

УДК 541.64:532.2

## СТРУКТУРА МЕЗОФАЗ ЖЕСТКОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА

Русаков В. В., Шлиомис М. И.

Методами статистической термодинамики исследуется переход расплава жесткого гребнеобразного полимера в жидкокристаллическое состояние нематического типа. Показано, что в отличие от ЖК-состояний, образуемых низкомолекулярными мезогенами, где всегда термодинамически устойчива нематическая фаза типа «легкая ось», молекулы гребнеобразного полимера могут образовывать устойчивые фазы типа «легкая ось», «легкая плоскость», либо двуосную нематическую фазу. Возможность реализации последних двух фаз обусловлена кооперативными эффектами, проявление которых тем заметнее, чем больше боковых мезогенных подвесков приходится на один сегмент Куна основной цепи.

Более 10 лет назад был предложен способ получения термотропных ЖК полимеров путем введения мезогенных групп в боковые цепи гребнеобразных полимеров [1]. Этот способ оказался весьма плодотворным, к настоящему времени синтезировано уже несколько сот таких веществ, образующих в определенных температурных интервалах стабильные мезофазы различных типов — нематические, смектические и холестерические [2–5].

Прикрепляемые к основной цепи мезогенные группы сами по себе способны образовывать обычный (низкомолекулярный) жидкий кристалл. Включение мезогенных групп в состав макромолекул гребнеобразных полимеров существенно ограничивает их поступательные и вращательные степени свободы. В связи с этим поначалу казалось, что ЖК-фаза гребнеобразного полимера должна отличаться от ЖК-фазы, образуемой низкомолекулярными мезогенами, лишь тем, что первая труднее достижима и менее упорядочена. В действительности же все не так просто. В частности, можно показать (и в этом цель нашей работы), что молекулы гребнеобразных полимеров способны образовывать ЖК-фазы, которые невозможны в низкомолекулярных жидкых кристаллах.

Конкретно речь пойдет о нематической мезофазе. В низкомолекулярных жидких кристаллах образование такой фазы происходит, как известно, при некоторой температуре  $T_c$ , по механизму фазового перехода первого рода, т. е. параметр порядка  $\eta(T)$  испытывает в точке перехода конечный скачок  $\eta(T_c) = \eta_c$  (рис. 1, кривая с  $N=1$ ). На рис. 1 жирными линиями показаны термодинамически устойчивые состояния одноосного нематика. Значениям  $\eta > 0$  отвечает фаза типа «легкая ось»: палочкообразные мезогены направлены преимущественно вдоль директора  $n$ , т. е. их ориентационное распределение аксиально симметрично и вытянуто вдоль  $n$ . Значениям  $\eta < 0$  соответствуют фазе типа «легкая плоскость»: мезогены располагаются главным образом в плоскостях, перпендикулярных директору, аксиально-симметричное распределение мезогенов сплюснуто вдоль  $n$ . Чтобы пояснить различие структур этих фаз, заметим, что внешнее магнитное поле индуцирует легкоосное упорядочение низкомолекулярного жидкого кристалла, молекулы которого обладают положительной диамагнитной анизотропией  $\chi_a$ , и легкоплоскостное упорядочение при  $\chi_a < 0$ .

Как видно из рис. 1, в низкомолекулярном нематике устойчиво состояние типа легкая ось. Интуитивно ясно, что гибкая основная цепь гребне-

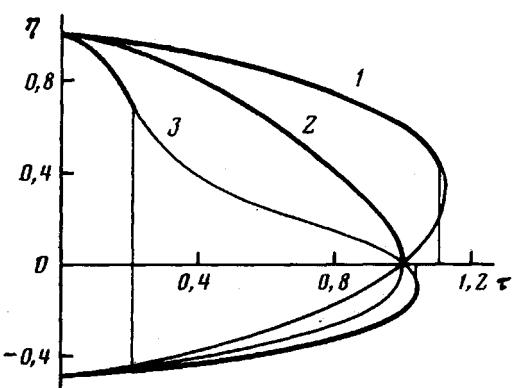


Рис. 1

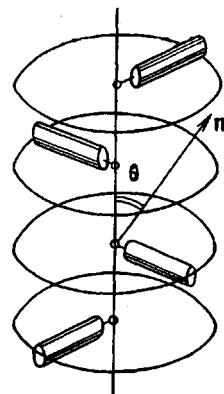


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра порядка от безразмерной температуры  $\tau = T/T_c(N)$  для молекул гребнеобразного полимера с числом мезогенов  $N=1$  (1), 9 (2) и 30 (3)

Рис. 2. Схема молекулы предельно жесткого гребнеобразного полимера

образного полимера (или гибкие связи) практически не ограничивает ориентационную свободу мезогенов, так что в этом случае при переходе в нематическое состояние будет реализовываться фаза легкая ось, как в низкомолекулярном жидкокристалле. Коллективные эффекты, обусловленные объединением группы мезогенов в единый ансамбль — молекулу гребнеобразного полимера, будут играть заметную роль лишь в относительно жесткой макромолекуле. Эти эффекты способны привести к специфической внутримолекулярной кооперативности ориентационных свойств мезогенов. В самом деле, жесткая связка имеет конформацию, близкую к прямолинейной, и потому поворот мезогенного подвеска вокруг оси основной цепи остается его единственной степенью свободы.

Все  $N$  мезогенов, приходящихся на сегмент Куна основной цепи, имеют, таким образом, общую ось вращения и, следовательно, их ориентации коррелированы. В пределе при  $N \gg 1$  молекула гребнеобразного полимера обладает ярко выраженной аксиальной симметрией, которую ей выгодно сохранить и в ориентированном состоянии. Действительно, понижение симметрии молекулы связано с ограничениями, накладываемыми на большое число вращательных степеней свободы мезогенов, и потому энтропийно невыгодно. При сохранении аксиальной симметрии молекул гребнеобразного полимера единственный способ их ориентационного упорядочения может заключаться лишь в выстраивании основных цепей вдоль директора. В такой мезофазе боковые цепи с необходимостью будут располагаться преимущественно в плоскостях, нормальных директору, образуя тем самым нематическую мезофазу типа легкая плоскость. Следует думать, что такая фаза будет устойчива в некотором температурном интервале ниже температуры перехода  $T_c$ .

Понижение температуры ослабляет указанный выше энтропийный фактор. Это означает, что коллективные эффекты в мезогенной подсистеме будут играть все меньшую роль, т. е. начнут доминировать взаимодействия между отдельными мезогенами. Поэтому при низких температурах термодинамически равновесное состояние гребнеобразного полимера должно быть подобно нематической фазе низкомолекулярного жидкого кристалла. Отсюда следует, что при некоторой температуре  $T_c < T$ , должен произойти фазовый переход легкая плоскость — легкая ось. Этот переход осуществляется следующим образом: в точке  $T_c$  происходит спонтанное снятие вырождения по ориентациям мезогенов в легкой плоскости — в ней появляется выделенное направление  $n_2$ , перпендикулярное «легкоплоскостному» директору  $n_1$ .

Таким образом, переход между двумя одноосными фазами сопровождается поворотом директора на  $90^\circ$ . Естественно ожидать, что в некото-

рой окрестности  $T_*$  сосуществуют оба директора —  $\mathbf{n}_1$  и  $\mathbf{n}_2$ , т. е. реализуется двуосная нематическая фаза гребнеобразного полимера. Заметим, что аналогичная последовательность фазовых переходов наблюдалась в амфи菲尔ных системах [6], где температурные области существования фазы легкая плоскость, образованной из дискоидальных мицелл, и фазы легкая ось из молекулярных агрегатов удлиненной цилиндрической формы, были разделены интервалом температур, в котором стабильно двуосное нематическое состояние.

Для более детального анализа влияния внутримолекулярной кооперативности на формирование нематической мезофазы гребнеобразного полимера рассмотрим следующую простую модель. Основную цепь макромолекулы будем аппроксимировать свободносочлененной последовательностью куновских сегментов. С точки зрения ориентационных свойств, каждый такой сегмент является самостоятельной структурной единицей, так что в дальнейшем будем рассматривать один куновский сегмент, называя его для краткости молекулой. Итак, в нашей модели молекула гребнеобразного полимера — прямая нить, по нормали к которой прикреплены посредством жестких связок  $N$  палочкообразных мезогенов. Последние могут свободно поворачиваться вокруг основной цепи (рис. 2). Ориентационные взаимодействия в мезогенной подсистеме учтены введением молекулярного поля квадрупольной симметрии — модель Майера — Заупе [7]. В такой модели гребнеобразного полимера коллективной степенью свободы будет, очевидно, ориентация основной цепи, являющейся единой осью вращения для всех  $N$  мезогенов.

Макроскопический параметр порядка, характеризующий одноосную нематическую фазу, определяется формулой [8]

$$\eta_{ik} = \sqrt{\frac{3}{2}} \eta \left( n_i n_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right), \quad \eta = \langle \bar{P}_2(\cos \Psi_p) \rangle, \quad (1)$$

где  $P_2(x)$  — полином Лежандра, а  $\Psi_p$  — угол наклона  $p$ -го мезогена к директору  $\mathbf{n}$ . Черта означает усреднение по мезогенам одной молекулы, а угловые скобки — термодинамическое среднее. Псевдопотенциал самосогласованного поля, ориентирующего молекулу гребнеобразного полимера, имеет вид

$$H/T = -\xi \sum_{p=1}^N P_2(\cos \Psi_p)$$

Здесь  $\xi$  — безразмерный полевой параметр, а  $T$  — температура в энергетических единицах (постоянная Больцмана  $k_B=1$ ). Ориентационная часть свободной энергии молекулы гребнеобразного полимера с  $N$  мезогенами, рассчитанная в приближении среднего поля, задается следующим выражением:

$$F = -\frac{NV_0}{2} \eta^2 + T \{ N\eta\xi - \ln Z_N(\xi) \}, \quad (2)$$

где  $V_0$  — константа молекулярного поля, а скалярный параметр порядка  $\eta$  связан со статистическим интегралом  $Z_N$  соотношением

$$\eta = N^{-1} \partial \ln Z_N(\xi) / \partial \xi, \quad (3)$$

вытекающим из определения (1).

В сферической системе координат, ориентированной осью  $z$  вдоль основной цепи молекулы (рис. 2), статинтеграл имеет простой вид

$$Z_N(\xi) = e^{-N\xi/2} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \exp \left( \frac{3\xi}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \right) \right]^N \quad (4)$$

Интегрирование по азимутальному углу  $\varphi$  в уравнении (4) учитывает возможность поворотов мезогенов вокруг основной цепи, а перебор всевозможных ориентаций ее по отношению к директору осуществляется интегрированием по коллективной переменной — углу  $\theta$ .

Условие экстремальности свободной энергии (2) по параметру порядка  $\eta$  с учетом определения (3) дает равновесную связь между величинами

ми  $\xi$  и  $\eta$

$$\xi = V_0 \eta / T \quad (5)$$

Система (3) – (5) задает в параметрической форме уравнение ориентационного состояния  $\eta = \eta(T)$ . Равновесный переход изотропного расплава гребнеобразного полимера в нематическую мезофазу происходит при температуре  $T_i$ , определяемой из условия обращения в нуль ориентационной части свободной энергии (2).

Результаты численного расчета температурной зависимости параметра порядка для молекул с различным числом мезогенов представлены на рис. 1. Пересечение всех кривых в точке  $T=1$  связано с выбором зависящего от  $N$  масштаба температур. В качестве такого масштаба взята температура Кюри

$$T_c(N) = \frac{V_0}{5} \left( 1 + \frac{N-1}{4} \right), \quad (6)$$

ниже которой становится абсолютно неустойчивой изотропная фаза гребнеобразного полимера. Как видно из формулы (6),  $T_c = V_0/5$  для низкомолекулярного жидкого кристалла ( $N=1$ ) и монотонно растет с ростом  $N$ . Вблизи  $T_c$  параметр порядка мал и его можно найти из формул (3) – (5) по теории возмущений

$$\eta = \frac{14(N+3)}{N(9-N)} \frac{T - T_c}{V_0}, \quad \eta \ll 1 \quad (7)$$

Из выражения (7) и рис. 1 видно, что существует критическое число мезогенов  $N$ , приходящихся на куновский сегмент гребнеобразной молекулы, равное  $N_*$ ; для рассматриваемой модели предельно жесткого гребнеобразного полимера  $N_* = 9$ . При  $N < N_*$  нематическая фаза, возникающая ниже  $T_i$ , аналогична низкомолекулярному нематику: скачок параметра порядка  $\eta_i$  положителен (рис. 1 и 3), т. е. мезогенные группы ориентируются преимущественно вдоль директора  $n$ , который в этом случае является легкой осью. С ростом  $N$  скачок  $\eta_i$  уменьшается и при  $N = N_*$  обращается в нуль, а температура перехода  $T_i$  совпадает с температурой Кюри  $T_c$ . Таким образом, при критическом значении  $N$  переход «изотропный расплав – односочный нематик» является фазовым переходом второго рода (рис. 1, кривая с  $N=9$ ). Формула (7) для  $N=N_*$  непригодна; вместо нее во втором порядке теории возмущений находим  $\eta \sim \sqrt{T_c - T}$ .

Описанное выше ослабление «первозданности» нематического перехода в гребнеобразном полимере по мере увеличения числа мезогенов является, конечно, следствием проявления их внутримолекулярной кооперативности. Решающую роль в формировании структуры мезофазы эти коллективные эффекты начинают играть при  $N > N_*$ . В этом случае изменяется сама структура мезофазы: ниже температуры  $T_i$  стабильна нематическая фаза типа легкая плоскость ( $\eta_i < 0$ ) (рис. 1 и 3). Эта мезофаза подробно описана выше; по нашему мнению, она аналогична ротационно-кристаллическому состоянию гребнеобразных полимеров [2]. Заметим, что для низкомолекулярных жидкких кристаллов и линейных нематических полимеров мезофаза легкая плоскость абсолютно неустойчива при любых температурах [8].

Из формулы (6) следует (впрочем, это очевидно и из общих соображений), что при  $N \gg 1$  температура перехода изотропного расплава гребнеобразного полимера в легкоплоскостную фазу равна по порядку величины  $T_i \sim NV_0$ . При понижении температуры эта фаза сохраняет стабильность вплоть до  $T \sim V_0$ , когда мезогенные группы проявляют свою относительную автономность – выстраиваются в легкой плоскости параллельно друг другу, минимизируя тем самым внутреннюю энергию молекулы гребнеобразного полимера. Это означает, что при  $T_i \sim V_0$  должен произойти фазовый переход легкая плоскость – легкая ось. Эти качественные соображения подтверждаются результатами расчетов, основанных на численном решении системы уравнений (3) – (5).

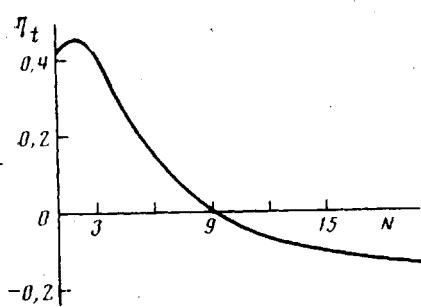


Рис. 3

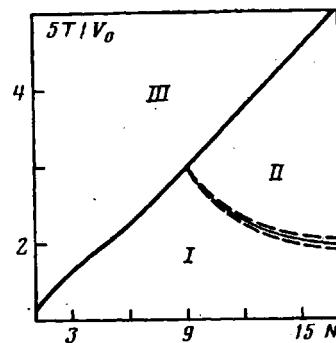


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметра порядка при температуре перехода от числа мезогенов

Рис. 4. Фазовая диаграмма гребнеобразного ЖК-полимера. Значения  $\eta > 0$  (I) соответствуют фазе легкая ось,  $\eta < 0$  (II) – легкая плоскость,  $\eta = 0$  (III) – изотропный расплав

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма гребнеобразного полимера в координатах  $T-N$ . При  $N>N_c=9$  изотропный расплав по мере понижения температуры переходит вначале в мезофазу легкая плоскость, а затем в мезофазу легкая ось. Сплошная линия, разграничивающая на рис. 4 эти две фазы, определена при использовании одноосного параметра порядка (1). На графике свободной энергии  $F(\eta)$  рассматриваемые одноосные состояния – с  $\eta<0$  и  $\eta>0$  – разделены высоким барьером, вершина которого лежит при  $\eta=0$ . Поэтому для превращения легкой плоскости в легкую ось система избирает более легкий путь – через двойную фазу. Мезогены, которые в интервале температур  $T_* < T < T_1$  изотропно распределены в легкой плоскости (нормаль к плоскости – директор  $n_1$ ), испытывают при температуре  $T_*+\delta_1$  некоторое упорядочение вдоль направления  $n_2$ , лежащего в этой плоскости. Дальнейшее понижение температуры сопровождается увеличением анизотропии распределения мезогенов вдоль  $n_2$  и при температуре  $T_*-\delta_2$  система переходит в состояние легкая ось с директором  $n_2$ . Таким образом, в температурном интервале шириной  $\delta_1+\delta_2$  оказывается стабильной двойная нематическая фаза. Для определения границ этого интервала, показанных штриховыми линиями на рис. 4, был использован двойственный параметр порядка [9].

Расчету поддается и более реалистическая модель гребнеобразного полимера, в которой основная цепь и гибкие связки аппроксимируются упругими персистентными нитями. При таком описании сохраняются все основные черты рассмотренной выше картины нематического упорядочения предельно жесткой молекулы гребнеобразного полимера. В частности, и для персистентной молекулы существует критическое число мезогенов  $N_c$ , приходящихся на сегмент Куна основной цепи. Для персистентной цепи и жестких развязок  $N_c=18$ ; с увеличением гибкости развязок это число растет. Зависимость скачка параметра порядка  $\eta_t$  от  $N$  качественно совпадает с изображенной на рис. 3 с той лишь разницей, что при конечной гибкости основной цепи и развязок исчезает максимум  $\eta_t$  при  $N=2$ ; функция  $\eta_t(N)$  оказывается монотонно убывающей. Этот вывод теории согласуется с экспериментальными результатами Финкельмана [10], наблюдавшего при переходе гребнеобразного полимера в нематическую фазу значительно меньшие скачки параметра порядка, чем в низкомолекулярных жидких кристаллах из тех же мезогенов. Заметим еще, что персистентная модель позволяет объяснить экспериментально наблюдаемую [5, 10] зависимость температуры перехода  $T_t$  от контурной длины  $L$  основной цепи молекулы гребнеобразного полимера. Пока  $L$  меньше длины сегмента Куна  $A$ , имеет место пропорциональность между  $T_t$  и  $L$ . При  $L \geq A$ , рост  $T_t$  замедляется и при  $L \gg A$  стремится к конечному пределу, определяемому числом мезогенов  $N$  и жесткостью развязок. Аналогичный

эффект насыщения зависимости  $T_t(L)$  характерен и для линейных ЖК-полимеров [11].

В недавней работе [12], где изучалась решеточная модель атермического расплава гребнеобразного полимера с молекулами конечной жесткости, также был сделан вывод о возможности упорядочения типа легкая плоскость. Физический механизм, обеспечивающий в этой модели стабильность указанной фазы, отличается от рассмотренного нами. Согласно [12], причиной легкоплоскостного упорядочения мезогенов является сильное стерическое взаимодействие основных цепей гребнеобразного полимера. Последние ориентируются вдоль директора, индуцируя тем самым (благодаря большой жесткости спейсеров) легкоплоскостную фазу в мезогенной подсистеме. При исследовании реальных гребнеобразных ЖК-полимеров следует, очевидно, учитывать как энергетические, так и геометрические факторы. Вообще же для теории гребнеобразных полимеров было бы очень важным экспериментальное обнаружение мезофазы типа легкая плоскость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Тр. III Всесоюз. конф. по жидким кристаллам. Иваново, 1974. С. 214.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 304.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М. М., 1981. С. 352.
4. Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М., 1981. С. 288.
5. Шибаев В. П., Платэ Н. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 165.
6. Saupe A., Boonbrahm P., Yu L. // J. Chim. Phys. 1983. V. 80. № 1. С. 7.
7. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A. 1958. B. 13. № 7. S. 564.
8. Шлиомис М. И., Райхер Ю. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1978. Т. 74. № 5. С. 1760.
9. Захлевных А. Н., Шлиомис М. И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 69. № 4. С. 1309.
10. Finkelmann H. // Phil. Trans. Roy Soc. London. A. 1983. V. 309. № 1. P. 105.
11. Русаков В. Е., Шлиомис М. И. Термотропный жидкокристаллический переход в линейных полимерах. Роль длины и жесткости макромолекул. Свердловск, 1983. № 42. С. 67.
12. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шибаев В. П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 5. С. 1133.

Институт механики сплошных сред  
УНЦ АН СССР

Поступила в редакцию  
20.XII.1985

#### STRUCTURE OF MESOPHASES OF RIGID COMB-LIKE POLYMER

Rusakov V. V., Shliomis M. I.

#### Summary

The transition of the rigid comb-like polymer melt into the liquid crystalline state of the nematic type has been studied by statistic thermodynamics methods. Unlike the low-molecular LC phases where the nematic phase of the «light axis» type has always the most thermodynamic stability the comb-like polymer molecules are shown to be capable to form the stable phases of the light axis, light plane type or two-axis nematic phase. The possibility of realization of the last two phases is a result of cooperative effects being the more pronounced the more side mesogenic residuals are in one Kuhn segment of the main chain.