

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Т. А. Юрасова, А. Н. Семенов

## НЕМАТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕСТКИЕ И ГИБКИЕ ФРАГМЕНТЫ

Рассмотрен нематический переход в расплаве полимерных цепей с чередующимися жесткими и гибкими сегментами. На такую систему распространен метод среднего поля Майера – Заупе. Вычислена свободная энергия системы и найдена связь между температурой и усредненным параметром порядка в состоянии термодинамического равновесия; определена температура равновесного фазового перехода. Исследовано влияние параметров системы на ЖК-переход. Удлинение жестких участков и усиление ориентационного взаимодействия между ними приводят к расширению температурной области существования нематической фазы. Степень упорядоченности жестких участков вблизи точки фазового перехода, как правило, значительно превосходит степень упорядоченности гибких развязок.

Образование ориентационного порядка в системах полимерных цепей с включенными жесткими фрагментами представляет значительный интерес, в частности в связи с проблемой создания новых ЖК-материалов на основе ВМС.

Теоретическое исследование ЖК-упорядочения в таких системах [1–4] проводили в основном с использованием решеточной модели Флори. Однако решеточная модель имеет ограниченную область применимости. Как известно [5], модель Флори дает наиболее точные результаты для длинных жестких стержней при достаточно высоких значениях плотности, когда стерические взаимодействия играют преобладающую роль, а влияние ориентационных эффектов незначительно. Тем не менее даже в плотной высокоупорядоченной фазе метод Флори не всегда приводит к правильным заключениям [6]. Кроме того, решеточная модель заранее задает определенный механизм гибкости полимерных цепей, а, как было показано в серии работ [7], механизм гибкости существенно влияет на свойства ЖК-перехода. Поэтому, чтобы получить наиболее полное представление о ЖК-упорядочении в системах цепей с жесткими фрагментами, необходимо помимо решеточной модели воспользоваться иными теоретическими методами.

В работе [8] было показано, что теория Майера – Заупе, первоначально разработанная для систем жестких стержней, допускает естественное обобщение на случай гибкоцепных полимеров. Предложенный в работе [8] подход позволяет в рамках сравнительно простой модели исследовать влияние гибкости полимерных цепей на свойства ЖК-перехода в термотропном расплаве. В настоящей работе метод Майера – Заупе применен для изучения расплавов полимерных цепей сложной структуры – с чередующимися жесткими и гибкими участками (рис. 1); при этом учитывалось ориентационное взаимодействие не только жестких участков между собой, но также жестких участков с гибкими [9].

**Модель. Метод расчета.** Выберем одну полимерную цепь в расплаве и введем вдоль всей цепи криволинейную координату  $q$  (рис. 1). Пусть  $\mathbf{n}$  – единичный вектор, задающий направление преимущественной ориентации в системе, а  $\mathbf{v}(q)$  – вектор, касательный к контуру цепи в данной точке. Будем считать, что

$$\mathbf{v}(q)|_{q=(i-1)(a+b)} = \mathbf{v}(q)|_{q=ia+(i-1)b} = \mathbf{v}_i, \quad (1)$$

где  $i$  — номер фрагмента, включающего один жесткий и один гибкий участок ( $i=1, 2, \dots, p$ ),  $a$  и  $b$  — длина жесткого и гибкого участков соответственно. Условие (1) означает, что вектор  $\mathbf{v}$  — гладкая функция координаты  $q$  вдоль всей цепи, т. е. контур цепи не имеет изломов. Если не требовать соблюдения условия (1), то данная система цепей будет эквивалентна (в рамках рассматриваемой здесь модели) просто смеси молекул двух сортов, представляющих собой отделенные друг от друга жесткие и гибкие участки. Этот случай в дальнейшем обсуждаться не будет.

Очевидно, ориентационный порядок в системе может быть охарактеризован при помощи двух различных усредненных параметров

$$\eta_j = (1/pd_j) \sum_{i=1}^p \left\langle \int_{(i-1)(a+b)+\delta_{j,a}}^{i(a+b)-\delta_{j,b}} s(q) dq \right\rangle, \quad j=1, 2, \quad (2)$$

где

$$s(q) = \{3(\mathbf{v}(q), \mathbf{n})^2 - 1\}/2 \quad (3)$$

Параметры  $\eta_1$  и  $\eta_2$  описывают соответственно степень упорядоченности жестких ( $j=1$ ) и гибких ( $j=2$ ) участков полимерных цепей. Здесь  $d_j$  — длина одного участка данного сорта (жесткого или гибкого); в соответствии с принятыми обозначениями  $d_1=a$  и  $d_2=b$ . В формуле (2) проводится усреднение как по ансамблю макромолекул (обозначаемое при помощи угловых скобок), так и по длине всех участков одного сорта вдоль цепи.

Порядок в системе в целом задается величиной  $\eta = (a\eta_1 + b\eta_2)/(a+b)$ .

В рамках среднеполового приближения будем предполагать, что каждый элемент  $dq$  данной макромолекулы испытывает действие некоторого среднего ориентирующего поля, энергия  $dH$  которого зависит, с одной стороны, от степени упорядоченности в системе, а с другой — от ориентации самого элемента  $dq$ .

$$dH_j = - \left( \frac{\beta_{11}a\eta_1 + \beta_{22}b\eta_2}{a+b} \right) s(q) dq + \frac{lT}{2} \left( \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial q} \right)^2 dq \quad (4)$$

Здесь, как и раньше, значения  $j=1$  и  $2$  отвечают двум различным случаям: когда сегмент  $dq$  выбран соответственно на жестком или на гибком участке полимерной цепи. Кроме того, в формуле (4) использованы следующие обозначения:  $l$  — длина сегмента Куна, введенная для одного гибкого участка цепи;  $T$  — температура (в энергетических единицах). Константы  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{12}$  и  $\beta_{22}$  определяют величину ориентационного взаимодействия соответственно между двумя жесткими, между жестким и гибким, между двумя гибкими единичными сегментами;  $\beta_{12}=\beta_{21}$ . Эти постоянные зависят от особенностей химического строения участков макромолекул, от плотности системы. Второе слагаемое в формуле (4) отвечает упругой энергии изгиба гибкого участка цепи.

Из выражения (4) находим энергию  $i$ -го фрагмента данной цепи, содержащего один жесткий и один гибкий участки

$$H_i = -[(\beta_{11}a\eta_1 + \beta_{12}b\eta_2)/(a+b)][3(\mathbf{v}_i, \mathbf{n})^2 - 1]a/2 + \\ + \int_{(i-1)b+ia}^{i(a+b)} \{-[(\beta_{12}a\eta_1 + \beta_{22}b\eta_2)/(a+b)][3(\mathbf{v}(q), \mathbf{n})^2 - 1]/2 + \\ + lT(\partial \mathbf{v}/\partial q)^2/2\} dq \quad (5)$$

Энергия одной цепи, усредненная по ансамблю, равна

$$U = \left\langle \sum_{i=1}^p H_i \right\rangle = -[(\beta_{11}a\eta_1 + \beta_{12}b\eta_2)a\eta_1 + (\beta_{12}a\eta_1 + \beta_{22}b\eta_2)b\eta_2]p/(a+b) + U_{\text{упр}},$$

где

$$U_{\text{упр}} = \left\langle \sum_{i=1}^p (lT/2) \int_{(i-1)b+ia}^{i(a+b)} (\partial \mathbf{v}/\partial q)^2 dq \right\rangle \quad (6)$$

Рис. 1. Полимерная цепь с чередующимися жесткими и гибкими участками

Рис. 2. Температурная зависимость параметров порядка для жестких участков  $\eta_1$  и для гибких участков  $\eta_2$  (численный расчет);  $\tau = T/(3\beta_{11}l)$ ;  $a/l = 10$ ;  $b/l = 100$ ;  $k_2 = 0,1$ , а  $k_1$  принимает значения 0,3 (1); 0,5 (2); 0,7 (3) и 0,9 (4)

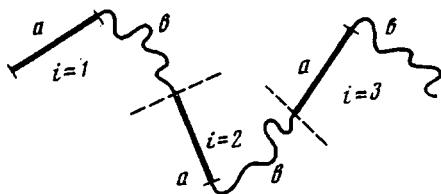


Рис. 1

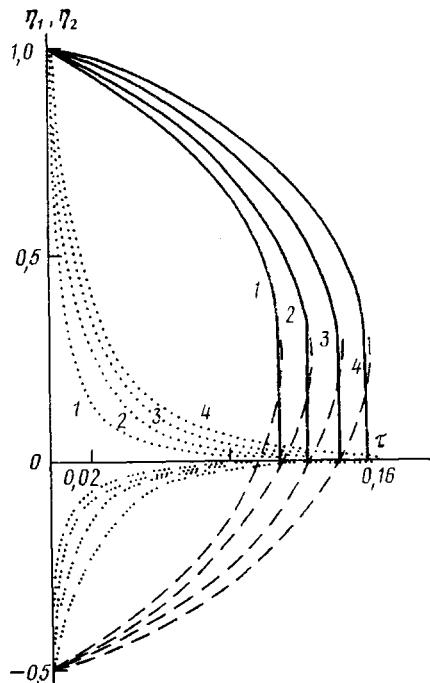


Рис. 2

Свободная энергия системы из  $N$  таких макромолекул равна

$$F = -NU/2 - NT \ln Z = Np(\beta_{11}a^2\eta_1^2 + 2\beta_{12}ab\eta_1\eta_2 + \beta_{22}b^2\eta_2^2)/(a+b)/2 - NT \ln Z, \quad (7)$$

где статистический интеграл

$$Z = \int d\mathbf{v}_1 \dots d\mathbf{v}_{p+1} \iint \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^p H_i}{T}\right) D[\mathbf{v}_1(q)] \dots D[\mathbf{v}_p(q)] \quad (8)$$

Для исследования нематического порядка в расплаве цепей с чередующимися жесткими и гибкими участками нужно найти свободную энергию (7), определив предварительно статистический интеграл (8). Минимум свободной энергии по параметрам порядка  $\eta_1$  и  $\eta_2$  соответствует равновесному состоянию системы.

Для упрощения вычислений в дальнейшем будет использовано сферическое приближение. Расчеты, выполненные в работах [8, 10], свидетельствуют о целесообразности сферического приближения для систем жестких стержней, а также для полугибких макромолекул. Оно позволяет получить аналитическое выражение для свободной энергии как функции параметра порядка  $\eta$  и температуры  $T$  и не дает при этом принципиальных расхождений с предсказаниями обычной теории Майера – Заупе. В частности, для жестких стержней модель Майера – Заупе приводит к известному значению  $\eta \approx 0,42$  в точке фазового перехода [5], а в сферическом приближении получается  $\eta \approx 0,335$  [8]. Ошибка, таким образом, составляет  $\sim 20\%$ . Однако качественный вид функций  $F(\eta, T)$  и  $\eta(T)$  не претерпевает никаких изменений. Поэтому для анализа общих закономерностей ЖК-перехода в различных системах сферическое приближение представляется вполне оправданным.

Использование сферического приближения означает замену единичного тангенциального вектора вектором переменной длины, которая равна единице только в среднем по ансамблю. В данном случае удобно считать, что  $\mathbf{v}(q)$  равен единице в среднем по ансамблю и по длине цепи, причем для большей точности следует проводить усреднение отдельно по длинам

жесткой и гибкой компоненты. Таким образом, получается задача на условный экстремум свободной энергии, которая может быть решена с помощью метода Лагранжа (неопределенных множителей). Применение этого метода означает, что гамильтониан (5) в выражениях (7), (8), определяющих свободную энергию, должен быть заменен эффективным гамильтонианом  $\tilde{H}_i$

$$\tilde{H}_i = H_i + \mu_1 T (\mathbf{v}_i^2 - 1) a + \mu_2 T \int_{(i-1)b+ia}^{i(a+b)} (\mathbf{v}^2(q) - 1) dq \quad (9)$$

Здесь  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — неопределенные множители, которые должны быть найдены затем из уравнений

$$qF/\partial\mu_1 = 0, \quad \partial F/\partial\mu_2 = 0 \quad (10)$$

Эти уравнения вместе с уравнениями

$$\partial F/\partial\eta_1 = 0, \quad \partial F/\partial\eta_2 = 0 \quad (11)$$

составляют систему, которая полностью определяет характеристики равновесного фазового перехода нематик — изотропная жидкость.

**Результаты расчетов.** Статинтеграл (8) может быть записан в виде

$$Z = \int d\mathbf{v}_1 \dots d\mathbf{v}_{p+1} \prod_{i=1}^p K(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_{i+1}), \quad (12)$$

где

$$K(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_{i+1}) = \underbrace{\iint}_{\text{ }} \exp(-\tilde{H}_i/T) D[\mathbf{v}_i(q)], \quad (13)$$

а  $\tilde{H}_i$  определяется формулой (9).

В сферическом приближении интеграл (13) преобразуется к виду известного континуального интеграла для гармонического осциллятора [11] и поэтому может быть вычислен точно. Окончательно получим

$$Z = (\mu_1 a \sqrt{(\mu_1 - \xi_1) a})^{-p} \exp \left\{ p \left[ \left( \mu_1 - \frac{\xi_1}{3} \right) a + \left( \mu_2 - \frac{\xi_2}{3} \right) b - \frac{b}{\sqrt{2}l} (\sqrt{2\mu_2 - \xi_2} - 2\sqrt{2\mu_2}) \right] \right\} \quad (14)$$

Тогда выражение (7) для свободной энергии принимает вид

$$F = N_p T \left\{ a \xi_1 (\eta_1 + 1)/3 + b \xi_2 (\eta_2 + 1)/3 - (\mu_1 a + \mu_2 b) + \frac{b}{l} (\sqrt{2\mu_2 l} + \sqrt{2(\mu_2 - \xi_2) l}/2) + \ln \mu_1 + (1/2) \ln (\mu_1 - \xi_1) \right\} \quad (15)$$

Дифференцируя соотношение (15) по  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и приравнивая нулю соответствующие производные, получим систему уравнений, определяющую характеристики равновесного фазового перехода,

$$\frac{(a\eta_1 + k_1 b\eta_2)}{(a+b)} = \frac{\tau}{a} l \frac{9\eta_1}{(2\eta_1 + 1)(1 - \eta_1)} \quad (16)$$

$$\frac{k_1 a \eta_1 + k_2 b \eta_2}{(a+b)} = \tau \frac{27\eta_2}{4(2\eta_2 + 1)^2 (1 - \eta_2)^2} \quad (17)$$

относительно переменных  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Здесь  $k_1 = \beta_{12}/\beta_{11}$ ,  $k_2 = \beta_{22}/\beta_{11}$ , а  $\tau = T/(3\beta_{11}l)$  — безразмерная температура.

При произвольном соотношении между параметрами  $(a/l)$  и  $(b/l)$  система уравнений (16), (17) может быть решена численно. На рис. 2 и 3 дана зависимость  $\eta_1(\tau)$  и  $\eta_2(\tau)$  для разных значений  $a/l$ ,  $b/l$ ,  $k_1$  и  $k_2$ .

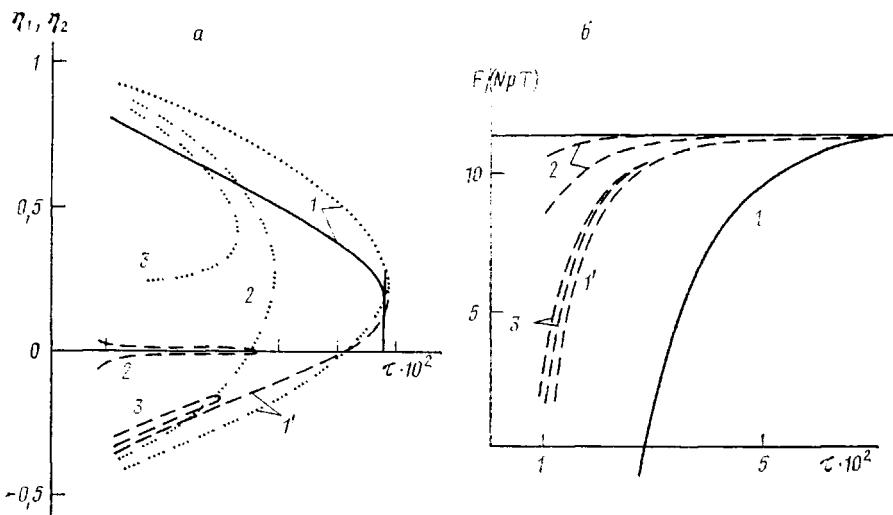


Рис. 3

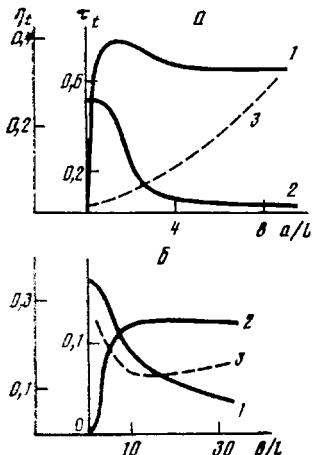


Рис. 4

Из выражения (15) следует, что свободная энергия в полностью изотропном состоянии равна

$$F_0 = N_p T \{ -\mu_1 a - \mu_2 b + 3b\sqrt{2\mu_2 l}/(2l) + (\beta/2) \ln \mu_1 \}$$

Решив систему уравнений (16), (17), можно затем определить значения параметров порядка в точке фазового перехода для жестких ( $\eta_{1t}$ ) и для гибких ( $\eta_{2t}$ ) сегментов из условия

$$(F - F_0)|_{\eta_{1t}, \eta_{2t}} = 0,$$

а также температуру фазового перехода  $T_t$ .

На рис. 4 представлена зависимость величин  $\eta_{1t}$ ,  $\eta_{2t}$  и  $T_t$  от  $a/l$  и  $b/l$ .

Анализируя температурные зависимости параметров порядка  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , рассчитанных при разных значениях параметров структуры ( $a/l$ ,  $b/l$ ) и ориентационного взаимодействия ( $\beta_{11}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{22}$ ), можно отметить следующие закономерности.

Удлинение жестких участков и усиление их ориентационного взаимодействия между собой (а также с гибкими связями) ведет к расширению температурной области существования анизотропной фазы. В случаях, наиболее часто реализуемых физически, вблизи точки фазового перехода ориентационное упорядочение гибких участков оказывается крайне малым (рис. 2); величина  $\eta_{1t}$  превосходит величину  $\eta_{2t}$  на 1–2 порядка.

С увеличением относительной доли гибких участков  $\eta_{2t}$  становится несколько больше, а  $\eta_{1t}$  остается практически неизменным (рис. 4). Дальнейшее увеличение доли гибкой компоненты, однако, существенно изменяет характеристики фазового перехода (рис. 3, a). Если гибкие участки полимерной цепи намного длиннее жестких ( $a \ll b$ ), а ориентационное взаимодействие между гибкими и жесткими участками мало ( $k_1 \ll 1$ ), то, как видно из рис. 3, a, гибкая компонента в точке фазового перехода оказывается более упорядоченной, чем жесткая ( $\eta_{2t} > \eta_{1t}$ ).

Использование решеточной модели для описания ЖК-перехода в расплавах полимерных цепей с мезогенными группами [1–3] приводит к несколько иным выводам. В рамках решеточной модели степень упорядоченности гибкой компоненты вблизи точки фазового перехода оказывается довольно высокой как раз в случае, когда гибкие участки гораздо короче жестких. Такое различие результатов объясняется тем, что в решеточной модели существенная роль отводится стерическим взаимодействиям, которые выше не учитывались. Таким образом, выводы, полученные в настоящей работе и сделанные на основе решеточной модели, относятся к разным типам реальных физических систем. Предложенное здесь рассмотрение лучше подходит для описания полимерных систем с жесткими и гибкими участками, не обладающими ярко выраженной анизотропией формы, для которых стерические взаимодействия не играют преобладающей роли.

До сих пор обсуждалось поведение системы в непосредственной близости от точки фазового перехода. В области более низких температур  $T < T_c$  в наиболее типичных с физической точки зрения случаях (рис. 2) понижение  $T$  приводит к достаточно резкому возрастанию параметра порядка  $\eta_2$  в гибких сегментах.

Рисунок 3, построенный для случая слабого взаимодействия между гибкими и жесткими участками при  $a/l=2$ , показывает, что в некотором интервале длин гибких участков существует не одно, а два или три различных решения системы уравнений (16), (17) (ветви 1, 1', 2, 3). Вычисление свободной энергии, однако, свидетельствует о том, что решения, изображаемые ветвями 2 и 3, отвечают метастабильным состояниям системы (рис. 3, б).

В заключение отметим, что в частном случае  $b \ll l$  система (16)–(17) позволяет описать нематический переход в хорошо изученном расплаве жестких стержней. Она приводит к зависимости между параметром порядка и температурой  $\frac{T}{\beta_{11}a} = \frac{(1-\eta_1)(1+2\eta_1)}{3}$ , уже известной из литературы [10]. Таким образом, использованное здесь приближение вполне допустимо даже в случае  $b \ll l$ .

Противоположный предельный случай  $a \ll l$  отвечает расплаву гибкоцепных полимеров, который был детально обсужден в работе [8]. Связь между  $\eta$  и  $t$ , полученная на основе уравнения (17), в этом случае имеет вид  $t = (4/27)(1-\eta_2)^2(2\eta_2+1)^2/(\eta_2+2)/27$ , что согласуется с выводами работы [8].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matheson R. R., Flory P. J. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 954.
2. Corradini P., Vacatello M. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1983. V. 97. № 1–4. P. 119.
3. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2519.
4. Vasilenko S. V., Khokhlov A. R., Shivaev V. P. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. В. 3. № 12. С. 917; Macromolecules. 1984. V. 17. № 11. P. 2270.
5. Де Жени П. Ж. Физика жидкых кристаллов. М., 1977.
6. Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 417.
7. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 125.
8. Русаков В. В., Шлиомис М. И. // Статические и динамические задачи упругости и вязкоупругости. Свердловск, 1983. С. 33.
9. Семенов А. Н., Юрлова Т. А. // Математические и вычислительные методы в биофизике. Биомолекулярные системы. Пущино, 1987. С. 53.
10. Vertogen G., Van-der-Meer B. W. // Physica. A. 1979. V. 99. № 1. P. 237.
11. Фейнман Р. Статистическая механика. М., 1978.

**T. A. Yurasova, A. N. Semenov**

**NEMATIC TRANSITION IN THE MELTS OF POLYMER CHAINS  
CONTAINING RIGID AND FLEXIBLE FRAGMENTS**

**S u m m a r y**

The nematic transition in the melt of polymer chains having the alternating rigid and flexible segments is described using the Mayer-Saupe method of the average field. Free energy of the system has been calculated, the relation between temperature and the averaged parameter of the order in the thermodynamic equilibrium state has been found, the temperature of the equilibrium phase transition has been determined and the effect of system parameters on the LC transition has been studied. Elongation of rigid fragments and enhancing of the orientational interaction between them are shown to result in widening of the temperature region of existence of the nematic phase. The degree of ordering of rigid fragments near the phase transition point usually exceeds essentially the degree of ordering of flexible segments.