

УДК 541.64:5392

## К ТЕОРИИ НЕМАТИЧЕСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Семенов А. Н., Хохлов А. Р.

Предложен единый метод, позволяющий исследовать ЖК-упорядочение в полимерных растворах произвольной концентрации в расплавах. Метод учитывает как силы стерического отталкивания между макромолекулами, так и силы притяжения между ними и применим к полимерам с произвольной структурой, механизмом гибкости и соотношением между полной длиной макромолекулы  $L$  и сегментом Куна  $l$  как предельно жесткоцепным ( $L \ll l$ ), так и полугибким ( $L \gg l$ ).

Способность к образованию нематической ЖК-фазы — характерное свойство растворов и расплавов достаточно жесткоцепных полимеров [1—5]. Теоретическому исследованию соответствующего фазового перехода посвящено в последнее время большое число работ [6—16]. Разумеется, этот переход происходит по-разному в зависимости от того, рассматриваем ли мы разбавленный полимерный раствор, концентрированный раствор или расплав, относительно короткие стержнеобразные макромолекулы или длинные полугибкие цепи.

В недавней серии работ [13—16] мы проанализировали в рамках единого подхода ЖК-упорядочение в разбавленных растворах жесткоцепных макромолекул (т. е. макромолекул, у которых длина куновского сегмента  $l$  намного превышает их характерную толщину  $d$ ) с частичной гибкостью различного характера. При этом был рассмотрен лишь случай атермического полимерного раствора, когда взаимодействие сегментов цепи сводится к чисто стерическому (отталкивание за счет взаимной непроницаемости сегментов), а притяжение участков цепи считается очень малым. Даже в этом случае оказалось, что свойства ЖК-перехода существенно зависят не только от отношений  $L/l$  и  $l/d$  ( $L$  — полная длина макромолекулы), характеризующих величину частичной гибкости, но и от механизма гибкости (свободносочлененный, персистентный или поворотно-изомерный).

Разнообразие возможных качественно различных типов ЖК-упорядочения должно еще более возрасти, если рассматривать фазовые переходы при наличии притяжения сегментов. При этом, как известно [11, 17], уже нельзя ограничиваться случаем лишь разбавленных растворов, необходимо уметь правильно описывать очень концентрированные ориентационно упорядоченные полимерные системы, а следовательно, и расплавы. Изучение нематического упорядочения в полимерных расплавах, происходящего при изменении температуры (термотропный случай), представляет существенный самостоятельный интерес.

Ясно, что теоретическое изучение ЖК-фазового перехода в каждой конкретной ситуации представляет собой самостоятельную задачу, которая должна решаться наиболее подходящим для этого методом. Учитывая, однако, что эти методы в разных случаях (например, для исследования разбавленного раствора и расплава) могут сильно различаться, с целью наиболее полного сопоставления результатов, получающихся в этих случаях, и составления общей картины имеющихся тенденций и качественных особенностей целесообразно попытаться описать нематическое упорядочение в полимерных растворах произвольной концентрации и

расплавах в рамках единой приближенной теории, улавливающей основные качественные эффекты. Построению такой теории и посвящена настоящая работа.

Большинство известных в литературе теоретических работ по исследованию ЖК-упорядочения в полимерных системах базируется на одном из двух классических подходов, предложенных Онзагером [18] и Флори [17]. Ясно, однако, что сами по себе эти подходы непригодны для построения единой теории, о которой шла речь выше. Метод Онзагера применим лишь при малых концентрациях полимера в растворе и, следовательно, не может быть использован для описания ориентационного упорядочения в полимерных расплавах и концентрированных растворах. Метод Флори основан на решеточной модели, которая однозначно задает механизм гибкости цепи и, кроме того, в большинстве случаев (за исключением случая абсолютно жестких стержней или включенных в цепь жестких сегментов) не учитывает факт континуального распределения звеньев цепи по ориентациям. В работах [11, 12] сделана попытка прозвести синтез положительных черт подходов Онзагера и Флори, однако изложенная в этих работах теория применима лишь к ограниченному кругу задач.

В настоящей работе предложен единый метод, позволяющий исследовать ЖК-упорядочение в растворах и расплавах полимерных цепей произвольной концентрации с произвольным механизмом гибкости для случаев предельно жесткоцепных ( $L \ll l$ ) и полугибкоцепных ( $L \gg l$ ) макромолекул. Обобщения этого метода на случай макромолекул с  $L \sim l$ , а также на случай сополимеров, включающих жесткие и гибкие фрагменты цепи (случай наиболее интересный с точки зрения термогорячих полимерных жидкых кристаллов), не вызывают затруднений и будут рассмотрены в последующих публикациях. Предлагаемый метод не претендует на абсолютную строгость, однако, как мы полагаем, он позволяет выявить основные тенденции и качественные особенности в ориентационном упорядочении полимерных систем.

Наш метод основан на обобщении рассмотрения работ [13–16], в которых речь шла о разбавленных атермических полимерных растворах, на случай растворов произвольной концентрации (а также расплавов) и произвольного качества растворителя. Поэтому в следующем разделе мы суммируем нужные для дальнейшего положения работ [13–16]. Далее обсудим обобщения, необходимые для того, чтобы распространить наше описание на случай растворов произвольной концентрации. В последнем разделе проведен учет сил притяжения между участками полимерных цепей, что позволяет рассматривать растворители произвольного качества. Применение предлагаемого метода для исследования ЖК-перехода в полимерных растворах и расплавах содержится в работах [19, 20].

**Свободная энергия разбавленных атермических растворов жесткоцепных полимеров.** В настоящей работе мы будем рассматривать растворы и расплавы следующих объектов: *a)* предельно жесткоцепных макромолекул ( $L \gg l$ ), т. е. длинных жестких стержней длины  $L$  и диаметра  $d$  (рис. 1, *a*); *b)* полугибких макромолекул ( $L \gg l$ ) со свободносочлененным механизмом гибкости, т. е. длинных цепей шарнирно-связанных жестких сегментов длины  $l$  и диаметра  $d$  (рис. 1, *б*); *c)* полугибких макромолекул с персистентным (однородно распределенным вдоль контура цепи) механизмом гибкости (рис. 1, *в*); *г)* полугибких макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости (рис. 1, *г*), состоящих из элементарных субъединиц длины  $a$  и диаметра  $d$ , причем угол  $\gamma_0$  между соседними субъединицами с вероятностью  $p \ll 1$  равен  $60^\circ$  (*гош-конформация*), а с вероятностью  $1-p$  —  $0^\circ$  (*транс-конформация*) [21].

Пусть мы имеем разбавленный атермический раствор одного из перечисленных объектов. Условимся называть «сегментом» в случае рис. 1, *а* всю макромолекулу (стержень), в случае рис. 1, *б* — прямолинейный участок цепи между двумя точками сочленения, в случае рис. 1, *в* и *г* — участок цепи, равный по длине сегменту Куна. Пусть  $N$  есть полное число сегментов, растворенных в объеме  $V$ ,  $c=N/V$ ,  $T$  — температура, а  $f(\mathbf{n})$  —

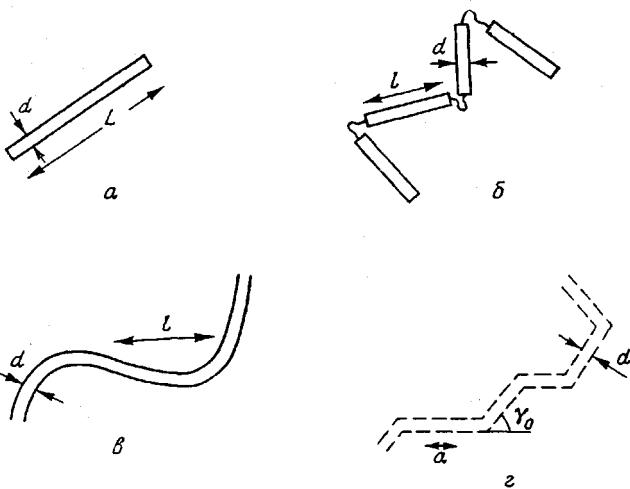


Рис. 1. Модель жесткоцепных макромолекул: а – длинный жесткий стержень; б – полугибкая свободносочлененная макромолекула; в – полугибкая персистентная макромолекула; г – полугибкая макромолекула с поворотно-изомерным механизмом гибкости

функция распределения по ориентациям тангенциальных к цепи единичных векторов  $\mathbf{n}$  (в случаях рис. 1, а и б эта функция есть функция распределения сегментов по ориентациям).

Примем следующее условие нормировки для  $f(\mathbf{n}) : \int f(\mathbf{n}) d\Omega = 1$ ,  $d\Omega$  – элемент телесного угла.

Тогда, как показано в работах [13–16], свободную энергию раствора можно записать в виде суммы трех слагаемых  $F = F_1 + F_2 + F_3$ , где член  $F_1$  отвечает трансляционной энтропии поступательного движения макромолекул, член  $F_2$  – энтропии ориентационного упорядочения, а член  $F_3$  описывает свободную энергию стерического взаимодействия сегментов во втором виримальном приближении. В работе [13] показано, что трансляционную энтропию следует учитывать лишь для предельно жесткоцепных, но не для полугибкоцепных макромолекул, поэтому (буквы после номера формулы соответствуют объектам, изображенным на рис. 1)

$$F_1 = NT \ln c \quad (1a)$$

$$F_1 = 0 \quad (1b-g)$$

Вклад в свободную энергию за счет энтропии ориентационного упорядочения может быть записан в виде [13–16]

$$F_2 = NT \int f(\mathbf{n}) \ln f(\mathbf{n}) d\Omega \quad (2a, b)$$

$$F_2 = NT \int [\nabla f(\mathbf{n})]^2 / (4f(\mathbf{n})) d\Omega \quad (2b)$$

$$F_2 = -NT \frac{l}{a} \int f(\mathbf{n}) \ln \frac{\hat{g}\psi}{\psi} d\Omega, \quad (2c)$$

где вспомогательная функция  $\psi(\mathbf{n})$  в соотношении (2c) связана с  $f(\mathbf{n})$  равенством

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

$$\hat{g}\psi = (1-p)\psi + 2p \int \delta(\mathbf{n}\mathbf{n}' - \cos\gamma_0) \psi(\mathbf{n}') d\Omega' / (4\pi) \quad (3c)$$

Нетрудно показать, что для модели, изображенной на рис. 1, г, длина  $l$  сегмента Куна есть

$$l/a = \frac{1}{p \sin^2 \gamma_0} - 1 = \frac{4}{p} - 1 \quad (4c)$$

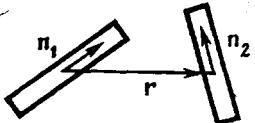


Рис. 2

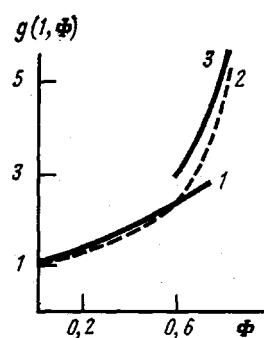
Рис. 2. Два стержня с ориентациями  $n_1$  и  $n_2$ Рис. 3. Функция  $g(1; \Phi)$  для системы твердых шаров:  
1 – теория Кирквуда, 2 – аппроксимация (8), 3 – теория свободного объема

Рис. 3

Следует отметить, что в пределе  $p \ll 1$  или  $l \gg a$  формулы (2г)–(4г) могут быть существенно упрощены [16]. Мы, однако, не будем проводить такого упрощения, поскольку в дальнейшем придется сталкиваться со случаем не слишком малых значений  $p$ , при этом все написанные выше формулы остаются справедливыми не только для жесткоцепных ( $l \gg d$ ), но и для гибких ( $l \sim d$ ) макромолекул.

Что же касается свободной энергии стерического взаимодействия сегментов  $F_3$ , то, как показано в работах [13, 14], для всех случаев во втором вириальном приближении (которое применимо для описания упорядочения в разбавленном растворе)

$$F_3 = NTc\tilde{l}^2 d \int |\sin \gamma| f(n_1) f(n_2) d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (5)$$

где  $\tilde{l}=L$  в случае жестких стержней и  $\tilde{l}=l$  для полугибких цепей, а  $\gamma$  – угол между векторами  $n_1$  и  $n_2$ . Разумеется, соотношение (5) является точным лишь для достаточно жестких полимерных цепей,  $l \gg d$ .

Формулы (1)–(5) полностью задают свободную энергию раствора для рассматриваемых случаев. Дальнейшее исследование свойств ЖК-упорядочения для этих случаев проводится стандартным образом [13–16].

**Свободная энергия атермических растворов жесткоцепных полимеров произвольной концентрации.** Пусть теперь мы имеем раствор одного из объектов, изображенных на рис. 1, причем объемная доля полимера в растворе не обязательно мала. Очевидно, что свободная энергия раствора по-прежнему может быть записана в виде  $F=F_1+F_2+F_3$ , причем для слагаемых  $F_1$  и  $F_2$  справедливы формулы (1)–(4). Что же касается свободной энергии  $F_3$ , в растворе произвольной концентрации она уже, конечно, не может быть записана в виде соотношения (5) с использованием второго вириального приближения.

Рассмотрим сначала задачу приближенного вычисления свободной энергии  $F_3$  стерического отталкивания сегментов за счет их взаимной непроницаемости в растворе произвольной концентрации для случая длинных жестких стержней (рис. 1). При этом будем следовать идеям, развитым Парсонсом в работе [10].

Пусть  $n_1$  и  $n_2$  – ориентации двух стержней, а  $r$  – вектор, соединяющий их центры масс (рис. 2). В работе [10] показано, что разумное приближение для парной корреляционной функции раствора стержней  $g(r, n_1, n_2; c)$ , которое качественно правильно описывает поведение раствора во всем диапазоне концентраций, основано на предположении, что

$$g(r, n_1, n_2; c) = g(r/\sigma; c), \quad (6)$$

где  $r=|r|$ ,  $\sigma=\sigma(n_1, n_2)$  – минимальное расстояние, на которое могут

сблизиться стержни, а  $n = r/r$ . Предположение (6) является точным в разбавленном растворе, а в концентрированной системе оно соответствует приближению типа среднего поля, разделяющему ориентационные и трансляционные степени свободы. Поскольку, как уже указывалось, мы здесь стремимся не к абсолютной строгости, а к выявлению основных качественных тенденций, будем в дальнейшем считать предположение (6) выполненным.

Тогда, как показано в работе [10], свободную энергию  $F_3$ , связанную со стерическим взаимодействием стержней, можно записать в виде (ср. с соотношением (5))

$$F_3 = NTJ(c)L^2d \int |\sin \gamma| f(\mathbf{n}_1)f(\mathbf{n}_2)d\Omega_1 d\Omega_2, \quad J(c) = \int_0^c g(1; c)dc \quad (7)$$

Задача вычисления  $F_3$  сводится, таким образом, к нахождению функции  $g(1; c)$ .

Приближение (6) в случае чисто стерического взаимодействия можно трактовать несколько более широко как предположение о независимости функции  $g(r/\sigma; c)$  от конкретной формы растворенных частиц [10]. Поэтому коль скоро это предположение принимается, функцию  $g(1; c)$ , которая нам необходима для вычисления свободной энергии  $F_3$ , можно непосредственно заимствовать из хорошо разработанной теории стерически взаимодействующих шаров. Термодинамические характеристики раствора твердых шаров были вычислены в суперпозиционном приближении в работе [22]. Результаты соответствующего расчета, показанные на рис. 3, удобно аппроксимировать выражением

$$g(1; c) = \frac{1}{1-\Phi}, \quad (8)$$

где  $\Phi = c/c_{\max}$  — степень упаковки твердых шаров. Точность аппроксимации (8) не превышает расхождений между различными модификациями суперпозиционного приближения и составляет 15% [23]. Следует также отметить, что поведение функции (8) при  $\Phi$ , близких к единице, согласуется с теорией свободного объема [24, 25], которую часто используют в случае больших плотностей:  $g(1; c) = 3\Phi^{-\frac{1}{2}} / [(8\pi)^{\frac{1}{2}}(1-\Phi)^{\frac{1}{2}}]$  (рис. 3). Таким образом, соотношение (8), по-видимому, является простейшим соотношением, качественно правильно описывающим поведение раствора твердых шаров во всей области концентраций. Для целей настоящей работы приближение (8) является вполне достаточным, поэтому мы не стали его уточнять с помощью более современных модификаций.

Подставив соотношение (8) в равенство (7), получим окончательно приближенное выражение для свободной энергии  $F_3$  стерического взаимодействия стержней в растворе произвольной концентрации

$$F_3 = NT \frac{L}{d} \ln \frac{1}{1-\Phi} \int \frac{4}{\pi} |\sin \gamma| f(\mathbf{n}_1)f(\mathbf{n}_2)d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (9)$$

При получении выражения (9) для определенности положили  $c_{\max} = 4/(\pi L d^2)$ , поэтому  $\Phi$  — это одновременно степень упаковки и объемная доля полимера в растворе. (В действительности эти величины слегка отличаются друг от друга, однако для наших целей это совершенно несущественно.)

Легко видеть, что в пределе  $\Phi \ll 1$  мы возвращаемся к выражению (5), справедливому для разбавленного раствора.

Следует отметить, что в настоящее время наиболее распространенным подходом к вычислению стерической части свободной энергии  $F_3$ , применимому к полимерным задачам является решеточный метод Флори [6, 17, 26]. Выражение (9), по сути дела, — континуальный аналог выражения, используемого Флори. Действительно, теория Флори (например, работа [6]) в его обозначениях дает

$$F_3/T = n_1 \ln v_1 - (n_1 + \bar{y}n_x) \ln [1 - v_x(1 - \bar{y}/x)] + n_x \bar{y}, \quad (10)$$

где  $\bar{y} = \frac{4}{\pi} x \langle \sin \psi \rangle$ ,  $\psi$  — угол между направлением стержня и осью упорядочения. Для удобства сравнения этого выражения с формулой (9) рассмотрим сильно упорядоченное состояние, когда  $\langle \sin \psi \rangle \ll 1$ , и перейдем к нашим обозначениям; тогда соотношение (10) приводится к виду

$$F_s = NT \frac{4}{\pi} \frac{L}{d} \ln \frac{1}{1-\Phi} \langle \sin \psi \rangle, \quad (11)$$

что отличается от равенства (9) лишь заменой  $\gamma$  на  $\psi$ . Таким образом, выражение (9), сохраняя все достоинства соответствующего соотношения в теории Флори, свободно от недостатков этой теории, обусловленных соотнесением с заранее заданной пространственной решеткой.

Перейдем теперь к случаю растворов полугибких цепей с различными механизмами гибкости (рис. 1, б—г). Напомним, что в разбавленном пределе выражение для свободной энергии  $F_s$  описывалось формулой (5) вне зависимости от механизма гибкости цепи, а единственное отличие при переходе от жестких стержней ( $L \ll l$ ) к полугибким цепям ( $L \gg l$ ) заключалось в замене длины стержня  $L$  на длину сегмента Куна  $l$ . Доказательство этого обстоятельства, проведенное в работах [13, 14], можно без всяких изменений перенести на случай растворов произвольной концентрации (это доказательство по сути дела основано на том, что полугибкие цепи можно всегда разбить на элементарные участки длины  $\lambda (l \gg \lambda \gg d)$ , представляющие собой длинные жесткие стержни). Поэтому общее выражение для стерической части свободной энергии в растворах объектов, изображенных на рис. 1, может быть записано в виде

$$F_s = NT \frac{l}{d} \ln \frac{1}{1-\Phi} \int \frac{4}{\pi} |\sin \gamma| f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) d\Omega_1 d\Omega_2, \quad (12)$$

где, как и ранее,  $l=L$  для жестких стержней и  $l=l$  для полугибких цепей.

**Свободная энергия при наличии сил притяжения.** Предположим теперь, что рассматриваемый нами раствор жесткоцепных макромолекул не является атермическим, т. е. помимо сил стерического отталкивания между участками полимерных цепей действуют и силы притяжения произвольной природы. Ясно, что при этом к свободной энергии должно быть добавлено слагаемое  $F_t$ , описывающее влияние сил притяжения.

Легко показать, что в том случае, когда характерный радиус сил притяжения  $r_a$  намного превышает характерную толщину цепей  $d (r_a \gg d)$ , влияние сил притяжения может быть описано средним полем вида

$$U(\mathbf{n}) = -(\tilde{l}/d) \Phi [u_0 + \eta u_a P_2(\mathbf{n}\mathbf{n}_0)], \quad (13)$$

где  $u_0$  и  $u_a$  — константы, характеризующие соответственно изотропную и анизотропную части сил притяжения (общий множитель  $\tilde{l}/d$  выделен для удобства);  $\eta = \langle P_2(\mathbf{n}\mathbf{n}_0) \rangle = \int f(\mathbf{n}) P_2(\mathbf{n}\mathbf{n}_0) d\Omega$  — определенный обычным образом параметр порядка;  $P_2(\mathbf{n}\mathbf{n}_0)$  — второй полином Лежандра;  $\mathbf{n}_0$  — направление оси анизотропии. По порядку величины  $u_0, u_a \sim W r_a / d$ , где  $W$  — характерная энергия межмолекулярного взаимодействия. Свободная энергия  $F_t = \frac{1}{2} N \int f(\mathbf{n}) U(\mathbf{n}) d\Omega$  (ср. [27]) оказывается равной

$$F_t = -\frac{1}{2} N \frac{\tilde{l}}{d} \Phi (u_0 + u_a \eta^2) \quad (14)$$

Несмотря на то что соотношение (14) строго справедливо лишь при условии  $r_a \gg d$ , мы будем применять его и в общем случае ( $r_a \sim d$ ). Полагаем, что допускаемые при этом ошибки изменяют результаты лишь количественно и не влияют на качественные эффекты, происходящие в рассматриваемых нами системах.

Формулы (1), (2), (12) и (14) полностью определяют свободную энергию полимерной системы, будь то полимерный раствор или расплав. Дальнейшая конкретизация этих формул, а также применение их для исследования фазовых переходов в лиотропных и термотропных полимерных ЖК-системах содержатся в последующих двух статьях [19, 20].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
3. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
4. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М.: Наука, 1981.
5. Polymer Liquid Crystals/Ed. by Ciferri A., Krigbaum W. R., Meyer R. B. N.Y.: Acad. Press, 1982.
6. Flory P. J., Ronca G. Molec. Cryst. Liquid Cryst., 1979, v. 54, № 3, p. 289.
7. Warner M., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 6327.
8. Cotter M. A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 3, p. 1098.
9. Cotter M. A., Wacker D. C. Phys. Rev. A, 1978, v. 18, № 6, p. 2669.
10. Parsons J. D. Phys. Rev. A, 1979, v. 19, № 3, p. 1225.
11. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1981.
12. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
13. Khokhlov A. R. Phys. Letters A, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
14. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica. A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
15. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica. A, 1982, v. 112, № 3, p. 605.
16. Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.
17. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 73.
18. Onsager L. Ann. N.-Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, № 4, p. 627.
19. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 1, с. 132.
20. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 1, с. 141.
21. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.: Наука, 1969.
22. Kirkwood J. D., Maun E. K., Alder B. J. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 8, p. 1040.
23. Хиль Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
24. Tonks L. Phys. Rev., 1936, v. 50, № 10, p. 955.
25. Eyring H., Hirschfelder J. O. J. Phys. Chem., 1937, v. 41, p. 249.
26. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 60.
27. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22.V.1984

## TO THE THEORY OF NEMATIC ORDERING IN POLYMER SYSTEMS

Semenov A. N., Khokhlov A. R.

### Summary

The general method permitting to study the liquid-crystalline ordering in polymer solutions of any concentration and melts is proposed. The method takes into account both the forces of steric repulsion between macromolecules and forces of attraction between them. The method can be applied to polymers having any structure, mechanism of flexibility and ratio between the length of a macromolecule  $L$  and Kuhn segment  $l$  both to completely stiff ( $L \ll l$ ) and semiflexible ( $L \gg l$ ) chains.