

Полученные результаты показывают, что условия синтеза полимерной оболочки влияют не только на степень покрытия поверхности наполнителя, но и на стойкость этой оболочки к высокотемпературным сдвиговым усилиям при переработке материала. Можно предположить также, что высокое качество исходного покрытия — существенное условие его устойчивости в процессах переработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьяковский Ф. С., Новокшенова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И. А. с. 763379 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 58.
2. Howard E. G., Lipscomb R. D., McDonald R. N., Glasar B. L., Tullock C. W., Colette L. W. Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1981, v. 20, № 3, p. 421.
3. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.
4. Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наук. думка, 1981.
5. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649.

Научно-производственное объединение  
«Норпласт»

Поступила в редакцию  
5.V.1984

УДК 541.64:539.2

### ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НЕМАТИК — ИЗОТРОПНЫЙ РАСПЛАВ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЧНО ГИБКИХ МОЛЕКУЛ

*Першин В.л. К., Коноплев В. А.*

В статистических теориях нематических жидкких кристаллов (НЖК), хорошо описывающих ориентационное упорядочение в системе, обычно не учитываются конформационные степени свободы формирующих мезофазу частиц [1]. Однако в ряде случаев (полимерные жидкие кристаллы, парафины, липиды) экспериментальные данные показывают, что влияние гибкости молекул на фазовые превращения оказывается значительным [2, 3]. В настоящей работе предложена модель НЖК, которая позволяет учесть конформационную подвижность частиц и исследовать ее влияние на процесс ориентационного разупорядочения, происходящего в системе при повышении температуры.

Следуя работе [4], запишем гамильтониан межмолекулярного взаимодействия в виде

$$H = - \sum_{i \neq j} A_{ij} P_2(\cos \theta_{ij}) [1 - \sigma(l_i)] [1 - \sigma(l_j)] + \sum_j E(l_j), \quad (1)$$

где  $P_2$  — полином Лежандра второго порядка;  $\theta_{ij}$  — угол между длинными осями  $i$  и  $j$  молекул;  $A_{ij}$  — параметр эффективного трансляционного взаимодействия этих молекул;  $\sigma(l_j)$  — параметр, характеризующий величину ориентационно-зависимой части взаимодействия, когда  $j$  молекула имеет конформацию  $l_j$ ;  $E(l_j)$  — соответствующая конфигурационная энергия. Статистическую задачу в отличие от [4] будем решать в рамках вариационного принципа [5]  $F \leq F_v = F_0 + \langle H - H_0 \rangle$ ;  $F_0 = -kT \ln \text{Sp} e^{-E_0/kT}$ , который позволяет определить верхнюю границу  $F_v$  свободной энергии системы  $F$ . Усреднение  $\langle \dots \rangle$  проводится с пробным гамильтонианом

$$H_0 = \rho \sum_{i,\delta} (\theta_{i+\delta} - \theta_i)^2 + h \sum_j \sigma(l_j) + \sum_j E(l_j), \quad (2)$$

где  $i$ ,  $\delta$  — суммируют частицы и  $z$  их ближайших соседей соответственно;  $\rho$ ,  $h$  — вариационные параметры. Переход к фурье-представлению  $\theta(\mathbf{r}) = \sum_q \theta_q \exp(iq\mathbf{r})$  и использование приближения двух состояний, в ко-

тором все возможные конфигурации цепей молекул разделяются на два типа — «длинные» ( $\sigma=\sigma_1$ ) и «короткие»  $\sigma=\sigma_2$  ( $0 < \sigma_1 < \sigma_2 < 1$ ), позволяют найти вариационную свободную энергию

$$F_v = -\frac{kT}{2} \sum_q \ln \frac{\pi a z y}{V q^2} - N k T \ln (z_1 e^{-h\sigma_1/kT} + z_2 e^{-h\sigma_2/kT}) - \frac{1}{4} N A z (3e^{-2y} + 1) (1 - \langle \sigma \rangle)^2 - N h \langle \sigma \rangle - \frac{1}{2} N k T, \quad (3)$$

где  $A = A_{ii+1}$ ,  $N$  — число частиц в объеме  $V$ ,  $a$  — межмолекулярное расстояние;  $kT/3\rho z = y = \langle (\theta_{i+1} - \theta_i)^2 \rangle$  — локальная ориентационная флуктуация;  $z_i = \sum_j \exp[-E(l_j)/kT]$ ,  $i=1, 2$ .

Прямой расчет  $\langle \sigma \rangle$  и условия стационарности  $\partial F_v / \partial \rho = \partial F_v / \partial h = 0$  приводят к системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{kT}{3A z \sigma_2^2} = t = y e^{-2y} (1 + \alpha - x)^2 \\ x = \frac{\alpha + z^* e^{-x/kT}}{1 + z^* e^{-x/kT}}, \end{cases} \quad (4)$$

описывающей температурное развитие локальных ориентационных флуктуаций  $y(t)$  и конформационного беспорядка  $x(t)$  ( $x = \langle \sigma \rangle / \sigma_2$ ). В системе (4)  $\alpha = \sigma_1 / \sigma_2$ ,  $z^* = z_1 / z_2$ ,  $\kappa = A z \sigma_2^2 (1 - \alpha) (3e^{-2y} + 1) (1 + \alpha - x)$ . Согласно [4], параметр  $\alpha$  характеризует гибкость частицы, которая уменьшается при его увеличении, а параметр  $z^*$  — длину молекулы. Последнее следует из приближенной оценки

$$\ln z^* \approx \frac{1,51}{1 + 2 \exp(\Delta E / kT)} \cdot n, \quad (5)$$

где  $n$  — число углеводородных атомов в цепи, а  $\Delta E$  — разность энергий между гош- и транс-конформациями молекулы [4].

Классический параметр ориентационного порядка  $S_2 = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle$ , вычисленный в дебаевском приближении [6], имеет вид

$$S_2 = \frac{1}{4} \{3 \exp(-\xi y) + 1\}, \quad \xi = z (6\pi^2)^{1/3} / 2\pi^2 \quad (6)$$

Отметим, что это выражение получено в предположении о конечности относительных смещений частиц и потому правильно описывает только ориентационно-упорядоченное состояние.

Аналитически разрешить систему (4), определяющую неявно функции  $y(t)$  и  $x(t)$ , не удается. Численные расчеты показывают, что действительные корни системы существуют в ограниченном температурном интервале, верхняя граница которого  $t_c$  является точкой разрушения дальнего ориентационного порядка. На рис. 1 показаны температурные зависимости среднеквадратичных относительных ориентационных смещений  $y(t)$ , параметров конформационного беспорядка  $x(t)$  и ориентационного порядка  $S_2(t)$  для системы молекул одинаковой длины ( $\ln z^* = 10$ ) и различной гибкости. Кривые 1 описывают поведение молекул с высокой степенью гибкости ( $\alpha = 0,1$ ), кривые 3 относятся к предельному случаю абсолютно же-

стких частиц ( $\alpha=1$ ), а кривые 2 соответствуют промежуточному случаю ( $\alpha=0,9$ ). Из сравнения систем гибких и жестких частиц (рис. 1, a), видно, что во всех трех случаях при повышении температуры почти линейное возрастание  $y(t)$  становится резко нелинейным в окрестности  $t_c$ . Однако область нелинейности  $y(t)$  и критические значения  $t_c$  и  $y_c=y(t_c)$ , которые

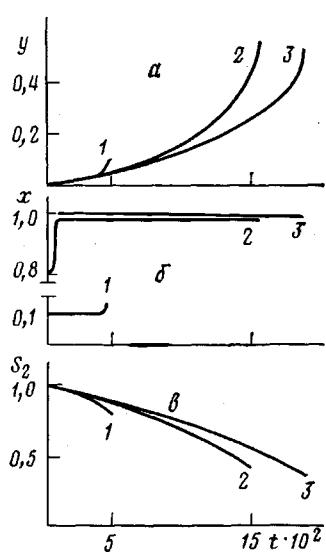


Рис. 1

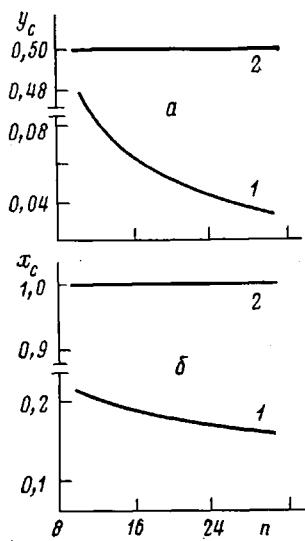


Рис. 2

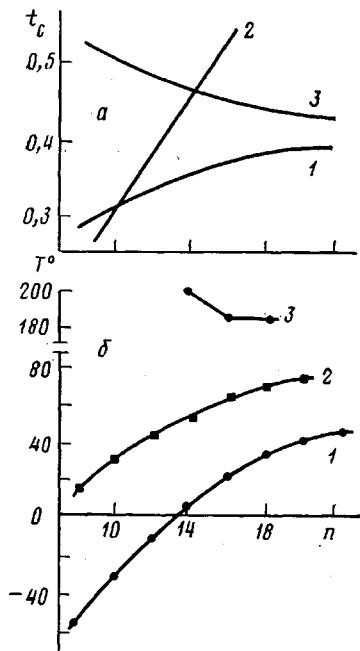


Рис. 3

количественно близки для систем жестких и незначительно гибких молекул (кривые 3 и 2), существенно различаются для случаев малой и большой лабильности частиц (кривые 2 и 1). Графики  $S_2(t)$ , вычисленные по соответствующим функциям  $y(t)$ , представлены на рис. 1, в.

Из рис. 1, а, в следует, что с увеличением гибкости молекул уменьшаются критические ориентационные флуктуации  $y_c$  и температура  $t_c$ , а фа-

Рис. 1. Температурные зависимости среднеквадратичных относительных ориентационных флуктуаций  $y(t)$  (а), параметров конформационного беспорядка  $x(t)$  (б) и ориентационного порядка  $S_2(t)$  (в) для системы молекул одинаковой длины ( $\ln z=10$ ) при  $\alpha=0,1$  (1); 0,9 (2) и 1,0 (3)

Рис. 2. Зависимости критических значений ориентационного (а) и конформационного (б) беспорядка от длины частиц при  $\alpha=0,1$  (1) и 0,9 (2)

Рис. 3. Теоретические (а) и экспериментальные [4] (б) зависимости температур фазового перехода от длины молекул: а:  $\alpha=0,1$  (1); 0,9 (2) и 1,0 (3); б: 1 - парафины; 2 - одноосновные алифатические кислоты; 3 - диацилфосфатидилэтаноламины

зовий переход происходит из состояния с большим ориентационным упорядочением. Конформационный порядок отличен от нуля во всей области существования мезофазы (рис. 1, б). Однако в случае, когда конформационные состояния молекул сильно различаются степенью гибкости ( $\sigma_1 \ll \sigma_2$ ) уже достаточно малая доля конформационно разупорядоченных частиц значительно понижает ориентационную устойчивость системы (рис. 1, кривые 1). Наоборот, в случае относительно жестких частиц, хотя при  $t \ll t_c$  и происходит резкий скачок параметра конформационного беспорядка (рис. 1, б, кривая 2), это не оказывает заметного эффекта на развитие структурной неустойчивости. Последнее целиком обусловлено тем, что малой гибкости молекул соответствует почти конформационно-однородное состояние системы ( $\sigma_1 \approx \sigma_2$ ).

Величины  $x_c$  и  $y_c$  характеризуют соответственно предельную степень конформационного и ориентационного беспорядка, который достигается в точке  $t_c$ . Зависимости этих параметров от длины молекул (уравнение (5)) представлены на рис. 2. Видно, что в случае почти жестких частиц ( $\alpha = -0,9$ ) происходит незначительный рост значений  $x_c$  и  $y_c$  (кривые 2) с увеличением длины молекулярной цепи, которые близки к соответствующим величинам для системы жестких частиц ( $x_c = 1$ ,  $y_c = 0,5$ ). В случае гибких молекул ( $\alpha = 0,1$ ) наблюдается обратная тенденция: значения  $x_c$  и  $y_c$  уменьшаются с увеличением  $n$  (кривые 1). Это означает уменьшение устойчивости ориентационно-упорядоченной системы с ростом длины гибких молекул, в то время как для жестких частиц она незначительно возрастает.

На рис. 3, а кривыми 1 и 2 представлены графики безразмерной температуры  $t_c = kT_c / 3A_0 z \sigma_2^2$ , построенные по соответствующим кривым рис. 2. Расчет выполнен в рамках обычно принятого предположения о линейной зависимости параметра трансляционного взаимодействия  $A$  от длины молекул ( $A = A_0 \ln z^*$ ) [4]. Для жестких частиц зависимость  $t_c(n)$  линейна, а для гибких — выпукла вверх, что по тенденции совпадает с известными экспериментальными данными для гомологических рядов парафинов и липидов [7] (рис. 3, б, кривая 1 — парафины, кривая 2 — одноосновные кислоты). Кривая 3 на рис. 3, а соответствует зависимости  $t_c = kT_c / 3A_1 z \sigma_2^2$ , рассчитанной для гибких молекул в предположении о независимости  $A$  от  $n$ :  $A = A_1 \gg A_0$ . Последнее не является физически обоснованным для частиц, взаимодействующих только с ван-дер-ваальсовыми силами, однако может быть оправданным в том случае, когда существуют дополнительные силы, стабилизирующие эффективное трансляционное взаимодействие. Подобная ситуация наблюдается, например, в липидах, способных образовывать межмолекулярные водородные связи. Для этих веществ температуры плавления несколько убывают при увеличении числа углеводородных атомов в гидрофобных цепях, а графики  $t_c(n)$  имеют выпуклость вниз (рис. 3, б, кривая 3). Такое поведение и описывается качественно кривой 3 на рис. 3, а.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
- Bosch A., Maissa P., Sixon P. Phys. Letters A, 1983, v. 94, № 6–7, p. 298.
- Sigand G., Yoon D. Y., Griffin A. C. Macromolecules, 1983, v. 6, № 6, p. 875.
- Kimura H., Nakano H. Molec. Cryst. Liquid. Cryst., 1981, v. 68, № 1–2, p. 1237.
- Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982, с. 177.
- Faber T. E. Proc. Roy. Soc. London A, 1977, v. 5, № 1, p. 247.
- Ивков В. Г., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981, с. 220.
- Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
10.V.1984