  $x_b/x_a < 0,2$  анизотропные свойства коротких сегментов проявляются лишь при достаточно больших концентрациях. Фазовая диаграмма системы III является переходной между диаграммами для систем I и II.

Успехи синтетической химии полимеров стимулировали в последние годы широкое развитие работ по теории жидкокристаллического состояния растворов полимеров, начало которым положили исследования Онзагера [1] и Флори [2, 3].

Весьма существенным представляется изучение влияния ограниченной гибкости полимерных цепей и способа ее распределения вдоль цепи на условия образования жидкокристаллического состояния [4–8]. В настоящей работе рассмотрены процессы упорядочения в атермических растворах полимерных цепей, содержащих свободносочлененные сегменты различной длины. Для описания растворов использована решеточная модель Флори [3] с учетом ее более поздних модификаций [6, 9].

**Модель и метод.** Пусть каждая из растворенных макромолекул содержит  $n_x$  свободносочлененных сегментов длины  $x$  ( $x$  – число звеньев в сегменте, параметр асимметрии сегмента), так что число звеньев в макромолекуле  $\sum_x x n_x$ . Рассмотрим, следуя работам [3, 10], решеточную модель раствора из  $n_0$  ячеек, заполненных  $n_1$  молекулами растворителя и  $\sum_1^{n_2} \sum_x x n_x$  звеньями макромолекул ( $n_2$  – общее число макромолекул).

Как известно, несмотря на введение решетки, модель [3] позволяет непрерывным образом ориентировать сегменты относительно оси домена ( $\phi$  – угол ориентации). Для этого допускается разбиение каждого сегмента на произвольное число  $y$  субчастиц, параллельных оси домена (рис. 1). Величина  $y$  (точнее,  $y/x$ ) характеризует степень дезориентации

сегментов. Полное число субчастиц в цепи составляет  $\sum_x y_x n_x$ , где

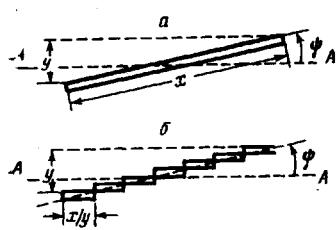


Рис. 1

Рис. 1. Палочкообразный сегмент длины  $x$ , ориентированный под углом  $\psi$  к оси нематического порядка (а), и модель сегмента, состоящая из  $y$  субчастиц, параллельных этой оси (б)

Рис. 2. Фазовые диаграммы растворов свободносочлененных цепей: а – сегменты длины  $x_a$  и  $x_b$  ( $1, 1'$ ) и раствор свободных стержней ( $2, 2'$ ); б – сегменты длины  $\bar{x}_w$  ( $1, 1'$ ) и  $\bar{x}$  ( $2, 2'$ );  $x_a=80$ ,  $x_b=40$

$y_x = n_x^{-1} \sum_y y n_{xy}$  – среднее значение  $y$  для сегментов длины  $x$  ( $n_{xy}$  – число сегментов длины  $x$  со степенью дезориентации  $y$ ).

Статистическая сумма системы  $Z_m$  может быть представлена произведением комбинаторного и ориентационного факторов, т. е.

$$Z_m = Z_k \cdot Z_o \quad (1)$$

Комбинаторный фактор определяется числом способов размещения всех молекул в решетке при заданных ориентациях сегментов, т. е.

$Z_k = \frac{1}{n_2!} \prod_i^{n_2} v_i$ , где  $v_i$  – число способов размещения  $j$ -й молекулы после размещения предшествующих ( $j-1$ )-ой молекулы (приближение среднегоС поля [11])

$$v_j = \left\{ \frac{\left( n_0 - \sum_{x=1}^{j-1} \sum_x x n_x \right)!}{\left( n_0 - \sum_{x=1}^j \sum_x x n_x \right)!} \right\} \left[ \frac{1}{n_0^{y_x n_x - 1}} \right] \left\{ \frac{\left[ n_0 - \sum_{x=1}^j \sum_x (x n_x - y_x n_x) \right]!}{\left[ n_0 - \sum_{x=1}^{j-1} \sum_x (x n_x - y_x n_x) \right]!} \right\} \quad (2)$$

Три сомножителя в уравнении (2) – числа мест, свободных для первого звена, первых звеньев остальных субчастиц, не первых звеньев всех субчастиц  $j$ -й молекулы.

$$Z_o = \prod_{i=1}^{n_2} \prod_x \prod_y \left( \frac{\sigma \omega_{xy} n_x}{n_{xy}} \right)^{n_{xy}} \quad (3)$$

Здесь  $\omega_{xy}$  – доля телесного угла, доступная для сегментов длины  $x$  с параметром дезориентации  $y$

$$\omega_{xy} = \sin \psi \cdot d\psi / dy, \quad (4)$$

а  $\sigma$  – некоторая постоянная, выбираемая путем приравнивания единице статистического веса  $\sigma \omega_{xy}$  состояния с  $y=1$  (полная ориентация вдоль оси).

Из уравнения (1) с учетом уравнений (2) и (3) имеем

$$-\ln Z_m = n_1 \ln v_1 + n_2 \ln \frac{v_2}{\bar{n}} - \left( n_1 + \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x y_x n_x \right) \ln \frac{n_1 + \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x y_x n_x}{n_1 + \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x} +$$

$$+ \sum_{i=1}^{n_2} \left( \sum_x y_x n_x - 1 \right) - \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x \sum_y n_{xy} \ln \left[ \left( \frac{n_x}{n_{xy}} \right) \omega_{xy} \right] - \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x n_x \ln \sigma, \quad (5)$$

где для объемных долей полимера и растворителя и для среднечисленной степени полимеризации макромолекул в растворе введены обозначения

$$v_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x}{n_1 + \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x}, \quad v_1 = \frac{n_1}{n_1 + \sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x}, \quad \bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x}{n_2} \quad (6)$$

**Ориентация сегментов в анизотропной фазе.** Уравнение (5) аналогично полученному в работе [6], но является более общим, поскольку в нем не вводится упрощающее предположение о равномерном распределении сегментов по ориентации  $\omega_{xy} = \text{const}$  внутри области допустимых значений  $y$  (Флори, аппроксимация 1956 г. [3]). Как показал проведенный нами предварительный анализ, аппроксимация 1956 г. оказывается некорректной при рассмотрении систем с невысокой степенью ориентации части сегментов в анизотропной фазе (ниже система III).

В настоящей работе применен более корректный метод учета распределения по ориентациям, предложенный Флори и Ронка в работе [9]. В результате усреднения  $y$  по углу вращения вокруг оси домена получаем

$$y = \frac{4}{\pi} x \sin \psi \quad (7)$$

Минимизируя свободную энергию анизотропного раствора по  $y$  и учитывая уравнение (4), находим равновесное распределение по  $y$  и по  $\psi$

$$\frac{n_{xy}}{n_x} = f_i^{-1}(x) \omega_{xy} \exp(-ay) \quad (8)$$

$$\frac{n_{x\psi}}{n_x} = f_i^{-1}(x) \sin \psi \exp(-\alpha_x \sin \psi), \quad (9)$$

где (при замене суммирования интегрированием)

$$f_i(x) \simeq \int_0^{\pi/2} \sin^i \psi \exp(-\alpha_x \sin \psi) d\psi, \quad (10)$$

а параметры

$$\frac{\alpha_x}{x} = \frac{4}{\pi} a = -\frac{4}{\pi} \ln \left[ 1 - v_2 \left( 1 - \frac{\bar{y}}{\bar{x}} \right) \right] \quad (11)$$

определяются объемной долей  $v_2$  полимера в растворе и среднечисленными значениями длины сегментов  $\bar{x}$  и степени дезориентации  $\bar{y}$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x x n_x}{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x n_x}, \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x y_x n_x}{\sum_{i=1}^{n_2} \sum_x n_x} \quad (12)$$

Распределение (9) позволяет получить среднюю степень дезориентации

$y_x$  сегментов длины  $x$

$$y_x = \frac{4}{\pi} x \sin \psi = \frac{4}{\pi} x \frac{f_2(x)}{f_1(x)} \quad (13)$$

Если параметр  $\alpha_x$  достаточно велик ( $\alpha_x \gg \pi/2$ ), то функции  $f_1$  и  $f_2$  можно представить в виде быстро сходящихся рядов

$$\begin{aligned} f_1(x) &= \frac{1}{\alpha_x^2} + \frac{3}{\alpha_x^4} + \dots \\ f_2(x) &= \frac{2}{\alpha_x^3} + \frac{12}{\alpha_x^5} + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Ограничиваюсь первыми членами рядов, получаем из уравнений (11) и (13)

$$y_x \approx \frac{4}{\pi} x \frac{2}{\alpha_x} = - \frac{2}{\ln[1-v_2(1-\bar{y}/\bar{x})]}, \quad (15)$$

т. е.  $y_x$  не зависит от  $x$  и  $\bar{y}=y_x$ .

Уравнение (15) полностью совпадает с результатом определения  $y$  в предположении  $\omega_{xy}=\text{const}$  [4, 6].

Как следует из проведенного анализа, это приближение справедливо при  $\alpha_x \gg \pi/2$  для всех значений длин сегментов  $x$ , ориентирующихся в анизотропной фазе. В случае интересующей нас системы, содержащей сегменты разной длины, приближения (14) и (15) можно использовать лишь после исследования значений параметров  $\alpha_x$  при всех  $x$ .

**Равновесие фаз.** Стандартная процедура определения условий равновесия между изотропной и анизотропной фазами следующая: 1) подстановка равновесных значений параметров дезориентации в выражение для свободной энергии анизотропной фазы; 2) вычисление химических потенциалов компонентов (молекул растворителя и растворенного вещества) в изотропной и анизотропной фазах путем дифференцирования свободной энергии по соответствующим числам частиц; 3) приравнивание химических потенциалов компонентов в двух фазах.

В результате получаем систему уравнений, позволяющую найти объемные доли растворенного вещества  $v_2$  и  $v_2'$  в условиях межфазного равновесия (штрихами будем отмечать анизотропную фазу)

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln\left(\frac{1-v_2'}{1-v_2}\right) = \left(1 - \frac{1}{\bar{p}}\right)v_2 - \left(\frac{\bar{y}}{\bar{x}} - \frac{1}{\bar{p}}\right)v_2' + \ln\left[1-v_2'\left(1 - \frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)\right] \\ \ln\left(\frac{1-v_2'}{1-v_2}\right) = \frac{1}{\bar{p}} \ln \frac{v_2'}{v_2} + \ln\left[1-v_2'\left(1 - \frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)\right] - \frac{\sum_i^n n_x \ln f_1(x)}{n_2 \bar{p}} \end{array} \right. \quad (16)$$

В растворах длинных макромолекул  $n_x \rightarrow \infty$ ,  $\bar{p} \rightarrow \infty$ , и система (16) несколько упрощается.

Для наглядности ограничимся простейшим случаем полимерных цепей, содержащих жесткие свободносочлененные сегменты двух типов:  $n_a$  сегментов длины  $x_a$  и  $n_b$  — длины  $x_b$ ,  $x_a > x_b$ .

Тогда

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln\left(\frac{1-v_2'}{1-v_2}\right) = v_2 - v_2' \cdot \frac{\bar{y}}{\bar{x}} + \ln\left[1-v_2'\left(1 - \frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)\right] \\ \ln\left(\frac{1-v_2'}{1-v_2}\right) = \ln\left[1-v_2'\left(1 - \frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)\right] - \frac{n_b \ln f_1(x_b) + n_a \ln f_1(x_a)}{n_b x_b + n_a x_a} \end{array} \right. \quad (17)$$

Параметры дезориентации сегментов каждого сорта  $y_a$  и  $y_b$  и среднечисленный параметр дезориентации  $\bar{y}$  определяются уравнениями (13) и (12).

Значения  $x_a$ ,  $x_b$  и  $n_a/n_b$  характеризуют химическую структуру макро-

молекул, так что решение системы (17) следует искать при постоянных значениях этих величин.

**Тройные диаграммы.** Представим результаты расчета фазового разделения в виде тройных диаграмм при заданных значениях  $x_a$  и  $x_b$ . Росту концентрации раствора полимерных цепей заданной структуры на диаграммах отвечает движение вдоль прямой, исходящей из вершины треугольника. Наклон прямой определяется значением отношения  $n_a/n_b$ . Левая сторона треугольника соответствует  $n_b=0$  (раствор цепей из сегментов длины  $x_a$ ); правая сторона  $n_a=0$  (раствор цепей из сегментов длины  $x_b$ ); высота треугольника — раствор цепей, в которых  $v_a=v_b$ , т. е.  $n_a x_a = n_b x_b$ .

На диаграммах указаны границы устойчивости изотропного и анизотропного растворов, отмеченные цифрами без штриха и со штрихом соответственно.

Что касается выбора значений  $x_a$ ,  $x_b$  и их соотношения, то можно высказать следующие предварительные соображения.

1. Согласно теории Флори [3, 9], образование мезоморфной фазы в атермической системе жестких стержней длины  $x$  возможно лишь при  $x > x_{\min}$ , где  $x_{\min} = 6,4 - 6,7$ . Близкие значения  $x_{\min} = 6,7$  получены и в случае цепей из свободносочлененных сегментов длины  $x$  [4, 5, 7]. Соответственно в рассматриваемой системе представляют интерес случаи  $x_a > x_b > x_{\min}$  и  $x_a > x_{\min} > x_b$ .

2. В анизотропной фазе существует дополнительный характерный размер — фактор дезориентации сегментов  $y$ . Поэтому первый из отмеченных выше случаев разделяется на два  $x_b \leq y_a$  (где  $y_a$  определено на границе двухфазной области для раствора цепей из сегментов длины  $x_a$ ,  $n_b=0$ ). Согласно теории Флори [3], в этом случае  $y_a \approx 0,2 x_a$ , так что можно ожидать различия при  $x_a/x_b \leq 5$ .

Проведенные расчеты полностью подтвердили исходные предположения, что позволяет представить результаты в виде диаграмм трех типов (рис. 2, 4, 5). Для сравнения на этих рисунках показаны диаграммы эквивалентных тройных систем: раствора смеси свободных стержней длины  $x_a$  и  $x_b$ . Фазовые равновесия в тройных системах такого рода подробно исследовали в работе [12]. Анализ базировался на системе уравнений (16), но, разумеется, без дополнительного условия  $n_a/n_b = \text{const}$ .

Система I:  $x_a > x_b > x_{\min}$ ,  $x_a < 5x_b$ . На рис. 2, а приведена типичная фазовая диаграмма, построенная для случая  $x_a = 80$ ,  $x_b = 40$ . Видно, что картины фазового разделения раствора смеси свободных стержней разной длины и раствора цепей, содержащих сегменты разной длины в каждой цепи, существенно отличаются. В растворах свободных стержней область фазового расслоения сильно расширяется при смещении от боковых сторон фазового треугольника (растворы стержней одного сорта) и его центральной части. Другая особенность этих диаграмм — резкое различие относительных концентраций стержней двух типов в равновесных фазах (изотропном и анизотропном растворах на границе двухфазной области). Анизотропный раствор обогащен длинными стержнями  $x_a$ , а изотропный — короткими  $x_b$ .

При связывании стержней разной длины в единую цепь и отсутствии межцепной гетерогенности перераспределение по составу становится невозможным. Как видно из рис. 2, а, в этом случае ширина двухфазной области сохраняет приближенно постоянное значение для раствора макромолекул любого состава. Более того, как видно из рис. 2, б, диаграмма рис. 2, а оказывается достаточно близкой к полученной для раствора свободносочлененных макромолекул из одинаковых сегментов длины

$$\bar{x}_w = \frac{v_a x_a + v_b x_b}{v_a + v_b} = \frac{n_a x_a^2 + n_b x_b^2}{n_a x_a + n_b x_b} \quad (18)$$

Аналогичная диаграмма (кривые 2, 2') для макромолекул из сегментов среднечисленной длины  $\bar{x}$  (по уравнению (12)) заметно расходится с представленной на рис. 2, а.

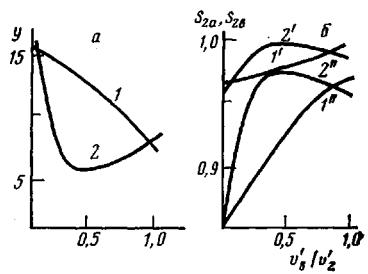


Рис. 3

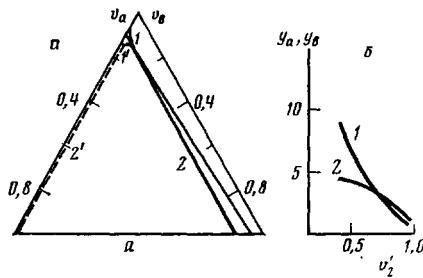


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметров дезориентации (*a*) и параметров порядка (*b*) от отношения  $v_b'/v_2'$  на границе анизотропной фазы в растворе цепей ( $I, I', I''$ ) и свободных стержней ( $2, 2', 2''$ ):  $x_a=80$  ( $I, I', 2'$ ) и  $x_b=40$  ( $I, I'', 2''$ )

Рис. 4. Фазовые диаграммы растворов цепей ( $I, I'$ ) и свободных стержней ( $2, 2'$ ) (*a*) и зависимость параметров дезориентации от концентрации анизотропной фазы при удалении от ее границы и при  $v_a'=v_b'$  (*b*);  $x_a=80$  ( $I$ ),  $x_b=5$  ( $2$ )

Рассмотрим характер упорядочения сегментов в анизотропной фазе. Как показал анализ, в системе I значения  $y_a$  и  $y_b$  совпадают. Зависимость  $y=y_a=y_b$  от относительного содержания сегментов *b*-типа в анизотропном растворе на границе двухфазной области представлена на рис. 3, *a*. На рис. 3, *b* показан ход параметров порядка  $S_{2i}$ , которые оценивали по формуле, дающей правильные предельные значения

$$S_{2i} = \frac{3 \overline{\cos^2 \psi_i} - 1}{2} \approx 1 - \left( \frac{y_i}{x_i} \right)^2 \quad (19)$$

Здесь  $i=a, b$ , а  $\psi_i$  — угол между сегментом и осью нематического порядка (рис. 1). Подчеркнем, что рис. 3 характеризует степень ориентационного порядка на границе двухфазной области, т. е. определяет минимальную степень упорядоченности. Как видно из рис. 3, *a*, имеются сильные различия в минимальной степени упорядочения свободных стержней и их же в составе макромолекул, хотя в обоих случаях справедливо уравнение (15). Анизотропный раствор смеси стержней существует лишь в условиях высокой упорядоченности как длинных  $x_a$ , так и коротких  $x_b$  стержней, что обеспечивается достаточно большими значениями  $v_2'$  (см. рис. 2, *a* и уравнение (15)). Во всем интервале относительных концентраций  $v_b'/v_2'$ , исключая узкую область вблизи  $v_b' \approx 0$ , выполняются условия  $y/x_a < 0,2$  и  $y/x_b < 0,2$ , характерные для растворов стержней одного типа [3]. Соответственно имеем высокие значения параметров  $S_2$ :  $S_{2a} > S_{2b} > 0,9$  (рис. 3, *b*).

Напротив, анизотропное состояние растворов макромолекул из сегментов  $x_a$  и  $x_b$  в широкой области составов характеризуется сравнительно слабой ориентационной упорядоченностью коротких сегментов:  $y/x_b > 0,2$  (рис. 3, *a*). Соответственно меньшими являются и значения параметра порядка  $S_{2b}$  (рис. 3, *b*).

**Система II:  $x_a > x_{\min} > x_b$ .** Для этой системы так же наблюдается существенно разное поведение растворов макромолекул из сегментов  $x_a$  и  $x_b$  и свободных стержней  $x_a$  и  $x_b$  (рис. 4).

В растворе свободных стержней  $x_a=80$ ,  $x_b < x_{\min}$  анизотропная фаза существует лишь при полном отсутствии стержней  $x_b$  (граница анизотропной фазы — левая сторона треугольника при  $v_a > 0,15$  рис. 4, *a*). На границе изотропной фазы выполняется условие постоянства концентрации  $v_a$  длинных мезогенных стержней (граница параллельна правой стороне треугольника). Таким образом, немезогенные стержни  $1 < x_b < x_{\min}$  играют роль добавочного растворителя в изотропной фазе и исключаются из анизотропной.

В случае раствора макромолекул из сегментов  $x_a$  и  $x_b$  короткие сегмен-

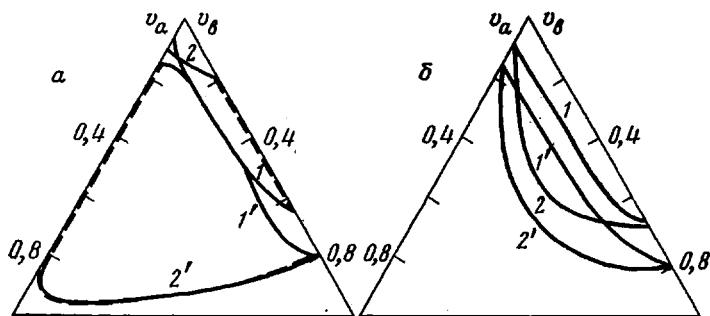


Рис. 5. Фазовые диаграммы растворов свободносочлененных цепей: *а* – сегменты длины  $x_a$  и  $x_b$  ( $1, 1'$ ) и раствор свободных стержней ( $2, 2'$ ); *б* – сегменты длины  $\bar{x}_w$  ( $1, 1'$ ) и  $\bar{x}$  ( $2, 2'$ );  $x_a=80$ ,  $x_b=10$

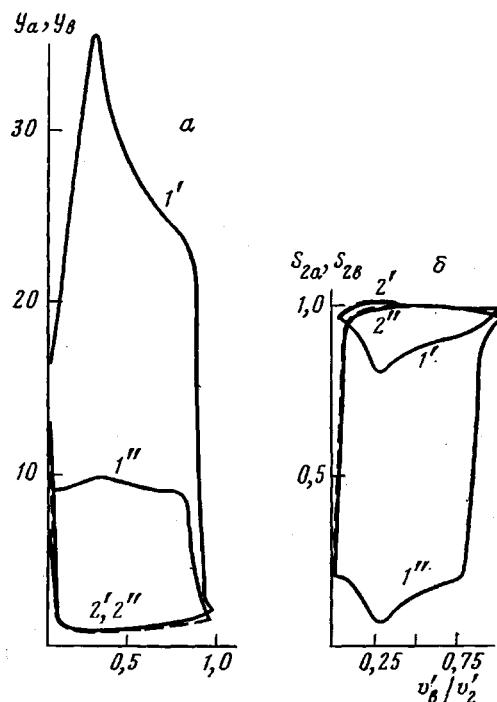


Рис. 6. Зависимость параметров дезориентации (*а*) и параметров порядка (*б*) от  $v'_b/v'_a$  на границе анизотропной фазы в растворе цепей ( $1', 1''$ ) и свободных стержней ( $2', 2''$ );  $x_a=80$  ( $1', 2'$ ) и  $x_b=10$  ( $1'', 2''$ )

ты  $x_b$  оказываются введенными в анизотропную фазу. Как показали проведенные нами расчеты, в этом случае они играют роль добавочного «связанного» растворителя как в изотропной, так и в анизотропной фазах. Более того, выбор конкретного значения  $x_b < x_{\min}$ , в частности отличие  $x_b$  от единицы, практически не сказывается на условиях межфазного равновесия, так что полученные результаты (рис. 4, *а*) эквивалентны результатам работ [5–7], где подробно рассматривался случай  $x_b=1$ . Как видно из рис. 4, *а* характерным свойством системы II является резкое сужение межфазной области [7]. При  $v_b > 0,1$  переход от изотропной к анизотропной фазе происходит практически без изменения концентрации. При этом граница анизотропной фазы несколько смещается в область концентраций  $v_a$ , меньших, чем для раствора макромолекул, состоящих только из сегментов *a*-типа. Соответственно анизотропная фаза реализуется при несколько меньшей упорядоченности длинных сегментов  $x_a$ . Величина  $y_a$  достигает значений  $\approx 30$ ; при отношении  $y_a/x_a \approx 0,4$ .

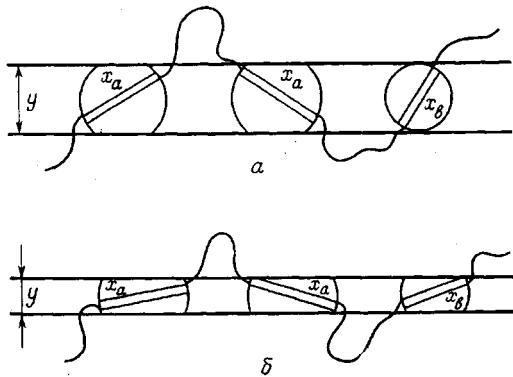


Рис. 7. Изменение ориентационной структуры анизотропного раствора с ростом концентрации: *a* – ориентированы только длинные сегменты ( $y_a < x_a$ ,  $y_b \approx x_b$ ); *б* – ориентированы все сегменты ( $y_a < x_a$ ,  $y_b < x_b$ )

Анизотропные свойства коротких сегментов  $x_b > 1$  проявляются в области высоких концентраций, вдали от границы фазового перехода. Как следует из рис. 4, б, построенного для макромолекул из сегментов  $x_a = 80$ ,  $x_b = 5$  в условиях, когда  $y_a < x_b$ , наблюдается ориентационное упорядочение коротких сегментов:  $y_b = y_a < x_b$  (хотя сами по себе они не мезогенные). Можно говорить в этом случае о «наведенном» упорядочении, связанном с вовлечением сегментов в анизотропную фазу.

**Система III:**  $x_a > x_b > x_{\min}$ ,  $x_a > 5x_b$ . На рис. 5, а представлены типичные фазовые диаграммы для значения  $x_a = 80$ ,  $x_b = 10$ . Видно, что различия между поведением раствора стержней и связанных сегментов весьма значительно. Граница анизотропной фазы в растворе стержней смешена в сторону высоких концентраций, двухфазная область занимает большую часть площади тройной диаграммы.

Для связанных сегментов общее положение двухфазной области приближенно описывается значением  $\bar{x}_w$  (по уравнению (18)), как это видно из рис. 5, б, а изменение ширины области показывает, что диаграмма переходная между диаграммами рис. 2 и рис. 4.

На рис. 6 представлены зависимости параметров  $y$  и  $S_2$  от состава анизотропной фазы. Видно, что в системе стержней анизотропное состояние практически всегда удовлетворяет условию  $y_a = y_b < 0,2x_b$ , т. е.  $S_{2a} > S_{2b} > 0,9$ . Высокая степень минимальной ориентации как длинных, так и коротких стержней обеспечивается большими значениями  $v'_2$  (рис. 5 и уравнение (15)).

Для системы связанных сегментов характерны две области составов, соответствующие разному поведению. При малом относительном содержании коротких сегментов  $x_b$  имеем  $y_a > x_b$  и  $y_b \approx x_b$ , так что  $S_{2a} = 0,8 - 0,9$ , а  $S_{2b} = 0,1 - 0,2$ . Таким образом, мезогенный характер коротких стержней практически не проявляется, система подобна системе II, двухфазная область резко сужена. При  $n_b > 40n_a$  короткие сегменты начинают приобретать некоторую степень порядка в анизотропной фазе. Изменение параметров порядка  $y_b$  и  $S_{2b}$  происходит при этом непрерывно, хотя и достаточно резко (рис. 6). В правой части диаграммы рис. 5 рассматриваемая система подобна системе I с мезогенными сегментами двух типов, прирабатывающими близкие значения  $y_a \approx y_b$  в анизотропном растворе. Отметим, что необходимость строгого рассмотрения распределения сегментов по ориентациям, указанная в начале работы, относится именно к системе III, в которой реализуются состояния с низкими значениями  $S_{2b}$  (рис. 6).

**Структура анизотропного раствора.** Полученные результаты показывают, что структура анизотропного атермического раствора на границе раздела фаз сильно зависит от характера гетерогенности растворенного вещества. При межмолекулярной гетерогенности (раствор смеси стержней) в анизотропном состоянии достигается высокая степень порядка всех

мезогенных стержней. При внутримолекулярной гетерогенности (свободносочлененные сегменты разной длины в цепи) анизотропную фазу формируют в первую очередь длинные сегменты, а вовлеченные в нее более короткие сегменты могут быть как слабо упорядоченными, так и практически неупорядоченными. Легко видеть (уравнения (12), (13) и (16)), что при  $y_b \approx x_b$   $y_a$  оказывается функцией только  $x_a$  и  $v_a'$ , т. е. степень упорядочения в растворе определяется длиной и концентрацией упорядочивающихся компонентов [7]; остальные компоненты выполняют функцию растворителя вне зависимости от того, включены ли они в цепь или свободны, способны или нет к ориентации в области более высоких концентраций. На рис. 7 схематически представлены ориентационная структура нематического раствора и ее изменение с ростом концентрации.

Подчеркнем в заключение, что нами были рассмотрены растворы цепей из свободносочлененных сегментов фиксированной длины. Установление ориентационного порядка в таких системах происходит лишь путем сегментального упорядочения [4, 5, 7]. В общем случае цепей со статически распределенными длинами сегментов возможно проявление и другого механизма упорядочения, приводящего к растяжению и ориентации цепей как целого [7, 8, 13].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
2. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 60.
3. Flory P. J. Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, № 1, p. 73.
4. Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1141.
5. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Горюнов А. Н. В кн.: IV Междунар. конф. сопр. стран по жидким кристаллам. Тбилиси, 1981, т. 2, с. 146.
6. Matheson R. R., Jr., Flory P. J. Macromolecules, 1981, v. 14, № 4, p. 954.
7. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2519.
8. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 201; Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.
9. Flory P. J., Ronca C. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 54, № 3-4, p. 289.
10. Flory P. J., Abe A. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1119.
11. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2110.
12. Abe A., Flory P. J. Macromolecules, 1978, v. 11, № 6, p. 1122.
13. Бирштейн Т. М. В кн.: I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdal', 1982, с. 71.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
17.X.1983

#### PHASE EQUILIBRIA INADIATHERMAL SOLUTIONS OF RIGID MACROMOLECULES CONTAINING FREELY JOINTED SEGMENTS OF VARIOUS LENGTH

Birshtein T. M., Merkur'eva A. A.

#### Summary

Basing on the Flory method (1956, 1978) the formation of liquid-crystalline phase in adiathermal solutions of long chains consisting of freely jointed rod-like segments of various length has been studied. The necessity of rigid account of distribution of segments orientations in the nematic phase is shown. The phase diagrams for the case of two lengths of segments having the axial ratios  $x_a$  and  $x_b$  ( $x_a > x_b$ ) are discussed. For  $x_b/x_a \approx 0.2$  (system I) the solution of chains having the mesogenic segments can be described rather well as a monomolecular solution of chains having particles with the axial ratio  $x_w$  being equal to the weighted average value of  $x_a$  and  $x_b$ . In the system II where only long segments ( $x_a$ ) are mesogenic the appearance of short segments is accompanied by fast narrowing of interphase region. For the volume fraction of short segments  $V_b' > 0.1$  the phase transition proceeds practically without interphase region at almost constant value of  $V_a$ . In the system III with  $x_b/x_a \leq 0.2$  the anisotropic properties of short segments are manifested only at rather high concentrations. The phase diagram of the system III is a transitional one between cases I and II.