

УДК 541.64:539.2

## К ТЕОРИИ НЕМАТИЧЕСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 1996 г. В. В. Русаков

Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук  
614061 Пермь, ул. Ак. Королева, 1  
Поступила в редакцию 01.03.95 г.

Предложена термодинамическая модель высокоэластического состояния гребнеобразного полимера, в боковых цепях которого находятся мезогенные фрагменты. Она основана на выражении для свободной энергии системы как функции наблюдаемых термодинамических координат – кратности удлинения и нематического параметра порядка. Исследовано нематическое упорядочение одноосно деформированного эластомера. Проведена классификация возможных типов гребнеобразных полимеров, отличающихся степенью внутримолекулярной кооперативности мезогенов и обладающих характерным ориентационным откликом на одноосное деформирование. Охлаждение слабо деформированного эластомера может привести его мезогенную подсистему к фазовому переходу первого рода от слабо ориентированной *пара*-нематической фазы к сильно ориентированной нематической. В зависимости от типа эффективного ориентирующего поля, действующего на мезогены со стороны деформированной сетки, эта сильно упорядоченная фаза может быть либо одноосной нематической, когда мезогены ориентируются преимущественно вдоль оси деформации, либо двухосной нематической – в этом случае оптическая ось системы (направление преимущественной ориентации мезогенов) перпендикулярна оси деформирования эластомера. Построена фазовая диаграмма системы в координатах эффективное ориентирующее поле–температура.

В ряду проблем теоретической физики полимеров по-прежнему актуально изучение высокоэластического состояния [1]. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в определении роли различных эффектов, приводящих к отличию деформационных свойств реальных полимеров от предсказаний классической теории высокоэластичности. Так, например, установлено, что топологические ограничения, обусловленные взаимной непроницаемостью цепей, не оказывают существенного влияния на деформационные свойства сетки, если число звеньев (сегментов Куна) в цепи не превышает 200–300 [2]. Развитие теории высокоэластического состояния ЖК-полимеров [3–5] также позволило по-новому взглянуть на обычные (не жидкокристаллические) эластомеры как на системы со слабым межмолекулярным ориентационным взаимодействием, которое тем не менее сильно влияет на их деформационные свойства.

Сшивание линейного нематического полимера в единый ансамбль – макромолекулярную сетку приводит к тому, что деформационные и ориентационные свойства такой системы оказываются тесно связанными. Впервые обратил внимание на это де Женин [6], который показал, что нематическая сетка обладает такими необычными свойствами как ориентационный фазовый переход, индуцированный растяжением; спонтанное удлинение образца при его охлаждении; для

нематического эластомера присущи немонотонные деформационные кривые с характерной критической точкой. Все эти эффекты были обнаружены экспериментально [7, 8].

Теория де Женина [6] основана на простой термодинамической модели эластомера. В ней часть свободной энергии, учитывающая ориентационное межмолекулярное взаимодействие, представлена в виде ряда по степеням нематического параметра порядка. Деформационные свойства сетки рассматриваются в линейном гуковском приближении, а взаимодействие ориентированности и деформационного состояния эластомера учитывается введением соответствующего перекрестного слагаемого в свободную энергию системы. При изучении сеток из линейных ЖК-полимеров модель де Женина неоднократно использовалась и развивалась. Так, в работе [9] на ее основе было изучено влияние степени ориентации полимера в момент его сшивки на упругие свойства получаемого при этом нематического геля. Обобщение теории [6] на случай неоднородной системы, выполненное в работе [10], позволило изучать не только нематическую мезофазу эластомера, но и холестерическую.

В последние годы появились работы, развивающие теорию нематических эластомеров на основе молекулярно-статистических моделей [3–5]. В этих работах ЖК-взаимодействие учитывалось в приближении среднего поля (типа Майера–За-

упе), а деформационные высокоэластические свойства полимерной сетки описывались в гауссовом приближении. Важным результатом молекулярно-статистической теории ЖК-полимеров является выяснение связи между деформационными и ориентационными свойствами макромолекулярных клубков. В сшитом полимере такой клубок-субцепь – это участок макромолекулы между сшивками. В недеформированной изотропной сетке тензор среднеквадратичных расстояний между сшивками является сферически симметричным. При одноосном деформировании он принимает аксиально симметричную форму – вытянутую для растянутого образца и сплюснутую для сжатого. Такое деформирование приводит к уменьшению числа возможных конформаций субцепей и тем самым снижает энтропию системы, вследствие чего возникает упругая возвращающая сила – высокоэластическая упругость. Макроскопическая ориентированность полимерной системы также вызывает изменение формы субцепей – в одноосной нематической фазе макромолекулярные клубки вытягиваются в направлении оптической оси системы, причем степень этой анизотропии формы определяется параметром порядка и существенно зависит от механизма гибкости макромолекул [11, 12]. Таким образом, деформационные и ориентационные свойства линейных ЖК-эластомеров оказываются неразрывно связаны. Специфика гребнеобразных нематических полимеров заключается в относительно большей автономности ориентационного поведения мезогенов, находящихся в боковых цепях.

В предлагаемой работе модель де Женна [6] обобщена на случай эластомера с гребнеобразными цепями, в которые включены мезоморфные фрагменты. Именно так устроено большинство известных к настоящему времени ЖК-полимеров [13]. В отличие от работы [6] деформационные свойства полимерной сетки учтены в гауссовом приближении – как в классической теории высокоэластичности. Взаимодействие между деформационными и ориентационными степенями свободы опишем введением в свободную энергию слагаемого, пропорционального свертке тензоров деформации и ориентационного параметра порядка. Таким образом, свободную энергию рассматриваемой системы можно представить в следующем виде:

$$F = F_1 + F_2 + F_3 \quad (1)$$

Первое слагаемое в выражении (1) описывает нематическое взаимодействие мезоморфных фрагментов боковых цепей между собой. Эта величина слабо зависит от степени сшивания эластомера и имеет такой же вид, как и в случае не связанных в единую сетку полимерного расплета. Рассмотрим простой вариант теории немати-

ческого упорядочения (так называемое разложение Ландау – де Женна), когда ориентационная часть энергии представляется в виде разложения по степеням нематического параметра порядка  $\eta$

$$F_1 = a(T - T_C)\eta^2 - B\eta^3 + C\eta^4 \quad (2)$$

Здесь  $\eta = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ ,  $\theta$  – угол между осью мезогена и направлением макроскопической анизотропии нематической фазы  $n$ , а угловые скобки означают усреднение по ансамблю. Константы  $a$ ,  $B$  и  $C$ , а также температура Кюри  $T_C$ , ниже которой изотропная фаза ( $\eta = 0$ ) абсолютно неустойчива, являются параметрами модели. Из требования термодинамической устойчивости системы следует, что коэффициенты  $a$  и  $C$  разложения (2) положительны. Что же касается коэффициента  $B$  при кубической степени параметра порядка, то его знак определяет структуру мезофазы. При  $B > 0$  устойчива нематическая фаза типа “легкая ось” ( $\eta > 0$ ) – мезогены выстраиваются преимущественно вдоль директора  $n$ . Такая фаза является единственной возможной для низкомолекулярных нематиков, а также для линейных полимеров, когда мезоморфные фрагменты находятся в главных цепях макромолекул. Этот тип упорядочения сохраняется и в случае достаточно гибких гребнеобразных макромолекул, поскольку находящиеся в их боковых цепях мезогены практически сохраняют свою ориентационную независимость. Замечательной особенностью гребнеобразных полимеров является принципиальная возможность реализации в них “легкоплоскостной” мезофазы, когда мезогены ориентируются преимущественно перпендикулярно директору, образуя аксиально симметричное распределение с  $\eta < 0$ . Как показано в работе [14], увеличение жесткости основной цепи и спейсеров усиливает согласованность ориентационного поведения мезогенов, и эта внутримолекулярная кооперативность может стабилизировать (коэффициент  $B$  в таком случае становится отрицательным) легкоплоскостную нематическую fazу.

Второе слагаемое в выражении (1) описывает высокоэластическую составляющую свободной энергии, связанную с деформацией сетки [1, 3]. При одноосной деформации несжимаемого образца

$$F_2 = \frac{1}{2}vT(\lambda^2 + 2/\lambda) \quad (3)$$

Здесь  $\lambda$  – кратность удлинения образца в направлении вытяжки,  $v$  – число цепей в единице объема.

И наконец, третье слагаемое в выражении (1) описывает свободной энергии учтывает связь между ориентационным состоянием полимерных макромолекул и деформацией сетки. Следует отметить, что деформация сетки влияет непосредственно на ориентацию основных цепей и лишь через нее на ориентацию

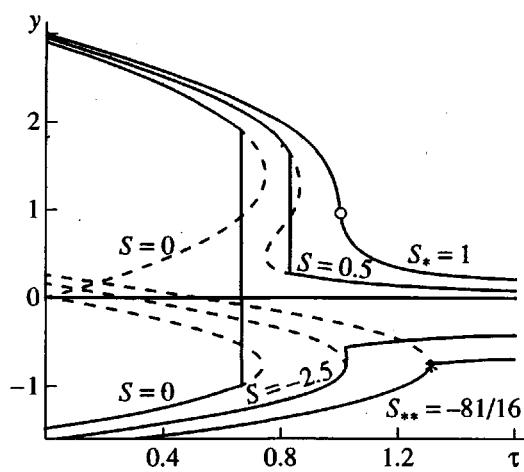


Рис. 1. Температурная зависимость нормированного параметра порядка для “растягивающей” ( $S > 0$ ) и “сжимающей” ( $S < 0$ ) внешней нагрузки. Сплошными линиями отмечены участки кривых, отвечающие абсолютному минимуму свободной энергии. Кружком обозначена критическая точка, а звездочкой – трикритическая.

ное состояние мезогенов, находящихся в боковых цепях. Пусть  $\zeta$  – нематический параметр порядка молекулярных контуров основных цепей, ЖК-свойства которых слабо выражены. Поэтому для учета вклада ориентированности основных цепей в свободную энергию эластомера достаточно ограничиться квадратичным по  $\zeta$  слагаемым в разложении Ландау–де Женна. При растяжении образца среднеквадратичное расстояние между узлами сетки изменяется пропорционально макроскопической деформации  $\langle R_i^2 \rangle = \lambda_i^2 \langle (R_i^{(0)})^2 \rangle$  (гипотеза аффинности), так, что член, описывающий взаимное влияние ориентированности основных цепей и кратности вытяжки, определяется сверткой тензоров  $\langle R_i R_j \rangle$  и  $\zeta_{ij} = \sqrt{\frac{3}{2}} \zeta (n_i n_j - \delta_{ij}/3)$ . Это дает вклад в свободную энергию, пропорциональный  $(\lambda^2 - 1/\lambda)\zeta$ . И учитывая, наконец, взаимодействие параметров  $\zeta$  и  $\eta$ , запишем выражение для  $F_3$  в следующем виде:

$$F_3 = A_0 \zeta^2 - v g (\lambda^2 - 1/\lambda) \zeta + \gamma \zeta \eta \quad (4)$$

Входящие в уравнение (4) параметры модели  $A_0$  и  $g$  положительны ( $g \sim T$ ), а знак величины  $\gamma$  определяется взаимной ориентацией мезогенов и контура основной цепи. Так, при  $\gamma > 0$  предпочтительным оказывается их взаимно перпендикулярное расположение, что реализуется, по-видимому, в макромолекулах с достаточно короткими и жесткими спейсерами, а при  $\gamma < 0$  мезогены и основные цепи ориентируются в одном направлении [15, 16]. Минимизация (4) по параметру по-

рядка  $\zeta$  дает уравнение ориентационного состояния основных цепей эластомера

$$\zeta = \frac{1}{2A_0} (gv(\lambda^2 - 1/\lambda) - \gamma\eta)$$

Исключая с помощью этого уравнения термодинамического переменную  $\zeta$  из выражения (4), получим с учетом формул (2) и (3) свободную энергию эластомера в виде

$$F = a(T - \tilde{T}_C)\eta^2 - B\eta^3 + C\eta^4 + vg \frac{\gamma}{2A_0} \times \\ \times (\lambda^2 - 1/\lambda)\eta + \frac{vT}{2}(\lambda^2 + 2/\lambda) - \frac{v^2 g^2}{4A_0} (\lambda^2 - 1/\lambda)^2, \quad (5)$$

где  $\tilde{T}_C = T_C + \frac{\gamma^2}{4aA_0}$  – температура Кюри мезогенов, перенормированная с учетом их взаимодействия с основными цепями. Последнее слагаемое в выражении (5) по своей структуре практически совпадает с высокотемпературной поправкой к высокоэластической составляющей свободной энергии линейного нематического эластомера [3].

Уравнение ориентационного состояния гребнеобразного эластомера получим минимизацией свободной энергии (5) по параметру порядка  $\eta$

$$2\tilde{A}\eta - 3B\eta^2 + 4C\eta^3 = -vg \frac{\gamma}{2A_0} (\lambda^2 - 1/\lambda) \quad (6)$$

Здесь  $\tilde{A} = a(T - \tilde{T}_C)$ . Решения уравнения (6), описывающие температурную зависимость параметра порядка для различных уровней растяжения сетки, представлены на рис. 1. При фиксированных размерах образца ( $\lambda = 1$ ) уравнение (6) имеет решения, соответствующие изотропному состоянию ( $\eta = 0$ ) и одноосному нематику. В высокотемпературной области существует лишь единственное устойчивое состояние – изотропное, оно отвечает максимуму энтропии системы. Когда температура становится сопоставимой с энергией ориентационного межмолекулярного взаимодействия ( $T \sim T_C$ ), возникает нематическое состояние. Переход между этими фазами (при  $B \neq 0$ ) является фазовым переходом первого рода и происходит при температуре  $T_t > \sim T_C$ , определяемой условием равенства свободных энергий изотропного и ориентированного состояний. В слабо деформированном образце ( $\lambda \neq 1$ ) также можно выделить высокотемпературную слабо ориентированную пара-нематическую фазу, когда параметр порядка мал и задается внешним вынуждающим фактором – деформацией сетки

$$\eta \approx -vg \frac{\gamma}{4A_0\tilde{A}} (\lambda^2 - 1/\lambda), \quad T \gg \tilde{T}_C \quad (7)$$

## Классификация типов одноосных нематических фаз при деформировании гребнеобразных эластомеров

Тип макромолекулы	Молекулярные параметры	Критическая точка	Тип мезофазы
I	$B > 0, \gamma > 0$	$\lambda_* < 1, \eta_* > 0$	Легкая ось, индуцируемая сжатием
II	$B > 0, \gamma < 0$	$\lambda_* > 1, \eta_* > 0$	Легкая ось, индуцируемая растяжением
III	$B < 0, \gamma > 0$	$\lambda_* > 1, \eta_* < 0$	Легкая плоскость, индуцируемая растяжением

Стремление мезогенов к образованию ориентированного состояния проявляется в немонотонном характере кривой  $\eta(T)$  при  $T \sim \tilde{T}_C$  для деформаций, меньших критической  $\lambda_*$ . При больших уровнях внешней ориентирующей силы, когда деформации превышают критическое значение, температурная зависимость ориентированности эластомера становится монотонной – спонтанное упорядочение маскируется сильным вынужденным. Из асимптотического выражения (7) видно, что, как и следовало ожидать, растяжение гребнеобразного эластомера с достаточно жесткими спейсерами ( $\gamma > 0$ ) индуцирует легкоплоскостную ( $\eta < 0$ ) *пара*-нематическую фазу мезогенов, находящихся в боковых цепях.

Область существования абсолютно неустойчивой ветви решения уравнения ориентационного состояния (6) ограничивается спинодальной кривой  $-\partial^2 F / \partial \eta^2 = 0$ , которая в нашем случае принимает вид

$$2\tilde{A} - 6B\eta + 12C\eta^2 = 0 \quad (8)$$

Температура, при которой оба корня уравнения (8) принимают одинаковое значение, задается уравнением  $\partial^3 F / \partial \eta^3 = 0$  и определяет так называемую критическую точку

$$\begin{aligned} \eta_* &= \frac{B}{4C}, \quad \tilde{A}_* \equiv a(T_* - \tilde{T}_C) = \frac{3B^2}{8C}, \\ (\lambda^2 - 1/\lambda)_* &= -\frac{A_0 B^3}{8v\gamma g C^2} \end{aligned} \quad (9)$$

Эти соотношения позволяют классифицировать типы одноосных нематических фаз, реализуемых при одноосном деформировании гребнеобразных эластомеров различного молекулярного строения. Результаты анализа удобно представить в виде таблицы. Макромолекулы типа I и II обладают гибкой основной цепью, обеспечивающей достаточную автономность ориентационного поведения мезогенных подвесков ( $B > 0$ ). Отличие между ними заключается в том, что в молекулах типа I короткие и жесткие спейсеры ориентируют мезогены перпендикулярно контуру основной цепи ( $\gamma > 0$ ), а в макромолекулах типа II гибкие спейсеры не препятствуют параллельной ориентации мезогенов и основных цепей ( $\gamma < 0$ ).

Для случая III ( $B < 0, \gamma > 0$ ) характерна высокая степень внутримолекулярной кооперативности мезогенов [6], обусловленная большой жесткостью основной цепи и спейсеров. В таблице отсутствует комбинация молекулярных параметров  $B < 0$  и  $\gamma < 0$ , так как высокая внутримолекулярная согласованность ориентационного поведения мезогенов ( $B < 0$ ) не может быть обеспечена гибкими спейсерами ( $\gamma < 0$ ).

Для удобства дальнейшего анализа ориентационную часть свободной энергии рассмотрим в безразмерной форме. В качестве нормированного параметра порядка введем величину

$$y = \eta / \eta_*, \quad (10)$$

с помощью которой ориентационная часть свободной энергии (уравнение (5)) принимает вид

$$f \equiv \frac{F_{or}}{C\eta_*^4} = 6\tau y^2 - 4y^3 + y^4 + 4\Gamma(\lambda^2 - 1/\lambda)y, \quad (11)$$

где  $\tau = (T - \tilde{T}_C)/(T_* - \tilde{T}_C)$ ,  $\Gamma = 8v\gamma g C^2/(A_0 B^3)$ . В это выражение входят лишь два параметра – приведенная температура  $\tau$  и величина  $\Gamma$ , учитывающая ориентационно-деформационное взаимодействие. Новые обозначения позволяют представить уравнение ориентационного состояния (6) в простейшей форме

$$3\tau y - 3y^2 + y^3 = S \quad (12)$$

Для сокращения записи здесь введено обозначение  $S = -\Gamma(\lambda^2 - 1/\lambda)$ . Эта величина имеет смысл внешнего ориентирующего поля. С помощью подстановки  $y = 1 + \xi$  уравнение сводится к каноническому виду

$$\xi^3 + 3(\tau - 1)\xi = \Psi, \quad \Psi \equiv 2 - 3\tau + S \quad (13)$$

Отсюда, например, сразу видно, что критическая точка (уравнение (9)) характеризуется следующими значениями величин:  $\xi_* = 0, \tau_* = 1, S_* = 1$ . Уравнение (13) и соответствующее ему выражение для свободной энергии (11), записанное через новую переменную  $\xi$ , позволяет найти параметры равновесного перехода из слабоориентированной *пара*-нематической фазы в нематическую. В самом деле, ориентационная свободная энергия (уравнение (11)), представленная как

функция параметра  $\xi$  имеет единственное нечетное слагаемое  $\sim \Psi \xi$ . При температурах ниже критической ( $\tau < 1$ ) на кривой  $f(\xi)$  имеют два минимума, отвечающих нематическому и *пара*-нематическому состоянию эластомера. Равновесный переход между этими состояниями происходит тогда, когда глубины соответствующих минимумов совпадают, т.е. при  $\Psi = 0$ , что с учетом уравнения (13) дает искомое выражение для температуры перехода и скачка параметра порядка

$$\tau_c = (2 + S)/3, \quad \Delta y_t = 2\sqrt{3}(1 - \tau) \quad (14)$$

Из этих формул следует, что переход эластомера с фиксированными размерами ( $\lambda = 1$ ) в одноосное нематическое состояние сопровождается максимальным скачком параметра порядка, вдвое превышающим его значение в критической точке, а температура перехода на треть меньше критической. По мере увеличения деформации эластомера вплоть до критической температура перехода монотонно возрастает до  $\tau_* = 1$ , а скачок параметра порядка уменьшается до нуля.

Проведенное выше исследование ориентационного состояния эластомера ограничено случаем одноосной симметрии, однако очевидно, что в рассматриваемой системе даже при одноосном деформировании возможна реализация двуосной нематической фазы. В самом деле, возьмем для примера эластомер типа I ( $B > 0, \gamma > 0$ ). Как легко видеть из высокотемпературной асимптотики (7), при растяжении такой сетки вдоль директора  $n$  мезоморфные подвески будут образовывать легкоплоскостную *пара*-нематическую фазу – аксиально симметричное распределение, сплюснутое в направлении  $n$ . При достаточном охлаждении образца, когда межмолекулярное ориентационное взаимодействие станет играть решающую роль, мезогены выстроются вдоль нового направления  $k$ , лежащего в этой легкой плоскости и перпендикулярного  $n$ . Таким образом, на вызванную внешней вынуждающей силой анизотропию вдоль директора  $n$  накладывается спонтанная анизотропия вдоль  $k$ , обусловленная нематическим переходом, так что в результате получается двуосное нематическое состояние. Степень двуосности мезофазы, как яствует из изложенного выше, будет определяться соотношением внешнего ориентирующего фактора (деформация сетки) и внутреннего (ЖК-поле).

Для изучения двуосного ориентационного состояния эластомера введем двуосный параметр порядка, задаваемый тройкой *ортонормированных* векторов  $k, l, n$  и двумя амплитудами  $R$  и  $Q$  [17]

$$\eta_{ij} = \frac{\sqrt{3}}{2} R(n_i n_j - \delta_{ij}/3) + \frac{Q}{\sqrt{2}}(k_i k_j - l_i l_j) \quad (15)$$

Амплитуды параметра порядка  $R$  и  $Q$  характеризуют, как видно из выражения (15), анизотро-

пию ориентационного распределения мезогенов вдоль директора  $n$  и в перпендикулярном к нему направлении. Нормировочные коэффициенты в формуле (15) выбраны так, что  $Sp(\eta_{ij}^2) = R^2 + Q^2$ . Для одноосного нематика в выражении (15) остается лишь один независимый параметр порядка (амплитуда). Действительно, если директор направить по  $n$ , то  $Q = 0$  и  $R = \eta = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ . Если же директор ориентирован вдоль  $k$ , то из равенства проекций параметра порядка в направлении осей  $n$  и  $l$  получаем линейную связь между амплитудами  $R = -Q/\sqrt{3} = -\eta/2$ . Совершенно аналогично для одноосного нематика с директором по  $l$  имеем из формулы (15)  $R = Q/\sqrt{3} = -\eta/2$ . Свободную энергию эластомера, находящегося в двуосном состоянии, получим, выполняя вычисления, подробно описанные выше для одноосного случая. Все отличие заключается лишь в том, что вместо степеней параметра порядка необходимо использовать соответствующие инварианты тензора (15)

$$\eta^2 \rightarrow Sp(\eta_{ij}^2) \equiv \sum_{i,j=1}^3 \eta_{ij} \eta_{ji}, \quad \eta^3 \rightarrow Sp(\eta_{ij}^3),$$

$$\eta^4 \rightarrow Sp(\eta_{ij}^2)^2,$$

и учесть возможную двуосность деформационного состояния эластомера. В результате получаем (ср. с выражением (5))

$$F = \tilde{A}(R^2 + Q^2) - BR(R^2 - 3Q^2) + C(R^2 + Q^2)^2 + \\ + v g \frac{\gamma}{2A_0} \left\{ R \left( \lambda_3^2 - \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2}{2} \right) + \frac{\sqrt{3}}{2} Q (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \right\} + (16) \\ + \frac{vT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - \frac{v^2 g^2}{4A_0} \sum_{i=1}^3 (\lambda_i^4 - \lambda_i^{-2})$$

При записи последнего слагаемого в выражении (16) учтено условие несжимаемости эластомера  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ , а нумерация координатных осей выбрана так, что  $n_1 = k$ ,  $n_2 = l$ ,  $n_3 = n$ . Из полученного выражения хорошо видно, что учет даже слабой мезоморфности основных цепей приводит к заметному изменению деформационных свойств эластомера. Последнее слагаемое в формуле (16) совпадает с высокотемпературной поправкой к классической высокоэластической составляющей, найденной в работе [3] с использованием молекулярно-статистической модели полимерной сетки с ориентационно взаимодействующими (через среднее поле типа Майера–Запуе) линейными цепями. При температурах, значительно превышающих температуру нематиче-

кого упорядочения мезоморфной подсистемы, из уравнения (16) получаем асимптотическое выражение

$$F = \frac{vT}{2} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - \frac{v^2 g^2}{4A_0} \left( 1 + \frac{\gamma^2}{4A_0 \tilde{A}} \right) \times \\ \times \sum_{i=1}^3 (\lambda_i^4 - \lambda_i^{-2}), \quad T \gg \tilde{T}_C \quad (17)$$

Отсюда видно, что в высокотемпературном приближении мезоморфные свойства основных цепей и боковых подвесков одинаковым образом влияют на изменение упругих свойств эластомера. Так, например, при одноосном растяжении сетки нематическое взаимодействие способствует выстраиванию цепей вдоль направления вытяжки и тем самым ослабляют энтропийную упругость. В работе [3] показано, что с помощью свободной энергии типа (17) можно хорошо описать целый ряд экспериментальных данных по одноосному и двуосному деформированию натурального каучука.

Рассмотрим теперь подробнее вопрос об образовании двуосного нематического состояния эластомера, подвергаемого одноосной деформации. Переходя к безразмерным величинам ориентационной части свободной энергии примем в качестве масштаба амплитуды параметра порядка его критическое значение  $\eta_*$  (см. формулу (10)). Для аксиально симметричного деформационного состояния сетки ( $\lambda_1 = \lambda_2$ ) получаем из выражения (16)

$$f = 6\tau(x^2 + y^2) - 4y(y^2 - 3x^2) + \\ + (x^2 + y^2)^2 - 4Sy \quad (18)$$

Здесь  $x = Q/\eta_*$ ,  $y = R/\eta_*$ , а приведенная температура  $\tau$  и поле  $S$ , учитывающее ориентационно-деформационное взаимодействие, определены в формулах (11) и (12). Система уравнений, описывающая ориентационное состояние эластомера, получается из условий экстремальности свободной энергии (18) по параметрам порядка  $x$  и  $y$

$$3\tau y - 3y^2 + y^3 = S - (3 + y)x^2 \quad (19) \\ x(3\tau + 6y + y^2 + x^2) = 0$$

Решением системы уравнений (19) может быть как одноосное состояние, так и двуосное. Одноосная нематическая фаза 1 гребнеобразного эластомера была подробно исследована выше. Напомним только, что в этой фазе критической точке соответствует величина безразмерного поля  $S_* = -\Gamma(\lambda^2 - 1/\lambda)_* = 1$ , и, поскольку  $\Gamma \sim \gamma/B^3$ , достичь ее можно по-разному в зависимости от строения макромолекулярных цепей. Так в эластомерах типа I (таблица) с гибкими основными

цепями и достаточно жесткими спейсерами ( $B > 0$ ,  $\gamma > 0$ ) критическая точка достигается одноосным сжатием, а для эластомеров типа II и III – растяжением. Однако тип получающейся при этом мезофазы для двух последних случаев различен. Если для гибкоцепного эластомера II ( $B > 0$ ,  $\gamma < 0$ ) это обычная легкоосная нематическая фаза ( $\eta > 0$ ), то для эластомера III с сильно выраженной внутримолекулярной кооперативностью ориентационного поведения мезогенов ( $B < 0$ ,  $\gamma > 0$ ) устойчива будет легкоплоскостная нематическая фаза ( $\eta < 0$ ).

Рассмотрим двуосное решение (фаза 2) системы (19), из второго уравнения которой сразу находим связь между параметрами порядка

$$x^2 = -3\tau - 6y - y^2, \quad x^2 \geq 0 \quad (20)$$

Исключая с помощью этого соотношения величину  $x$  из первого уравнения системы (19), получаем искомое уравнение, описывающее двуосное нематическое состояние эластомера

$$\tau = -2y(1 + 2y/3) - S/9 \quad (21)$$

В координатах  $(\tau, y)$  это уравнение имеет вид параболы (рис. 1), ветви которой направлены влево, а вершина находится в нижней полуплоскости. Анализ выражения (18) для свободной энергии показывает, что устойчивому двуосному состоянию соответствует нижняя ветвь кривой, описываемой уравнением (21). Исключая температуру из уравнений (20), (21), находим связь между амплитудами параметра порядка в двуосной нематической фазе:

$$x^2 = 3y^2 + S/3 \quad (22)$$

Отсюда получаем, что в недеформированном эластомере ( $S = 0$ ) одноосное состояние 1 соответствует направлению  $k$  или  $l$  с  $Q^2 = 3R^2$ . Таким образом, из выражения (22) очевидно, что рассматриваемая двуосная фаза есть не что иное, как деформированная внешним полем одноосная нематическая фаза, ориентированная перпендикулярно направлению действия этого поля. Формула (22) имеет простой физический смысл – степень двуосности фазы 2 определяется величиной деформированности сетки. На рис. 1 хорошо видно, что двуосное состояние реализуется лишь при сжимающем внешнем поле ( $S < 0$ ), тогда как растягивающая нагрузка ( $S > 0$ ) стабилизирует одноосное состояние. Результат этот совершенно естественный. В самом деле, сжатие ориентационного распределения внешним полем вдоль направления  $p$  создает преимущественную ориентацию мезогенов в плоскости, перпендикулярной  $p$ . Поэтому и спонтанный нематический переход в таких условиях приводит к дополнительному выстраиванию мезогенов вдоль направления, лежащего в этой “легкой плоскости” и перпендику-

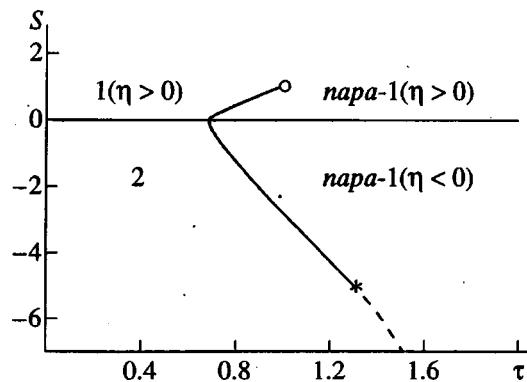


Рис. 2. Фазовая диаграмма одноосно деформируемого эластомера. Участок 1 соответствует одноосному нематическому состоянию, 2 – двуосному. Сплошной линией обозначена линия фазового перехода первого рода, а штриховой – второго рода. Кружком отмечена критическая точка, звездочкой – трикритическая.

лярного направлению сжатия. Раствжение же ( $S > 0$ ) ориентирует мезогены вдоль поля, а нематическое упорядочение лишь усиливает эту анизотропию распределения, не меняя ее симметрию.

Тип фазового перехода из *пара*-нематического легкоплоскостного состояния (фаза 1) в двуосное нематическое (фаза 2) определяется, очевидно, величиной сжимающего поля  $S$ . Так, очень слабое поле ( $|S| \ll 1$ ) играет лишь роль внешнего фактора, частично снимающего вырождение по направлениям директора образующейся при  $T \sim T_c$  квазиодносной нематической фазы. Поэтому при малых деформациях сетки спонтанное ориентационное упорядочение мезогенов будет происходить скачком, как фазовый переход первого рода. С другой стороны, сильное сжимающее поле превращает ориентационное распределение мезогенов в почти двумерное, а как хорошо известно [18], переход двумерного нематика в ориентированное состояние осуществляется непрерывно, т.е. по механизму фазового перехода второго рода. Таким образом, на фазовой диаграмме, отражающей зависимость температуры перехода  $\tau$  от величины ориентирующего поля  $S$ , наряду с критической точкой ( $S_*$ ,  $\tau_*$ ) для растягивающего поля должна быть и трикритическая точка ( $S_{**}$ ,  $\tau_{**}$ ) для сжимающего поля, что подтверждается расчетом, результаты которого представлены на рис. 2. Сплошной линией на нем показана линия фазового перехода первого рода, при котором изменение ориентационного состояния эластомера происходит скачкообразно. Штриховой линией отмечен фазовый переход второго рода. Как показано выше, при растягивающем внешнем поле переход от высокотемпературной *пара*-нематической фазы к высокоориентированной нематической происходит при параметрах,

описываемых уравнением (14):  $\tau_* = (2 + S)/3$ . В случае сжимающего ориентационное распределение внешнего воздействия участок фазовой диаграммы, отвечающий переходу первого рода 1–2, определяется численным расчетом, в котором температура перехода находилась из условия равенства свободных энергий конкурирующих фаз.

Линию фазового перехода второго рода можно описать аналитически. В самом деле, исключая температуру из уравнений (12) и (21), находим, что ориентационные кривые, соответствующие фазам 1 и 2, пересекаются при  $y_1^2 = -S/9$ . Выше уже отмечалось, что устойчивому двуосному нематику отвечает нижняя ветвь уравнения состояния, поэтому трикритической точке соответствует пересечение в вершине параболы (21), т.е. при

$$y_{**} = -3/4, \quad S_{**} = -81/16, \quad \tau_{**} = 21/16$$

В надкритических сжимающих полях ( $S < S_*$ ) искомая линия фазового перехода второго рода на диаграмме (рис. 2) получается подстановкой координат пересечения  $y_1$  ориентационных кривых, соответствующих фазам 1 и 2 в уравнение состояния двуосного нематика (21)

$$\tau_* = (S/9 + 6\sqrt{-S/9})/3$$

В заключение отметим, что рассмотренная модель позволяет качественно объяснить экспериментально наблюдаемый эффект зависимости структуры ориентированного состояния сшитых силоксанов с боковыми мезогенными группами от длины спайсеров [19]. Оказалось, что при одностороннем растяжении эластомера с боковыми связками в 4 метиленовых звена мезогены ориентируются вдоль оси деформации образца, оставляя его оптически одноосным. Совершенно по-другому ведут себя мезогены в аналогичном полимере, но с более короткими спайсерами (3 звена  $\text{CH}_2$ ) – они ориентируются в направлении, перпендикулярном оси растяжения, и образец оказывается оптически двуосным. Силоксановые цепи обладают большой гибкостью, поэтому в нашей модели им соответствует случай слабо внутримолекулярной кооперативности ( $B > 0$ ), а изменение структуры ориентированной фазы можно связать с переменой знака параметра  $\gamma$ , регулирующего взаимодействие мезогенных подвесков с основной цепью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
- Nechaev S.K., Khokhlov A.R. // Phys. Lett. A. 1988. V. 126. № 6. P. 431.
- Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 385.

4. Bladon P., Warner M. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1078.
5. Rusakov V.V., Shliomis M.I. // Makromol. Chem., Theory Simul. 1992. V. 1. P. 391.
6. De Gennes P.G. // C.R. Acad. Sci. Ser. B. 1975. V. 281. P. 101.
7. Kupfer J., Finkelmann H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. P. 717.
8. Legge C.H., Davis F.J., Mitchell G.R. // J. Phys. 1991. V. 2. № 10. P. 1253.
9. Halperin A. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 2. P. 1081.
10. Brand H.R. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 57.
11. Warner M., Gunn J.M., Baumgartner A. // J. Phys. A. 1985. V. 18. P. 3007.
12. Русаков В.В. // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пермь: Пермский гос. ун-т, 1987.
13. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988.
14. Русаков В.В., Шлиомис М.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 24. № 6. С. 1195.
15. Wang X.J., Warner M. // J. Phys. A. 1987. V. 20. № 3. P. 713.
16. Warner M., Gelling K.P., Vilgis T.A. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 6. P. 4008.
17. Захлевных А.Н., Шлиомис М.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 4. С. 1309.
18. Меркульева А.А., Бирштейн Т.М., Медведев Г.А., Гомлив Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
19. Polimeric Liquid Crystals / Ed. by Blumstein A. New York; London: Plenum Press, 1984. P. 275.

## On the Theory of Nematic Ordering of Comblike Elastomers

V. V. Rusakov

*Institute of Mechanics of Continuous Media, Ural Division, Russian Academy of Sciences  
ul. akademika Koroleva 1, Perm', 614061 Russia*

**Abstract**—A thermodynamic model is proposed that describes the rubberlike state of a comblike polymer with mesogenic fragments in the side chains. The model is based on representation of the free energy of the system as a function of the relative elongation and the nematic order parameter, which belong to the class of observable thermodynamic coordinates. The nematic ordering of a uniaxially deformed elastomer was studied. The possible types of comblike polymers, differing by the degree of intramolecular cooperativity of mesogenes, are classified with respect to characteristic orientational response to the uniaxial deformation. It is shown that cooling of a weakly deformed elastomer may induce the first-order phase transition from a weakly oriented *para*-nematic phase to a strongly ordered nematic phase. Depending on the type of the effective orienting field produced by the deformed network and acting upon mesogenes, the strongly ordered phase may exhibit either a uniaxial nematic character with mesogenes aligned predominantly in the deformation axis, or a biaxial nematic character, whereby the optical axis of the system (i.e., the direction of preferred orientation of the mesogenes) is perpendicular to the direction of elastomer deformation. A phase diagram of the system studied is constructed in the coordinates of effective orienting field versus temperature.