

УДК 541.64:539.2

ОБРАЗОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВАХ КОНФОРМАЦИОННО ЛАБИЛЬНЫХ МЕЗОГЕНОВ¹

© 1996 г. А. А. Меркульева, Т. М. Бирштейн

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.03.95 г.

Рассмотрена простая модель гомогенного расплава анизотропно взаимодействующих димеров (термопропная система) с поворотно-изомерным механизмом гибкости. В приближении Майера-Заупе построена теория жидкокристаллического упорядочения в таких системах и проведены численные расчеты фазовых характеристик. В случае двух дискретных конформаций (вытянутой, с валентным углом π , и свернутой, с валентным углом $\pi - \alpha$, $\alpha \neq 0$) возникает переохлаждение вытянутых изомеров в изотропной фазе. При образовании жидкокристаллического состояния вследствие конформационной лабильности системы происходит перераспределение в пользу более вытянутых конформаций, наблюдается рост скачка параметра порядка в точке фазового перехода по сравнению с нелабильными системами.

Как известно, переход в ЖК-состояние в системе макромолекул, содержащих мезогенные звенья и гибкоцепные развязки, может приводить к изменению набора конформаций для гибкоцепных развязок [1], что благоприятствует упорядочению мезогенных фрагментов. Если мезогенные фрагменты включены в основную цепь, их ориентационное упорядочение осуществляется при более или менее вытянутых конформациях развязок.

В этой работе мы обсудим взаимное влияние процессов ориентационного упорядочения при образовании нематического жидкого кристалла и конформационных перестроек. Будем рассматривать простейшую систему: гомогенный расплав димеров из анизотропно взаимодействующих (мезогенных) звеньев. Допустим, что каждый димер способен находиться в двух дискретных конформациях: вытянутой с валентным углом, равным $\pi - \alpha_1$, при $\alpha_1 = 0$, и свернутой с валентным углом $\pi - \alpha_2$. Пусть в изотропном состоянии статистические веса вытянутого и свернутого изомеров равны g_{10} и g_{20} соответственно; для простоты пренебрежем их зависимостью от температуры. Рассматриваемые димеры моделируют молекулы с двумя мезогенными фрагментами, сочлененными одной или несколькими связями. Вытянутой или свернутой формам димера отвечают различные поворотные изомеры сочленения.

Детальное описание теории упорядочения в рассматриваемой системе содержится в работах

[1, 2], где ориентационно зависящее взаимодействие между мезогенными фрагментами учтено в среднеполевом приближении Майера-Заупе [3]. Здесь мы ограничимся обсуждением особенностей образования нематического состояния в расплаве молекул, способных к конформационным перестройкам.

ЖЕСТКИЕ ДИМЕРЫ

Это димеры, для которых возможен лишь один изомер, его статистический вес $g_1 = 1$; естественной структурной характеристикой изомера является соответствующий ему валентный угол $\pi - \alpha$. На рис. 1 и 2 (кривые 1) приведены зависимости относительной критической температуры T_c/T_0 и скачка параметра порядка S при образовании анизотропной фазы от угла α для расплава жестких димеров (T_0 – критическая температура для расплава отдельных звеньев). Для жесткого линейного димера ($\alpha = 0$) критическая температура вдвое больше, чем для отдельного звена, $T_c = 2T_0$; с увеличением свернутости, т.е. с ростом α , T_c убывает, а область существования изотропной фазы расширяется. В двумерной системе относительная критическая температура убывает с увеличением α как

$$T_c/T_0 = 2S_\alpha^2 \quad (1)$$

Здесь S_α – внутренний параметр порядка, который зависит от размерности пространства; для двумерной системы

$$S_\alpha = \cos\alpha \quad (2)$$

Из формулы (1) видно, что двумерный расплав жестких димеров описывается обычной теорией

¹ Работа представлена на международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

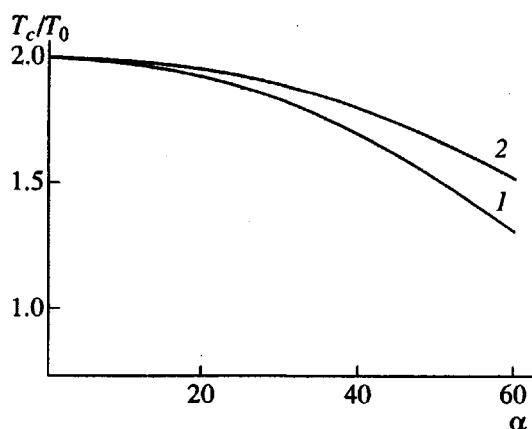


Рис. 1. Зависимость относительной критической температуры T_c/T_0 от угла α (1) для жестких димеров (T_0 – критическая температура для расплава фрагментов) и от угла $\alpha = \alpha_2$ (2) для димеров с двумя изомерами при $\alpha_1 = 0$. В изотропной фазе статистический вес изомеров $g_{10} = g_{20} = 1/2$.

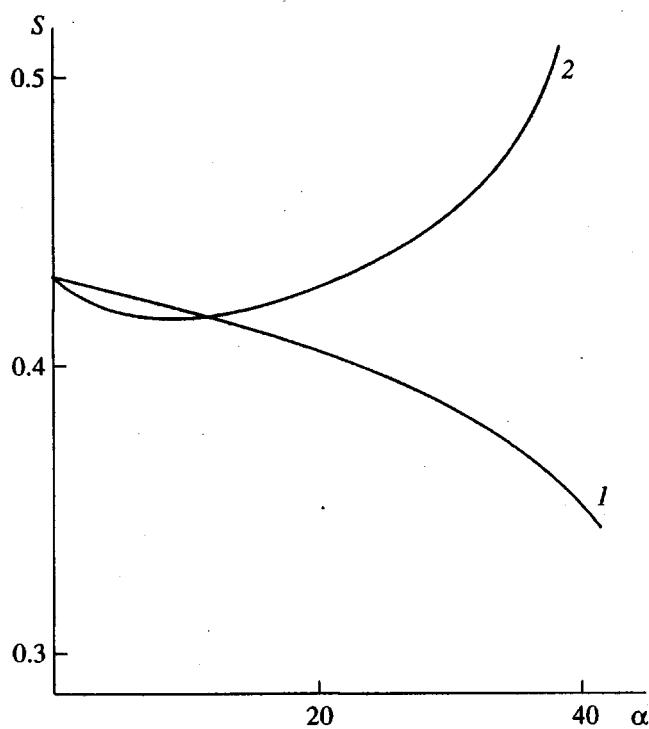


Рис. 2. Зависимость скачка параметра порядка S от угла α (1) для жестких димеров и от угла $\alpha = \alpha_2$ (2) для димеров с двумя изомерами при $\alpha_1 = 0$ ($g_{10} = g_{20} = 1/2$).

Майера–Заупе с перенормированными значениями T_c (или энергии анизотропного взаимодействия U) и S . Это справедливо и для трехмерной системы, если пренебречь анизотропией вращения димера вокруг собственной оси в анизотропном молекулярном поле. В этом случае относительная критическая температура также определяет-

ся выражением (1), а параметр порядка в точке фазового перехода

$$S = S_\alpha S_\theta, \quad (3)$$

где $S_\theta = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ – скачок параметра порядка в теории Майера–Заупе для мезогенных звеньев. Естественно, параметр внутреннего порядка в трехмерной системе отличается от двумерного (формула (2)):

$$S_\alpha = \frac{3 \cos^2 \alpha / 2 - 1}{2} \quad (4)$$

Легко убедиться, что при $\alpha \neq 0, 180^\circ$ димер является аксиально симметричной частицей только на плоскости, и уравнения (1) и (3), строго говоря, неприменимы к трехмерной системе. Анализ показывает, что учет аксиальной несимметричности димера приводит к росту S , так что $S/S_\alpha > S_\theta$. Однако эффект существует лишь для сильно свернутых димеров (при $\alpha > 40^\circ$ – 60°). Для описания систем с малыми значениями α вполне можно использовать простые соотношения (1) – (3). В целом нелинейное расположение мезогенных групп в жестком димере всегда приводит к снижению как температуры перехода в упорядоченное состояние, так и степени ориентационного порядка в этом состоянии.

ДИМЕРЫ С ДВУМЯ ИЗОМЕРАМИ

Рассмотрим случай димеров, для которых возможны два изомера, один из которых предельно жесткий ($\alpha_1 = 0$). На рис. 1 (кривая 2) приведена зависимость относительной критической температуры от степени свернутости второго изомера, т.е. от величины угла $\alpha = \alpha_2$, при фиксированном значении его статистического веса g_{20} в изотропном состоянии. Как и в случае жестких димеров (рис. 1, кривая 1), с увеличением α критическая температура падает.

В то же время представленная на рис. 2 (кривая 2) зависимость скачка параметра порядка S при образовании анизотропной фазы от $\alpha = \alpha_2$ (при фиксированном значении g_{20}) существенно отличается от аналогичной зависимости для жесткого димера (рис. 2, кривая 1). Некоторое уменьшение скачка S с ростом α_2 имеет место только для слабо свернутых димеров ($\alpha_2 < 10^\circ$), при больших α_2 величина скачка S резко возрастает, принимая значения, существенно превосходящие аналогичные значения для жестких частиц.

Этот эффект можно объяснить следующим образом. Если система однородна, то существование двух изомеров приводит к специальному переохлаждению. Вследствие наличия свернутого изомера линейный изомер существует в изотропной фазе при температурах, которые соответствуют очень упорядоченной фазе в отсутствии

вие свернутого изомера. Более того, в точке фазового перехода происходит скачкообразное перераспределение изомеров (рис. 3), т.е. ориентационный фазовый переход первого рода приводит к обогащению упорядоченной фазы более вытянутым изомером, $g_1 > g_{10}$. Этот эффект увеличивает долю состояний, способных к высокой упорядоченности. На рис. 4 представлены зависимости характеристик системы от статистических весов изомеров. Температура фазового перехода монотонно убывает с ростом содержания g_{20} свернутого изомера в изотропной фазе. Напротив, зависимости от g_{20} скачка параметра порядка и скачка содержания вытянутого изомера $\delta_1 = g_1 - g_{10}$ в точке фазового перехода немонотонны и проходят через максимум. С увеличением свернутости второго изомера, т.е. угла α_2 , высота максимума увеличивается, а его положение смещается в сторону большего содержания g_{20} свернутого изомера в изотропной фазе. Немонотонность зависимости S от g_{20} может быть объяснена действием двух факторов. При не слишком больших значениях g_{20} основным является уменьшение критической температуры T_c с увеличением g_{20} . В результате повышается степень переохлаждения вытянутого димера, что приводит к росту значений S . При достаточно больших значениях g_{20} увеличение доли плохо упорядочивающегося свернутого изомера приводит к уменьшению S . В результате график зависимости S от g_{20} проходит через максимум (рис. 4). Симметрия зависимостей S и δ_1 от g_{20} определяется тем, что конформационное перераспределение в димере при фазовом переходе обусловлено молекулярным полем, зависящим от величины параметра порядка S .

Рассмотренная модель предполагала поворотно-изомерную гибкость димеров. Именно в этом случае происходит резкое возрастание порядка в точке ориентационного фазового перехода. Другая модель димеров с колебательным механизмом гибкости была рассмотрена в работе [4]. Для таких димеров величина параметра порядка S в точке фазового перехода оказывается всегда ниже известного значения $S = 0.439$ для жестких линейных частиц в теории Майера-Заупе. Отметим, что зависимость фазовых характеристик от механизма гибкости не является удивительной. Она неоднократно обсуждалась в работах по теории ориентационного упорядочения полимерных систем и должна приниматься во внимание при рассмотрении конкретных экспериментальных данных.

Таким образом, простейшая модель конформационно-лабильных молекул показывает, что в ЖК-состоянии происходит перераспределение конформаций с заменой свернутых конформаций более вытянутыми; переход к оптимальным для ориентационно упорядоченного состояния конформациям не является полным, некоторая доля свернутых конформаций сохраняется и в жидкокристаллическом состоянии.

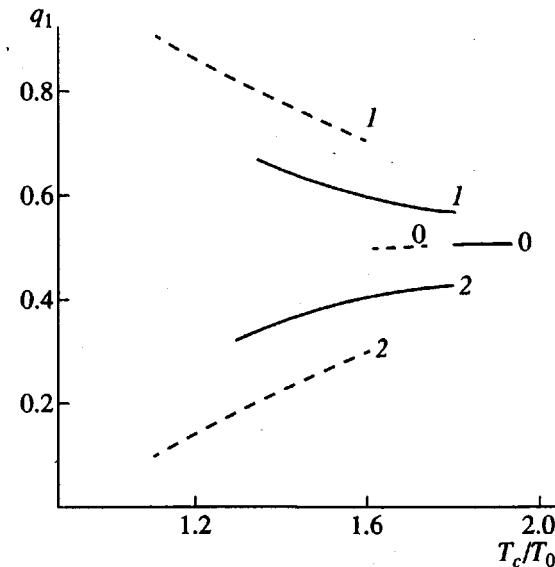


Рис. 3. Димеры с двумя изомерами $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 30^\circ$ (сплошные кривые) или $\alpha_2 = 45^\circ$ (штриховые). Статистический вес линейной g_1 и свернутой g_2 конформаций в анизотропной фазе представлен кривыми 1 и 2 соответственно; в изотропной фазе $g_{10} = g_{20} = 1/2$ — кривые 0.

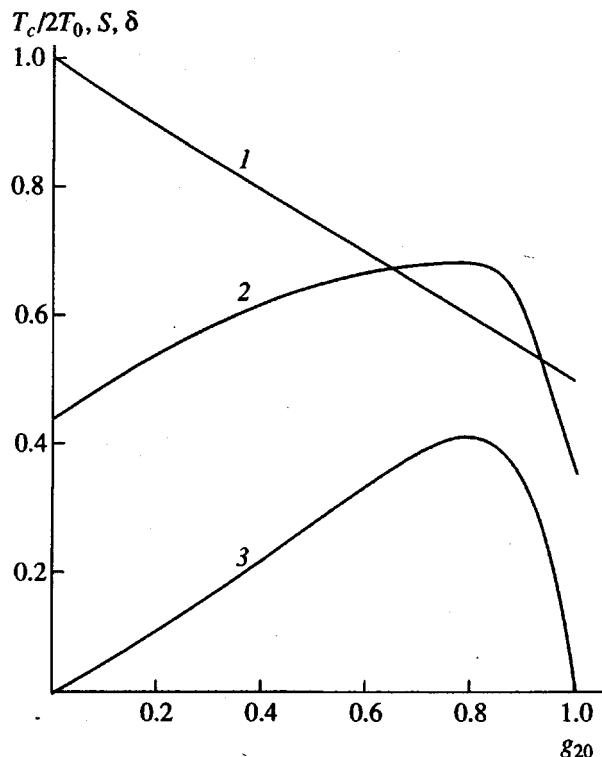


Рис. 4. Димеры с двумя изомерами $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 50^\circ$. Зависимость относительной критической температуры $T_c/2T_0$ (1), параметра порядка S (2) и скачка статистического веса линейного изомера $\delta = g_1 - g_{10}$ (3) при ЖК-переходе от статистического веса g_{20} свернутого изомера в изотропной фазе.

кристалле. Конформационная лабильность систем с набором дискретных состояний приводит к росту скачка параметра порядка в точке перехода изотроп–нематик и к высоким значениям параметра порядка во всей области существования ЖК-фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5797) и Международного научного фонда (грант № Т8000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бирштейн Т.М., Волчек Б.З., Меркурьев А.А., Шилов С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1765.
2. Mercurieva A., Birshtein T. // Macromol. Theory and Simul. (in press).
3. Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. A 1959. B. 14. № 10. S. 882.
4. Русаков В.В., Шлиомис М.И. Термотропный жидкокристаллический переход в линейных полимерах. Свердловск, 1983.

Orientational Ordering in Melts of Conformationally Labile Mesogens

A. A. Merkur'eva and T. M. Birshtein

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—A simple model of a homogeneous melt of anisotropically interacting dimers (thermotropic system) with rotation-isomeric mechanism of flexibility was considered. For such systems, a theory of liquid-crystalline ordering was developed within the framework of the Maier-Saupe approximation and numerical calculations of phase characteristics were carried out. When two discrete conformations are allowed (extended, with a valence angle π , and folded, with a valence angle $\pi - \alpha$, $\alpha \neq 0$), undercooling of the extended isomers takes place in the isotropic phase. When the liquid-crystalline state is formed, because of the conformational lability of the system, redistribution in favor of more extended conformations takes place, and the jumpwise variation of the order parameter that accompanies the phase transition increases in comparison with that in nonlabile systems.