

УДК 541.64:539(199+2)

**НЕМАТИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАСТВОРАХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ  
ЧАСТИЧНОЙ ГИБКОСТИ**

Семенов А. Н., Хохлов А. Р.

В рамках единого теоретического подхода проанализировано ЖК-упорядочение в неатермических растворах жестких стержней и полугибких макромолекул со свободносочлененным, персистентным и поворотно-изомерным механизмом гибкости. Показано, что в зависимости от жесткости полимерных цепей температурное изменение свойств ЖК-перехода может следовать одной из трех качественно различных схем. Найдена существенная зависимость свойств ЖК-упорядочения от механизма гибкости полимерных цепей.

В предыдущей работе [1] был предложен приближенный общий метод рассмотрения нематического упорядочения в растворах и расплавах жесткоцепных макромолекул произвольной концентрации с произвольным механизмом частичной гибкости. Было показано, что для всех этих систем свободная энергия может быть записана в едином виде ([1], формулы (1), (2), (12) и (14)). Настоящая статья посвящена применению полученных в работе [1] соотношений для исследования ЖК-перехода в полимерных растворах. Случай полимерных расплавов (термотропный случай) имеет ряд особенностей и будет рассмотрен в следующей работе [2].

Поскольку данная работа существенно базируется на вычислениях предыдущей работы [1], примем все введенные в ней обозначения.

Соотношения (1), (2), (12) работы [1], описывающие вклады  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  в свободную энергию, могут быть использованы для случая полимерного раствора непосредственно, что же касается выражения (14) для вклада анизотропных сил притяжения, то его можно преобразовать следующим образом. Заметим, что при очень низких концентрациях полимера раствор является заведомо изотропным, поэтому свободная энергия взаимодействия сегментов записывается в виде

$$F_{int} = F_3 + F_4 = NT\Phi l/d - \frac{1}{2} N\Phi (l/d) \cdot u_0 \quad (1)$$

Эта величина обращается в нуль при температуре  $\theta = u_0/2$ , которая в рамках нашей теории является, по сути дела,  $\theta$ -температурой полимерного раствора и определяет характерный масштаб энергетических взаимодействий в системе. С учетом этого обозначения свободную энергию  $F_4$  удобно переписать в виде

$$F_4 = -N\theta\Phi \frac{l}{d} (1 + \kappa\eta^2), \quad (2)$$

где  $\kappa = u_a/u_0$ . Как правило, анизотропная часть притяжения существенно меньше изотропной [3, 4]; в качестве разумной оценки в дальнейшем будем использовать значение  $\kappa = u_a/u_0 = 0,1$  (проведенные расчеты показали, что свойства ЖК-перехода очень слабо зависят от  $\kappa$ , поэтому конкретное задание точного значения этой величины несущественно).

Для того чтобы найти равновесные характеристики полимерного раствора, его свободную энергию  $F$  необходимо минимизировать по всем возможным функциям распределения звеньев по ориентациям  $f(\mathbf{n})$ . Для

этого, следуя работам [5, 6], мы использовали приближенный вариационный метод. Для случаев жестких стержней, полугибких макромолекул со свободносоединенными и персистентными механизмами гибкости пробную функцию мы выбрали в виде (ср. [5, 6])

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \exp(-\alpha \cos^2 \varphi), \quad (3)$$

где  $\varphi$  — угол между вектором  $\mathbf{n}$  и осью упорядочения,  $\alpha$  — вариационный параметр, а const — нормировочная константа. При рассмотрении раствора полугибких цепей с поворотно-изомерным механизмом гибкости удобно выбрать в виде выражения (4) не саму функцию  $f(\mathbf{n})$ , а связанную с ней вспомогательную функцию  $\psi(\mathbf{n})$  ([1], соотношение (3)). Минимизация свободной энергии, нахождение возможных фаз и характеристик переходов между этими фазами осуществляется в данном случае стандартным образом. Опуская промежуточные выкладки, в следующих разделах настоящей работы мы опишем основные получаемые результаты.

**Нематическое упорядочение в растворе жестких стержней.** Рассмотрим сначала, что дает наша теория применительно к хорошо изученному [7–10] случаю растворов длинных жестких стержней произвольной концентрации при произвольной температуре.

Некоторые результаты для атермического раствора ( $\theta=0$ ) приведены в табл. 1. Видно, что с уменьшением отношения  $L/d$  увеличение концентраций, соответствующих нематическому упорядочению, происходит несколько медленнее, чем это следует из теории Онзагера, справедливой в асимптотическом пределе  $L/d \gg 1$ . Этот вывод согласуется с теорией Флори [7]. Однако численные значения  $\Phi_i$  и  $\Phi_a$ , приведенные в табл. 1, остаются и для конечных значений  $L/d$  существенно меньшими, чем в теории Флори. Можно также отметить некоторое относительное сужение области перехода (уменьшение  $w$ ) с уменьшением отношения  $L/d$  и слабое влияние величины отношения  $L/d$  на значение параметра порядка  $\eta_0$  в точке перехода.

Перейдем к общему случаю растворителей произвольного качества ( $\theta \neq 0$ ). Полученные фазовые диаграммы для ЖК-перехода в переменных  $\Phi - \theta/T$  для различных значений отношения  $L/d$  приведены на рис. 4.

При больших  $L/d$  фазовая диаграмма имеет характерный вид, изображенный на рис. 1, а. В высокотемпературной области имеется узкий коридор, соответствующий расслоению раствора на изотропную и нематическую фазы. При низких температурах, напротив, мы имеем дело с очень широкой областью расслоения, разделяющей разбавленную изотропную и концентрированную высокоупорядоченную фазу. Эти два режима разделены интервалом между тройной  $T_t$  и критической  $T_c$  температурой ( $T_c > T > T_t$ ), где кроме области расслоения на изотропную и анизотропную фазы появляется также область сосуществования двух анизотропных фаз. Температуры  $T_t$  и  $T_c$  существенно превышают  $\theta$ -температуру. Фазовая диаграмма подобного вида была получена еще в ранней работе Флори [7] (см. также [8–10]).

С уменьшением отношений  $L/d$  интервал между  $T_c$  и  $T_t$  сужается (рис. 1, б), вовсе исчезая при  $(L/d)_{cr}=15$ . При величине отношения  $L/d < 15$  критическая и тройная точки на фазовой диаграмме пропадают

Таблица 1  
Нематическое упорядочение в атермических растворах жестких стержней \*

$L/d$	$\Phi_i$	$\Phi_a$	$w$	$\eta_0$
$\rightarrow \infty$	3,31 $d/L$	4,22 $d/L$	0,275	0,800
100	0,0326	0,0415	0,273	0,802
20	0,152	0,193	0,270	0,809
5	0,483	0,580	0,201	0,817

\* Здесь и в табл. 2  $\Phi_i$  и  $\Phi_a$  — объемные концентрации полимера в изотропной фазе,  $w=(\Phi_a - \Phi_i)/\Phi_i$  — относительная ширина области фазового расслоения,  $\eta_0$  — параметр порядка в точке перехода.

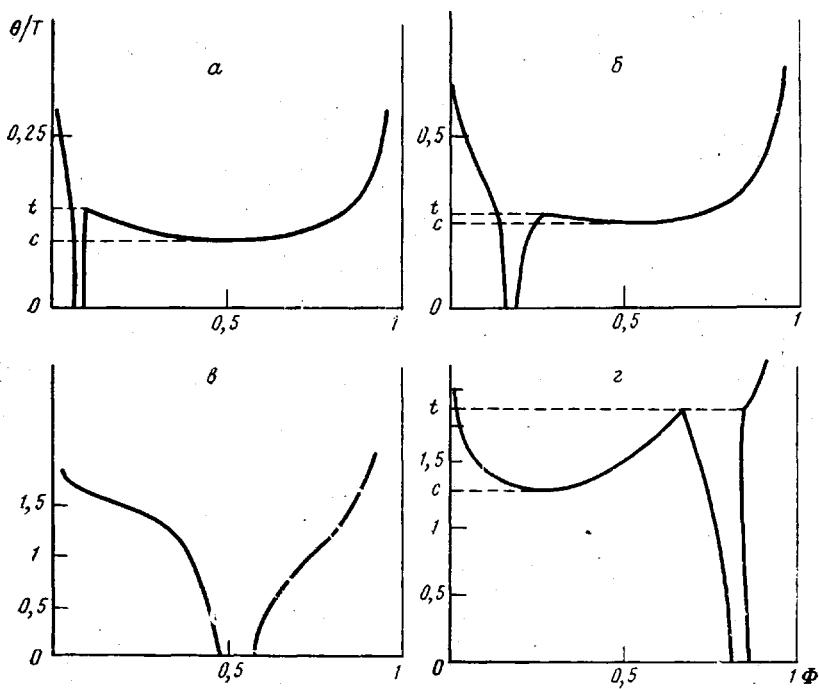


Рис. 1. Фазовые диаграммы нематического упорядочения в растворе жестких стержней при  $L/d=50$  (а), 20 (б), 5 (в) и 2 (г)

(рис. 1, в), и можно говорить только о температуре кроссовера между высокотемпературным коридором фазового расслоения и очень широкой низкотемпературной областью расслоения. Эта температура понижается с уменьшением отношения  $L/d$ ; при  $(L/d)_{cr}=3,5$ , когда она становится заметно ниже  $\theta$ -температуры, ситуация опять качественно меняется: теперь проявляются тройная и критическая точки, соответствующие дополнительному фазовому переходу между двумя изотропными фазами (рис. 1, г)<sup>1</sup>. Физический смысл этого результата вполне понятен: при малых величинах отношения  $L/d$  свойства раствора стержней должны приближаться к свойствам раствора изотропных частиц, в частности, при  $T < \theta$  должна возникать область, соответствующая обычному изотропному фазовому расслоению.

Нематическое упорядочение в растворе жестких стержней конечной длины было подробно рассмотрено в работе [10] с помощью решеточного метода. В этой работе получены фазовые диаграммы типа представленных на рис. 1, а, б (при  $L/d > (L/d)_{cr}$ ) и на рис. 1, в (при  $L/d < (L/d)_{cr}$ ), причем значение  $(L/d)_{cr}$  оказалось равным 20, что довольно близко к найденному здесь совершенно другим методом значению отношения  $(L/d)_{cr} = -15$ . Основные отличия результатов работы [10] от приведенных на рис. 1 относятся к малым  $L/d$ . Во-первых, в работе [10] не был обнаружен режим типа представленного на рис. 1, г. Это, по-видимому, связано с тем, что в работе [10] не была учтена изотропная часть сил притяжения, которая в действительности преобладает. По той же причине найденные кривые фазового равновесия в области высокотемпературного коридора при малых  $L/d$  сильно наклонены в сторону уменьшения  $\Phi$  с понижением температуры. Во-вторых, при значениях отношения  $L/d < 6,4$  в чисто атермическом растворе ЖК-упорядочение в соответствии с работой [10] вообще не происходит. Этот результат, скорее всего, является артефактом ре-

<sup>1</sup> Возможность применения нашей теории при столь малых значениях  $L/d$  вызывает сомнения. Мы, однако, приводим здесь этот результат, поскольку в дальнейшем аналогичные по типу фазовые диаграммы будут возникать для растворов полубогих макромолекул при существенно больших значениях параметра асимметрии.

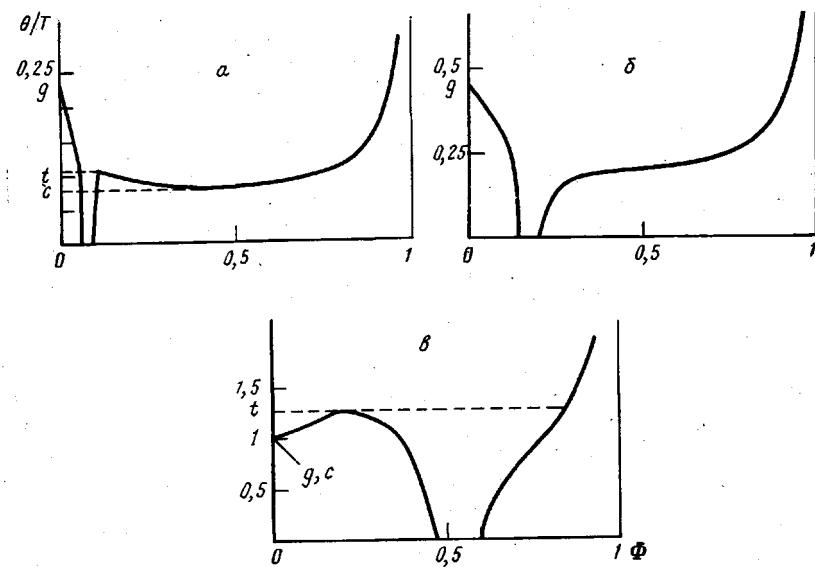


Рис. 2. Фазовые диаграммы нематического упорядочения в растворе свободносочлененных цепей при  $l/d=50$  (а), 20 (б) и 5 (в)

шеточной модели, поскольку в реальной системе столь сильно асимметричных частиц с абсолютно жестким стерическим взаимодействием ориентационное упорядочение при достаточно высоких концентрациях должно возникать хотя бы из соображений упаковки. Более подробно этот вопрос будет обсужден в следующей работе [2]. Наконец, заметим, что для больших значений  $L/d$  в высокотемпературной области используется метод Флори завышает концентрации перехода более чем в 2 раза.

**Нематическое упорядочение в растворе полугибких свободносочлененных макромолекул.** Переходим теперь к рассмотрению растворов длинных цепей шарнирно-связанных сегментов длины  $l$  и диаметра  $d$  ([1], рис. 2), т. е. полугибких макромолекул со свободно-сочлененным механизмом гибкости.

В табл. 2 приведены полученные результаты для ЖК-перехода в атермическом растворе таких макромолекул. Общие закономерности изменения свойств перехода с уменьшением параметра асимметрии  $l/d$  здесь примерно такие же, как и для раствора несвязанных сегментов. В соответствии с выводом, полученным в работе [5], область фазового расслоения для свободносочлененных цепей всегда несколько шире, чем в соответствующем растворе несвязанных сегментов.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы для рассматриваемого случая при различных значениях параметра  $l/d$ . В целом эти диаграммы похожи на представленные на рис. 1. Важное качественное отличие, однако, состоит в том, что левая ветвь кривой расслоения пересекает ось ординат при некотором конечном значении температуры  $T_g$ , при более низких температурах изотропная фаза неустойчива даже при предельно малых концентрациях полимера в растворе (это связано с тем, что коль скоро мы

Таблица 2  
Нематическое упорядочение в атермических растворах свободносочлененных цепей

$l/d$	$\Phi_i$	$\Phi_a$	$w$	$\eta_0$
$\rightarrow \infty$	$3,25 d/l$	$4,62 d/l$	0,422	0,858
100	0,0319	0,0454	0,423	0,858
20	0,150	0,208	0,387	0,856
5	0,480	0,595	0,240	0,841

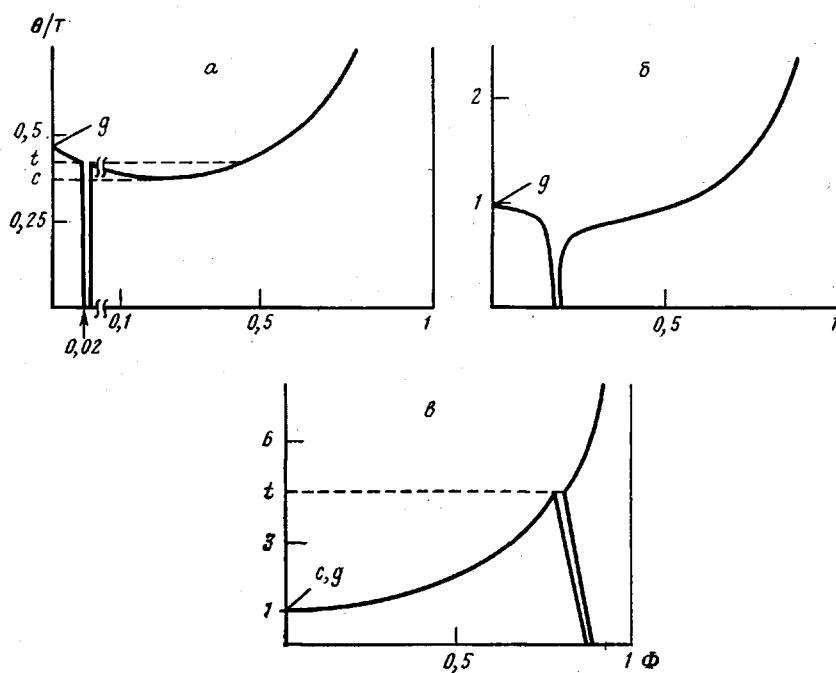


Рис. 3. Фазовые диаграммы нематического упорядочения в растворе персистентных макромолекул при  $l/d=500$  (а), 50 (б) и 5 (в)

рассматриваем предельно длинные полугибкие цепи  $L/d \gg 1$ , сама по себе макромолекула оказывается макроскопическим объектом). Если считать величину  $L/l$  большой, но конечной, то при  $T < T_g$  вблизи оси ординат появится узкая область устойчивости изотропной фазы, однако ширина этой области будет даже при  $T=T_g$  мала в меру малости параметра  $l/L$  и будет экспоненциально убывать по мере понижения температуры.

При соотношении  $l/d > (l/d)_{c1} = 20$  (рис. 2, а) фазовая диаграмма для нематического перехода имеет обычный вид с тройной и критической точками (ср. рис. 1, а). При  $(l/d)_{c1} > l/d > (l/d)_{c2} = 6,8$  увеличение концентрации, соответствующей правой ветви кривой расслоения, происходит плавно (рис. 1, б). Наконец, для цепей с еще меньшими значениями  $l/d < (l/d)_{c2}$  (рис. 2, в), когда температура  $T_g$  достигает  $\theta$ -точки, на фазовой диаграмме проявляется критическая точка, соответствующая обычному изотропному расслоению (ср. рис. 1, г). Отметим некоторое увеличение значений  $(l/d)_{c1}$  и  $(l/d)_{c2}$ , соответствующих переходу между различными режимами, по сравнению со случаем несвязанных сегментов, рассмотренным в предыдущем разделе.

С помощью полученных результатов можно определить, как происходит переход клубок — глобула в отдельной свободносочлененной макромолекуле при  $L/l \gg 1$  [11, 12]. Очевидно, этот переход произойдет при  $T \cong T_g$ , поскольку при  $T < T_g$  концентрация сегментов внутри клубка превышает максимальную концентрацию, отвечающую термодинамически стабильной разреженной изотропной фазе (ср. с работой [11]). Из изложенных выше результатов, таким образом, следует что при  $l/d > 6,8$  переход клубок — глобула в свободносочлененной макромолекуле происходит выше  $\theta$ -температуры и немногого ниже температуры тройной точки  $T_t$  и является ярко выраженным фазовым переходом первого рода с образованием ориентационно упорядоченной глобулы. Если же  $l/d < 6,8$ , при понижении температуры последовательность переходов в отдельной макромолекуле такова: вначале вблизи  $\theta$ -температуры происходит обычный переход клубок — изотропная глобула [11], и лишь затем, при понижении температуры до тройной точки  $T_t$  внутри глобул возникает ЖК-порядок.

Некоторые из отмеченных выше характерных особенностей фазовой диаграммы раствора свободносочлененных цепей в пределе  $l/d \gg 1$  были получены другим методом в работе [9].

**Нематическое упорядочение в растворе полугибких персистентных макромолекул.** Пусть теперь мы имеем раствор полугибких персистентных цепей диаметра  $d$  с длиной куновского сегмента, равной  $l$  ([1], рис. 3). Табл. 3 содержит результаты для нематического фазового перехода в этом растворе в атермическом случае ( $\theta=0$ ). Видно, что в соответствии с теми выводами, которые были сделаны в работе [6] для предела  $l/d \gg 1$ , область расслоения в этом случае в несколько раз уже, а параметр порядка в точке перехода существенно меньше, чем для растворов свободносочлененных макромолекул или жестких стержней с теми же параметрами  $l$  и  $d$ . С уменьшением отношения  $l/d$  эти различия только усугубляются (табл. 3).

На рис. 3 представлены фазовые диаграммы для растворов полугибких персистентных цепей при различных значениях параметра  $l/d$ . Видно, что в этом случае с уменьшением отношения  $l/d$  фазовые диаграммы претерпевают ту же последовательность изменений, что и для раствора свободносочлененных цепей. Однако критические значения  $(l/d)_{c1}$  и  $(l/d)_{c2}$ , разграничающие различные режимы, для персистентных цепей оказываются существенно выше:  $(l/d)_{c1}=125$ ;  $(l/d)_{c2}=50$ . Это означает, что обычное изотропное фазовое расслоение, а также фазовый переход клубок — изотропная глобула могут реализоваться даже в растворах персистентных цепей со значительной жесткостью ( $l/d \leq 50$ ). Более того, из рис. 3 видно, что все характерные температуры ( $T_g$ ,  $T_c$ ,  $T_i$ ) в данном случае существенно ниже, чем на рис. 1 и 2 (при тех же значениях  $l$  и  $d$ ). Можно сделать общий вывод, что макромолекулы с персистентным механизмом гибкости значительно труднее (по некоторым характеристикам на порядок) поддаются ориентационному упорядочению, чем цепи со свободносочлененным механизмом гибкости. Причины такого различия в атермическом случае и в пределе  $l/d \gg 1$  были проанализированы в работе [6]. Приведенные там соображения верны и после учета сил притяжения.

**Нематическое упорядочение в растворе полугибких макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости.** Рассмотрим особенности ориентационного упорядочения в растворе поворотно-изомерных полугибких цепей для модели, изображенной на рис. 1, г работы [1]. Напомним, что для атермического случая в пределе  $l \gg d$  данный вопрос был рассмотрен в работе [13], где показано, что при этих условиях осуществляется ЖК-переход из изотропной фазы сразу в предельно концентрированную и полностью упорядоченную (в пределе  $L/d \rightarrow \infty$ ) фазу. В этой фазе макромолекулы практически полностью вытягиваются, так что эффективно они представляют собой стержни очень большой длины  $L$ . Эти аномальные

Таблица 3

Нематическое упорядочение в атермических растворах персистентных макромолекул

$l/d$	$\Phi_i$	$\Phi_a$	$w$	$\eta_0$
$\rightarrow \infty$	$10,38 d/l$	$11,06 d/l$	0,0650	0,431
100	0,0986	0,1047	0,062	0,431
20	0,405	0,424	0,047	0,428
5	0,877	0,887	0,012	0,408

Таблица 4

Нематическое упорядочение в атермических растворах полугибких макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости

$l/d$	$a/d$	$\Phi_i$	$\Phi_a$	$l/d$	$a/d$	$\Phi_i$	$\Phi_a$
$\rightarrow \infty$	Любое	$2 d/l$	1	20	5	0,154	1
100	5	0,0210	1	20	1	0,103	1
100	1	0,0201	1	5	1	0,468	1

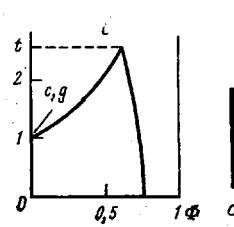
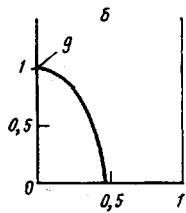
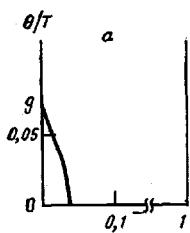


Рис. 4

Рис. 4. Фазовые диаграммы нематического упорядочения в растворе полугибких макромолекул с поворотно-изомерным механизмом гибкости при  $a/d=1$  и  $l/d=50$ : (a), 5 (b) и 3,5 (c)

Рис. 5. Типичные дефекты, размывающие нематический порядок в решеточной модели Флори (a) и в континуальной модели (б)

свойства перехода особенно выражены для цепей с «чистым» поворотно-изомерным механизмом гибкости; при наличии малой составляющей гибкости персистентного характера, которая всегда присутствует в реальных цепях, эти свойства проявляются не в столь экстремальном виде (оставаясь, тем не менее, весьма существенными) [13]. Мы, однако, не будем здесь учитывать персистентной составляющей гибкости, имея в виду, что при наличии таковой качественные особенности ориентационного упорядочения в растворе полугибких поворотно-изомерных цепей будут определяться комбинацией тенденций, описанных в данном и предыдущем разделе.

В табл. 4 приведены некоторые характеристики ЖК-перехода для атермического раствора поворотно-изомерных макромолекул, вычисленные методом, предлагаемым в данной работе. На рис. 4 изображены получающиеся полные фазовые диаграммы при различных значениях параметров  $l$ ,  $a$  и  $d$ . Видно, что описанные выше аномальные свойства перехода сохраняются и при конечных значениях отношения  $l/d$ , а также при наличии сил притяжения<sup>2</sup>. В рассматриваемой системе теряет смысл величина  $(l/d)_{c1}$ , так как здесь не возникают никакие другие анизотропные фазы, кроме полностью упорядоченной. При  $l/d > (l/d)_{c2}$  фазовая диаграмма имеет вид, изображенный на рис. 4, a, б, если же  $l/d < (l/d)_{c2}$ , то появляется критическая точка, соответствующая изотропному фазовому расслоению (рис. 4, в). В последнем случае в отдельной макромолекуле при снижении температуры вначале осуществляется обычный фазовый переход клубо-изотропная глобула (вблизи  $\theta$ -температуры), а затем (при  $T \approx T_g$ ) происходит внутримолекулярное ЖК-упорядочение. Значение  $(l/d)_{c2}$  не является универсальным, как для рассмотренных моделей, а зависит от соотношения между длиной мономерного звена  $a$  и его диаметром

$$(l/d)_{c2} = \frac{a}{d} [4/(1 - \exp(-1, 1a/d)) - 1] \quad (4)$$

По мере того как вероятность излома  $r$  приближается к единице (при этом отношение  $l/d$  стремится к минимально возможному в рамках данной модели значению  $(l/d)_{\min} = 3a/d$ ), полностью упорядоченное состояние становится все менее и менее выгодным, так что обычная фаза с конечной степенью анизотропии может успешно с ним конкурировать. Возникающие фазовые переходы происходят, как оказывается, при столь близких к максимальным плотностях, что их с полным основанием можно

<sup>2</sup> При описании перехода в предельно концентрированное состояние следовало бы учесть концевые поправки, которые для него оказываются существенными. Можно, однако, поступить проще, заметив, что эти поправки не влияют на величину  $\Phi = \mu - \Pi/c_{\max}$  ( $c_{\max}$  – максимально возможная концентрация,  $\mu$  – химический потенциал,  $\Pi$  – давление). В самом деле,  $d\Phi = (c^{-1} - c_{\max}^{-1})d\Pi$ , концевые поправки существенны только тогда, когда  $c$  очень близко к  $c_{\max}$ , а приращение давления конечно. Таким образом, изотропная фаза начнет переходить в полностью упорядоченную тогда, когда значения потенциала  $\Phi$  в обеих фазах сравниваются  $\Phi_c = \Phi_\infty$ .



Рис. 5



считать термотропными. Поэтому эти переходы будут рассмотрены в работе [2].

Интересно отметить, что полностью упорядоченное состояние было введено еще в работе Флори [14], где он исследовал ЖК-упорядочение длинных цепей в рамках решеточной модели. Поскольку эта модель, как принято считать, описывает поворотно-изомерный тип гибкости, напрашивается аналогия с результатами настоящей работы (а также работы [13]). Эта аналогия, однако, является поверхностной. Дело в том, что в работе [14] не было доказано, что именно полностью упорядоченное состояние является равновесным; из всех анизотропных состояний было выбрано полностью упорядоченное просто потому, что его свободную энергию легче всего найти. Более того, в работах [15, 16] показано, что это состояние не является стабильным для модели Флори, поскольку дефекты типа изображенных на рис. 5, а размывают его и приводят к конечной степени беспорядка.

Может возникнуть вопрос, почему такие дефекты не разрывают полный ориентационный порядок в нашем случае. Это следствие континуального характера нашей модели. Действительно, найдем активности дефектов типа изображенных на рис. 5. Ясно, что активность пропорциональна произведению вероятностей первого излома ( $p$ ), второго излома ( $p$ ) и вероятности того, что после второго излома цепь пойдет в первоначальном направлении ( $q$ ). Цепь на решетке может выбирать из четырех возможных направлений излома; поэтому для модели Флори  $q=1/4$ . В нашей поворотно-изомерной модели имеется бесконечное число равновероятных азимутальных направлений излома, из которых могут быть выбраны только те, которые лежат в пределах малого угла  $\Delta\phi$  вблизи исходного направления цепи. Угол  $\Delta\phi$  характеризует малые отклонения от полной упорядоченности:  $\Delta\phi \ll d/L$ , поскольку, как уже отмечалось, макромолекулы в рассматриваемой фазе представляют собой длинные стержни длины  $L$  и диаметра  $d$ , плотно подогнанные друг к другу. Итак, для нашей модели  $q \sim \Delta\phi \ll d/L \ll 1$ , поэтому влиянием дефектов можно пренебречь.

Мы рассмотрели с помощью единого метода особенности ЖК-упорядочения в растворах полугибких макромолекул с различными механизмами гибкости, а также предельно жестких стержнеобразных макромолекул при произвольной концентрации раствора и произвольном качестве растворителя. Оказалось, что свойства соответствующих фазовых переходов очень сильно зависят как от степени, так и от типа гибкости растворенных макромолекул.

Важно отметить, что тенденция к ориентационному упорядочению в рассмотренных системах связана в основном с анизотропией формы макромолекул, которая проявляется все в большей степени при увеличении концентрации раствора и при возрастании сил изотропного притяжения. Анизотропия сил притяжения не играет при этом заметной роли: если бы мы полностью пренебрели анизотропией, т. е. положили  $u_a=0$ , то изменение вида фазовых диаграмм было бы незначительным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 28, № 1, с. (1).
2. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 28, № 1, с. (3).
3. Cotter M. A. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 3, p. 1098.
4. Cotter M. A., Wacker D. C. Phys. Rev. A, 1978, v. 18, № 6, p. 2669.
5. Khokhlov A. R. Phys. Letters. A, 1978, v. 68, № 1, p. 135.
6. Khokhlov A. R., Semenov A. N. Physica A, 1981, v. 108, № 2/3, p. 546.
7. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 73.
8. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1981.
9. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances in Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.
10. Warner M., Flory P. J. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 6327.
11. Lifshits I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
12. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
13. Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1063.

14. Flory P. J. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 234, p. 60.
15. Gujrati P. D. J. Phys., 1980, v. 13, № 12, p. 1437.
16. Gujrati P. D., Goldstein M. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 4, p. 2596.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22.V.1984

NEMATIC ORDERING IN SOLUTIONS OF MACROMOLECULES HAVING  
VARIOUS MECHANISMS OF FLEXIBILITY

Semenov A. N., Khokhlov A. R.

S u m m a r y

The liquid-crystalline ordering in nonathermal solutions of rigid rods and semiflexible macromolecules with freely jointed, persistent and rotational-isomeric mechanisms of flexibility is analysed from the viewpoint of the general theoretical approach. Depending on the rigidity of polymer chains the temperature change of properties of the liquid-crystalline transition can obey one of three qualitatively different schemes. The essential dependence of properties of liquid-crystalline ordering on the mechanism of flexibility of polymer chains is shown.