

УДК 541.64:539.22:532.77

К ТЕОРИИ АТЕРМИЧЕСКИХ ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Прямицын В. А.

В рамках решеточной модели Флори и вириального разложения (приближение Онзагера) рассмотрено ЖК-упорядочение растворов гомогенных и гетерогенных палочкообразных молекул (стержней) и макромолекул, состоящих из свободносочлененных стержней. Показано качественное согласие и количественное отличие результатов для рассматриваемых моделей. Для растворов смесей сильно гетерогенных стержней двух длин получено фазовое разделение на две анизотропные и изотропную фазы.

Как известно, первыми теоретическими работами по термодинамике упорядочения растворов палочкообразных, по существу полимерных молекул, т. е. по образованию полимерных лиотропных жидкких кристаллов были работы Онзагера [1] и Флори [2] (с уточнением [3]). Предложенные в работах [1, 2] приближенные методы расчета статистических свойств таких систем не потеряли своей значимости и продолжают широко использоваться и развиваться, особенно в последние годы из-за возросшего интереса к низкомолекулярным жидким кристаллам и полимерным ЖК-системам [4, 5].

Для указанных простейших систем методы Онзагера и Флори дают качественно согласующиеся, но количественно различающиеся результаты: для атермических растворов палочкообразных макромолекул заданной степени вытянутости значения концентраций растворов, отвечающих переходу из неупорядоченного в упорядоченное состояние, отличаются более чем в 2 раза. Интуитивно представляется естественным отдать предпочтение результатам метода Онзагера, использующего вириальное разложение и являющегося асимптотически точным для длинных палочкообразных частиц конечного диаметра в континуальной сплошной среде. Напротив, метод Флори основан на дискретной решеточной модели с искусственным введением непрерывного распределения по ориентациям палочкообразных макромолекул. (В более последовательной модели ДиМарцио [6] распределение по ориентациям дискретно, что не позволяет адекватно описать ЖК-фазу с высоким, но отличным от единицы параметром порядка.)

С другой стороны, ряд экспериментальных данных по растворам жесткоцепных полимеров [7, 8] лучше согласуются с количественными результатами метода Флори. Кроме того, схема решеточной модели, не использующая вириальное разложение, имеет также несомненные преимущества, позволяя рассматривать полимерные ЖК-системы в области высоких концентраций, вплоть до полного отсутствия растворителя. Поэтому целесообразно сопоставление и сравнительный анализ результатов, полученных на основе методов Онзагера и Флори. В настоящей работе будут рассмотрены атермические растворы монодисперсных палочкообразных молекул (стержней), смесей стержней различной длины и полимерных цепей из свободносочлененных сегментов различной длины.

Растворы монодисперсных палочкообразных молекул. Эти системы изучались в основополагающих работах Онзагера [1] и Флори [2, 3]. Рассмотрим причины различия результатов двух методов. Свободная энергия раствора палочкообразных молекул в методе Онзагера представляется в

виде (вириальное разложение)

$$\frac{F}{NkT} = \ln c + \int f(\mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega + \frac{1}{2} c \iint d\Omega d\Omega' B_2(\gamma) f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}'), \quad (1)$$

где N — число стержней в растворе; c — концентрация стержней; $f(\mathbf{n})$ — угловая функция распределения стержней; $B_2(\gamma)$ — второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, направляющие орты которых \mathbf{n} и \mathbf{n}' составляют между собой угол γ ; $B_2(\gamma) = 2P^2 D^3 |\sin \gamma|$ ($P = L/D$, L — длина, а D — диаметр стержня); k — постоянная Больцмана, T — температура.

Для решения задачи Онзагер использовал вариационный метод и пробную функцию

$$f(\mathbf{n}) = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\cosh(\alpha \cos \theta)}{\sinh \alpha}, \quad (2)$$

где α — вариационный параметр, характеризующий упорядоченность стержней, а θ — угол между директором нематического порядка и осью стержня, причем

$$\frac{1}{\alpha} \sim \frac{1}{(2 \sin(\theta/2))^2} \quad (3)$$

В решеточной модели Флори [2, 3] имеем

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = & \ln c + \frac{1-cP}{c} \ln \left(\frac{1-c}{1-c(P-y)} \right) - y \ln(1-c(P-y)) + \\ & + (y-1) - 2 \ln(y/P) + \text{const}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $y/P = |\sin \theta|$.

Разлагая в ряд по концентрациям логарифмические члены в выражении (4) (считаем, что раствор разбавленный) и ограничиваясь первым членом разложения при учете соотношения характеристик упорядоченности раствора y и α , $y/P = \sqrt{2}/\alpha$, можно привести выражения (1) и (4) к единому виду. В условиях изотропного I (5, 6) и анизотропного A растворов (7, 8) имеем

$$\frac{F_I}{NkT} = \ln c + P^2 c + \text{const} \quad (5)$$

$$\frac{F_A}{NkT} = \ln c + P^2 c / 2 + \text{const} \quad (6)$$

$$\frac{F_A}{NkT} = \ln c + \ln \alpha + P^2 c \frac{4}{V\pi\alpha} + \text{const} \quad (7)$$

$$\frac{F_A}{NkT} = \ln c + 2 \ln \left(\frac{y}{P} \right) + P^2 c \frac{y}{P} + \text{const}, \quad (8)$$

где уравнения (5) и (7) отвечают методу Онзагера, а (6) и (8) методу Флори.

Как видно, выражения для свободной энергии изотропной фазы отличаются лишь величиной коэффициента при c , т. е. величиной второго вириального коэффициента. В модели Флори он оказывается вдвое меньше, чем в модели Онзагера. В анизотропной фазе это отличие сохраняется при небольшой вариации соотношения коэффициентов, которое равно $4/\sqrt{2}\pi \approx 1,6$. Это отличие и приводит к примерно двукратному различию концентраций, отвечающих границам двухфазной области при фазовом переходе $I \rightarrow A$. Согласно результатам Онзагера, критические объемные доли стержней в растворе на границе раздела фаз равны

$$\vartheta_I = 3,3/P; \quad \vartheta_A = 4,5/P \quad (9)$$

и по данным Флори

$$\vartheta_I = 8,0/P; \quad \vartheta_A = 12,5/P \quad (10)$$

Существенно, что это отличие связано в основном лишь с введением дискретного элемента объема (ячейки решетки), занятого участком растворенного вещества или изотропной молекулой растворителя. Действительно, сравним результаты для другой пары моделей раствора стержней, в которых допускается лишь дискретная ориентация частиц по трем взаимно перпендикулярным направлениям. В работе Цванцига [9], как и в работе Онзагера [1], среда предполагается непрерывной (и используется виримальное разложение), в работе ДиМарцио [6] рассматривается решеточная модель. Для перехода $I \rightarrow A$ также получено двукратное отличие концентраций: $\Phi_I \approx 1,4/P$; $\Phi_A \approx 1,7/P$ работа [9] и $\Phi_I \approx 2,5/P$; $\Phi_A \approx 3,1/P$ работа [6].

Более того, Соколова и Туманян [10] рассмотрели в рамках решеточной модели с дискретной ориентацией [6] раствор стержней, поперечное сечение которых равно W ячеек решетки. Полученное ими значение критической объемной доли стержней оказывается убывающей функцией W , меняющейся от $2,8/P$ при $W=1$ до $1,6/P$ при $W \rightarrow \infty$, т. е. при переходе к континуальной модели среды. Это подтверждает высказанное Флори [3] утверждение о том, что отличие между значениями в выражениях (9) и (10) в основном связано с эффективным учетом размеров молекул растворителя в решеточной модели, где они предполагаются равными поперечным размерам стержней.

Этот вывод полностью коррелирует с известными [11, 12] данными о зависимости бинарной функции распределения в системе твердых шаров от концентрации системы. При нулевой концентрации бинарная функция определяет второй виримальный коэффициент взаимодействия твердых шаров в вакууме (или непрерывной среде), а при высокой концентрации — второй виримальный коэффициент взаимодействия пары определенных шаров в растворе подобных себе. Бинарная функция распределения оказывается в этом случае немонотонной, а второй виримальный коэффициент убывает из-за появления эффективного притяжения. Поскольку в реальных системах размер молекул растворителя не пренебрежимо мал сравнительно с поперечными размерами растворенных палочкообразных молекул, лучшее согласие экспериментальных данных [7, 8] с выражением (9), а не с формулой (10), является физически обоснованным.

Растворы смесей палочкообразных молекул. В работах [13, 14] Флори и его сотрудники обобщили схему решеточной модели на случай раствора смеси молекул различной длины и провели расчет фазовых диаграмм для растворов смесей палочкообразных молекул двух типов с параметрами асимметрии P_1 и $P_2 < P_1$. Для всех случаев было получено сильное расширение двухфазной области при переходе $I \rightarrow A$. При резком различии значений P_1 и P_2 ($P_2=20$; $P_1=50-100$) кроме расширения был предсказан эффект существования изотропной и анизотропных фаз [14], т. е. возникновение двухфазной области существования двух анизотропных фаз A_1 и A_2 и трехфазной области существования двух анизотропных и изотропной фазы. Существует экспериментальное подтверждение этого результата [15], но следует отметить, что анизотропный раствор, используемый в работе [15], по-видимому, нельзя считать полностью атермическим.

В работах [16, 17] были рассмотрены аналогичные смеси стержней в рамках виримального разложения [1]. Выражение для свободной энергии в этом случае будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} = & \ln c + (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + (1-x) \int f_1(\mathbf{n}_1) \ln(4\pi f_1(\mathbf{n})) d\Omega + \\ & + x \int f_2(\mathbf{n}) \ln(4\pi f_2(\mathbf{n})) d\Omega + bc \left\{ (1-x)^2 \iint d\Omega d\Omega' |\sin \gamma(\mathbf{n}, \mathbf{n}')| \times \right. \\ & \times f_1(\mathbf{n}) f_1(\mathbf{n}') + 2qx(1-x) \iint d\Omega d\Omega' |\sin \gamma(\mathbf{n}, \mathbf{n}')| f_1(\mathbf{n}) f_2(\mathbf{n}') + \\ & \left. + x^2 q^2 \iint d\Omega d\Omega' |\sin \gamma(\mathbf{n}, \mathbf{n}')| f_2(\mathbf{n}) f_2(\mathbf{n}'), \right. \end{aligned} \quad (11)$$

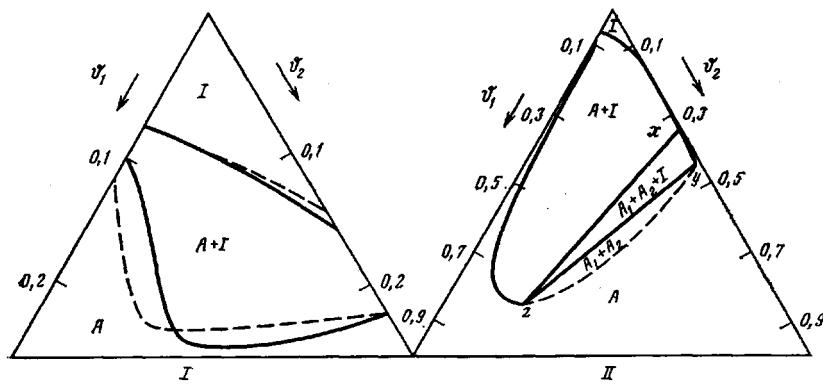


Рис. 1. Фазовые диаграммы для раствора смесей стержней: I – $P_1=40$ и $P_2=20$, расчет по методам Онзагера (сплошная линия) и Флори (штриховая). Объемные доли ϑ_1 и ϑ_2 , вычисленные по методу Флори, умножены на постоянный коэффициент $\sim 0,4$ для сведения крайней точки $\vartheta_{2I}=0$; II – $P_1=50$ и $P_2=10$, расчет по методу Онзагера, треугольник xyz – трехфазная область; область между линией yz и штриховой линией – область существования двух анизотропных фаз

где N_1 и N_2 – число палок первого и второго сорта; $N=N_1+N_2$; $b=\frac{\pi}{4}P_1^2D_s$; $q=P_1/P_2$; $x=N_2/N$.

В качестве пробной функции в работе [16] использовали функцию вида (2), а в работе [17] для нахождения угловых функций распределения – точный численный метод.

Для систем при соотношении $P_1/P_2=2$ результаты расчетов [16, 17] качественно совпадают с результатами работы [14]. На рис. 1 представлены фазовые диаграммы для тройной системы с $P_1=40$ и $P_2=20$, полученные в рамках решеточной модели и вириального разложения [16]; введен постоянный коэффициент, чтобы совместить точки $\vartheta_{2I}=0$.

Для палок при соотношении $P_1/P_2=5$ авторы работы [17] не обнаружили двухфазную A_1+A_2 и трехфазную $I+A_1+A_2$ области, предположив их артефактом решеточной модели. На основе методики [17] для точного численного решения интегродифференциальных уравнений, мы проанализировали тройные системы при соотношении $P_1/P_2 \geq 3$, выбрав в качестве независимой переменной величину $G=\vartheta_{1A}/(\vartheta_{1A}+\vartheta_{2A})$ (а не $G=\vartheta_{1A}/\left(\vartheta_{1A}+\frac{P_1}{P_2}\vartheta_{2A}\right)$, как было сделано в работе [17]). В ре-

зультате оказалось, что для сильно гетерогенных систем в рамках вириального разложения также наблюдается трехфазная область (рис. 1), которая была просто пропущена в работе [17]. Как и в работе [14], граница устойчивости изотропной фазы имеет метастабильную петлю. Следует отметить, что граница между областями A и A_1+A_2 проведена (как и в работе [14]) условно, так как ее точное вычисление слишком трудоемко.

Таким образом, методы Онзагера и Флори дают для таких систем весьма близкие зависимости, по существу отличающиеся лишь одним численным коэффициентом. Как было показано в работе [16], это касается также хода параметра порядка вдоль границы анизотропной фазы. Существенно, что при использовании метода вириального разложения для систем с заметной гетерогенностью $P_1/P_2 \geq 2$ пробные функции типа уравнения (2) оказываются неудачными для получаемых сравнительно низких значений параметра ориентации α коротких стержней. Корректные результаты удается получить на основе методики [17] для точного численного решения уравнений. Аналогично при сравнительно слабой ориентации одного из компонентов в решеточной модели оказывается неприемлемым исходный вариант метода Флори [2] и необходимо использовать более точный подход [3] (см. подробнее работу [18]).

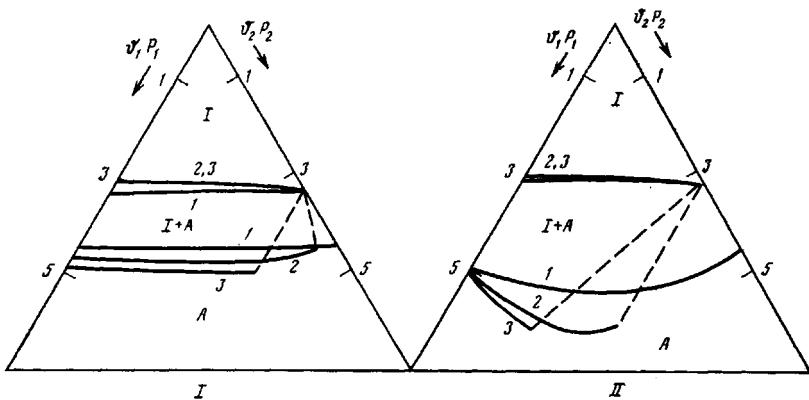


Рис. 2. Фазовые диаграммы смеси стержней с $P_2=40, 48$ и свободносо-члененной цепи из стержней: I — $P_1=P_2=48$, $m_2=1$, $m_1=1$ (1), 100 (2), ∞ (3); II — $P_1=48$, $P_2=40$, $m_2=1$, $m_1=10$ (1), 100 (2), ∞ (3). Штрихованные линии — ноды, соединяющие соответственные состояния

В качестве еще одного примера систем с межмолекулярной гетерогенностью на рис. 2 представлены фазовые диаграммы растворов смесей, одним из компонентов которой являлась стержнеобразная молекула, а другим компонентом — полимерная цепочка, состоящая из m свободно-сочлененных сегментов заданной длины. Системы с $P_1=48$ ($m_1=1, 10, 100$) и $P_2=40$ и 48 ($m_2=1$) рассматривали в работе [16] на основе вириального разложения. Видно, что рост степени полимеризации одного из компонентов приводит к эффективному увеличению степени его «мезогенности». Даже при $P_1=P_2$ компоненты между фазами существенно перераспределяются: изотропная фаза обогащается мономерным компонентом ($m_2=1$), анизотропная — полимерным. Эффект усиливается при соблюдении неравенства $P_1 > P_2$; наблюдается заметное расширение двухфазной области (рис. 2). Рис. 2 построен по данным расчета на основе пробной функции уравнения (2). Он демонстрирует недостаточность такого подхода: границы анизотропной области в правой части диаграммы получить не удается.

Растворы цепей, состоящих из сегментов различной длины. Простейшей моделью макромолекул, содержащих в основной цепи участки различной жесткости и способных к ЖК-упорядочению, являются цепи из свободносочлененных сегментов различной длины. Теоретический анализ поведения растворов макромолекул, состоящих из двух типов сегментов, приводился в работах [18–21] в рамках решеточной модели Флори. Анализ типичных диаграмм состояния таких систем в виде диаграмм тройных систем (см. подробнее работы [18, 20]) показывает, что возможно два предельных типа фазовых диаграмм. В первом случае при не слишком большом различии P_1 и P_2 наблюдается переход $I \rightarrow A_1$; где A_1 — сильноупорядоченная фаза, а ширина двухфазной области остается приближенно постоянной. Во втором случае переход $I \rightarrow A_2$ с резким сужением двухфазной области. Второй тип диаграмм реализуется в случае значительного различия длин стержней, когда короткие стержни оказываются практически не упорядоченными на границе анизотропной области, играя роль «квазизотропного» связанныго растворителя. Расчеты аналогичных систем на основе вириального разложения подтверждают этот результат.

Наиболее сложную структуру имеют диаграммы состояния смешанного типа, представленные на рис. 3. Видно, что оба метода приводят к качественно подобным результатам. При изменении доли коротких сегментов в полимерной цепи от 0 до $\sim 0,9$ (левая часть диаграмм на рис. 3) двухфазная область сосуществования ЖК-фазы и изотропного раствора монотонно сужается. Так, в случае диаграммы рис. 3 (I) относительная ширина $(\vartheta_A - \vartheta_I)/\vartheta_A$ двухфазной области меняется от $\sim 0,3$ до 0,01. В средней части диаграммы рис. 3 граница перехода почти прямая линия. На

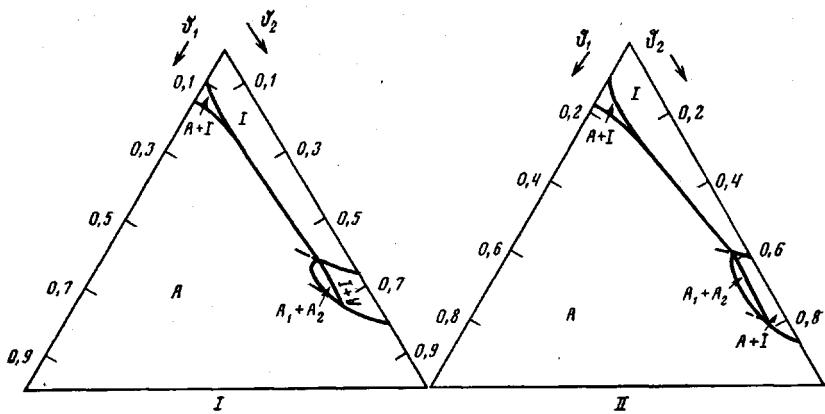


Рис. 3

Рис. 3. Фазовая диаграмма бесконечной свободносочлененной цепи с компонентами $P_1=50$ и $P_2=10$, вычисленная по методу Онзагера (II) и цепи с компонентами $P_1=80$ и $P_2=10$, вычисленная по методу Флори (I)

Рис. 4. Зависимость параметров порядка S и дезориентации y от $G=\Phi_2/(\Phi_1+\Phi_2)$ на линии перехода $I \rightarrow A$ для звеньев свободносочлененных цепей с $P_1=50$, $P_2=10$ (1, 2, 1', 2') (по Онзагеру) и с $P_1=80$, $P_2=10$ (3, 4) (по Флори). 1, 1', 3 — сегменты P_1 ; 2, 2', 4 — сегменты P_2

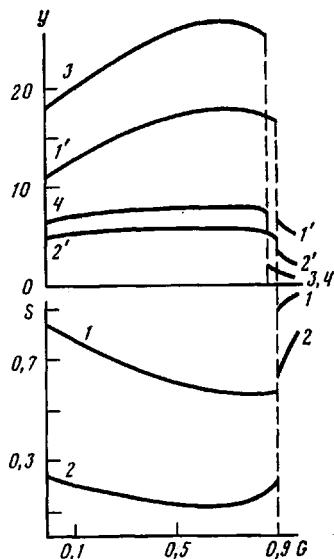


Рис. 4

рис. 4 показана зависимость характеристик упорядочения на границе анизотропной фазы от объемной доли коротких сегментов в цепи. Приведены две характеристики: параметр y , определяющий среднюю проекцию сегмента на плоскость, перпендикулярную директору нематического порядка и обычный параметр порядка S , вычисленный в безрешеточной модели. Как видно из рис. 4, в левой части диаграмм рис. 3 осуществляется переход $I \rightarrow A_2$, степень ориентации коротких сегментов на границе анизотропной фазы весьма мала. При высоком содержании коротких сегментов (правая часть диаграмм на рис. 3) двухфазная область обладает такой же шириной, как и для цепей из сегментов одинаковой (приближенно средней) длины, как длинные, так и короткие сегменты приобретают заметную упорядоченность (рис. 4), т. е. осуществляется переход $I \rightarrow A_1$.

В работах [18, 20] на основе анализа решеточной модели был сделан вывод о непрерывности изменения анизотропной фазы от A_2 к A_1 . В данной работе проведен более детальный и тщательный анализ этого участка «тройной диаграммы». Как видно из диаграммы I на рис. 3, при заданных значениях P_1 и P_2 и $\Phi_{2A}/(\Phi_{1A}+\Phi_{2A}) \sim 0,9$ теория предсказывает два фазовых перехода последовательно реализующихся при росте концентрации раствора: переход $I \rightarrow A_2$ и $A_2 \rightarrow A_1$ (каждому переходу соответствует своя двухфазная область $I+A_2$ и A_2+A_1). При $\Phi_{2A}/(\Phi_{1A}+\Phi_{2A}) \approx 0,938$ возможно появление тройной точки, характеризующей равновесие трех фаз:

изотропной I и двух анизотропных A_1 и A_2 с разной степенью упорядоченности. Существование нематических лиотропных ЖК в растворах макромолекул оказывается возможным лишь в условиях сильной внутримолекулярной гетерогенности системы. При уменьшении P_1/P_2 до трех переход приобретает характер $I \rightarrow A_2$, а переход $A_2 \rightarrow A_1$ не наблюдается.

Отметим в заключение, что полная идентичность результатов, полученных на основе решеточной модели Флори и континуальной модели Онзагера, с одной стороны подтверждает надежность этих результатов, а с другой свидетельствует о возможности использования каждого из методов для описания полимерных систем. К числу существенных результатов, полученных в работе, отнесем сужение двухфазной области, т. е. сближение свойств изотропной и анизотропной фаз при заметной внутримолекулярной гетерогенности и возможность фазового перехода между двумя анизотропными фазами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. № 2. P. 627.
2. Flory P. // Proc. Roy. Soc. A, 1956. V. 234. № 1. P. 273.
3. Flory P., Ronca G. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1979. V. 54. № 2. P. 289.
4. Де Жен П. Физика жидкых кристаллов. М., 1977.
5. Advances in Polymer Science. V. 54./Ed. by Gordon M. Berlin, 1984.
6. DiMarzio E. A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 658.
7. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Меркульева А. А., Власов Г. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 771.
8. Flory P. // Advances in Polymer Science. V. 54./Ed. by Gordon M. Berlin, 1984. P. 1.
9. Zwanzig R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 7. P. 1714.
10. Соколова Е. П., Туманян Н. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 139.
11. Балеску Р. Равновесная и первоновесная статистическая механика. Т. 1. М., 1978.
12. Alder R., Hecht E. // J. Chem. Phys., 1969. V. 50, № 5. P. 2032.
13. Flory P., Abe A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 1119.
14. Abe A., Flory P. // Macromolecules, 1978, V. 11. № 4. P. 1122.
15. Itoi T., Teramoto A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 7. P. 1419.
16. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И., Меркульева А. А., Прямыцын В. А. // Тез. докл. на XXII конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 157.
17. Lekkerkerker H., Coulon P. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 7. P. 3427.
18. Бирштейн Т. М., Меркульева А. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 1208.
19. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
20. Меркульева А. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986. 143 с.
21. Бирштейн Т. М., Меркульева А. А., Токалов С. В., Колегов Б. И. // Тез. докл. конф. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино, 1983. С. 6.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.VIII 1986

ON THEORY OF ATHERMAL LYOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE SYSTEMS

Birshtein T. M., Kolegov B. I., Pryamitsin V. A.

Summary

LC ordering of solutions of homogeneous and heterogeneous rod-like molecules and macromolecules consisting of freely jointed rods is described in the framework of Flory lattice model and virial expansion (Onzager approximation). The qualitative coincidence and quantitative difference of results for these models is shown. For solutions of mixtures of strongly heterogeneous rods of two lengths the phase separation into two anisotropic and one isotropic phases is obtained.