

УДК 541.64:539.199:536.7

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЯВЛЕНИЯ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ ОТ ЖЕСТКОСТИ ЦЕПИ<sup>1</sup>

© 1997 г. Ю. Я. Готлиб, Г. А. Медведев, С. В. Люлин

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

Поступила в редакцию 03.04.96 г.

Принята в печать 06.05.96 г.

Рассмотрена зависимость температуры появления нематической фазы в полимерных жидким кристаллах от жесткости цепи. На основе теории самосогласованного среднего поля получены выражения для температуры появления нематической фазы для различных статистических моделей: свободносочлененной цепи, цепи из жестких элементов, обладающей жесткостью на изгиб, кубической и тетраэдрической решеточных моделей гомогенной цепи с мезогеном в каждом звене и гетерогенной цепи с мезогенами и спейсерами на тетраэдрической решетке при неравновероятных поворотных изомерах. Для каждой модели в приближении среднего поля найдена температура появления нематической фазы. Для всех рассмотренных статистических моделей полимерной цепи при большой жесткости температура появления нематической фазы растет с увеличением жесткости. Получена зависимость температуры появления нематической фазы от четности числа звеньев в развязке – обнаружен четно-нечетный эффект.

Переход из изотропного состояния в нематическое в полимерных жидким кристаллах обычно бывает фазовым переходом первого рода [1–5]. Характеристиками таких переходов являются точка перехода, в которой свободные энергии изотропной и упорядоченной фазы оказываются равными, и точка появления нематической фазы  $T_c$ , в которой изотропная фаза теряет устойчивость. В работе [6] точка появления нематической фазы называется температурой Кюри по аналогии с теорией ферромагнетизма для фазовых переходов второго рода. Далее мы также будем следовать этой терминологии. В большинстве известных полимерных жидким кристаллов область метастабильности, расположенная между точкой перехода и температурой Кюри, весьма узкая, так что положение точки Кюри позволяет достаточно точно оценить положение точки перехода (ср. с работой [6]). В соответствии с теорией Ландау при температуре  $T_c$  свободная энергия системы  $F$ , рассматриваемая как функция параметра порядка  $S$ , имеет перегиб при  $S = 0$ , что выражается условием

$$\left. \frac{\partial^2 F(S, T)}{\partial S^2} \right|_{\begin{array}{l} T = T_c \\ S = 0 \end{array}} = 0 \quad (1)$$

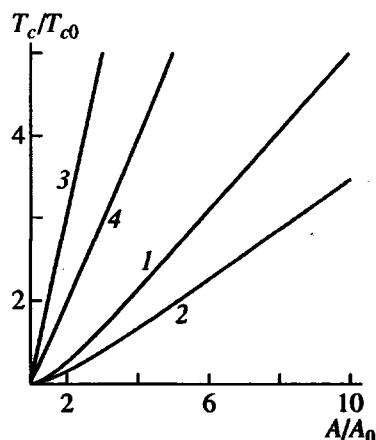
В отличие от точки перехода, для нахождения которой необходимо знать функцию  $F(S)$  при всех значениях параметра порядка, точка Кюри полностью определяется поведением  $F(S)$  в окрестности значения  $S = 0$ , отвечающего изотропной фазе. Поэтому для нахождения точки Кюри применима теория возмущений по параметру, характеризующему малое отклонение системы от изотропного состояния. Величина производной в формуле (1) может быть получена аналитически.

В случае полимерных систем возникает вопрос о влиянии термодинамической гибкости полужесткой цепи на параметры перехода в анизотропную фазу. К характеристикам гибкости, определяемым микроструктурой цепи, следует отнести число звеньев в сегменте Куна  $A$  для цепи в изотропной фазе и механизм гибкости. В работах Русакова и Шлиомиса [6] и в наших предыдущих работах [7–9] рассмотрены некоторые статистические модели полимерных цепей. В настоящей работе будут рассмотрены дополнительно гомогенная и гетерогенная модели полимерной цепи на кубической решетке, подробно исследована гомогенная тетраэдрическая модель и проведено сопоставление различных моделей с целью изучения влияния микроструктуры на температуру Кюри.

### МЕТОД СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В настоящей работе мы ограничиваемся рассмотрением термотропных полимерных жидким кристаллов с мезогенными группами в основной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-5797, 96-03-33833а), Международного научного фонда (грант NT9300), State Committee for Scientific Research (KBN), Poland (Research Grant Number PB 1261/P3/93/04 (Г. Медведев)), Международной соросской образовательной программы в области точных наук (ISSEP-a96-2156 (С. Люлин)).



**Рис. 1.** Зависимость температуры Кюри от величины сегмента Куна. 1 – модель цепи из элементов, жестких в среднем, обратный ход разрешен, 2 – модель Русакова–Шлиомиса [6] в сопоставимой области изменения параметра гибкости, 3 – модель цепи на кубической решетке, 4 – модель цепи на тетраэдрической решетке, ориентация директора по *транс*-цепи.

цепи. Описание таких систем [6, 7–9] основывается на применении модифицированного метода среднего поля, предложенного Майером и Заупе [10, 11] при построении теории низкомолекулярных нематиков. При этом предполагается, что на звенья цепи, являющимися мезогенами, действует ориентирующее самосогласованное поле с потенциалом

$$U = -\frac{3}{2}\alpha S \left( \cos^2(\mathbf{n}\mathbf{b}) - \frac{1}{3} \right), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – параметр молекулярного поля,  $S$  – средняя степень порядка мезогенов, определяемая усреднением по всем мезогенам, принадлежащим цепи

$$S \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{3}{2} \left( \cos^2(n b_i) - \frac{1}{3} \right) \right) \quad (3)$$

Здесь угловые скобки обозначают статистическое усреднение,  $n$  – директор жидкого кристалла и  $b_i$  – вектор, направленный по оси симметрии  $i$ -го мезогена,  $N$  – число мезогенов. В простейшем случае  $b_i$  ориентирован вдоль соответствующего звена цепи. В предположении о дисперсионном характере сил, обусловливающих ориентацию, параметр  $\alpha$  оказывается не зависящим от температуры системы. Предлагаемое описание относится к случаю достаточно длинных и гибких цепей, у которых контурная длина значительно превосходит сегмент Куна, что позволяет пренебречь концевыми эффектами. Все мезогены полагаются идентичными.

ЖК-переход за счет стерических взаимодействий анизотропных палочкообразных частиц, ко-

торый как для низкомолекулярных соединений, так и для полимеров описывается классической теорией Онсагера и Флори и ее модификациями [3, 4, 12], в настоящей работе не рассматривается.

## КОНТИНУАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ЦЕПИ С ЖЕСТКОСТЬЮ НА ИЗГИБ

Макромолекулы полимерных жидкких кристаллов, вообще говоря, являются физически и химически гетерогенными, т.е. состоят из чередующихся мезогенов и сравнительно гибких развязок. В простейшем варианте модельной теории развязка может быть представлена как простой шарнир, соединяющий два соседних мезогена, что приводит к гомогенной модели цепи. При этом гибкость развязки задается потенциалом углового взаимодействия соседних жестких звеньев-мезогенов. Такая модель была рассмотрена Русаковым и Шлиомисом [6]. В работе [6] для цепей, у которых контурная длина много больше длины статистического сегмента, получена следующая связь между величиной температуры Кюри и параметром термодинамической жесткости на изгиб:

$$\frac{\alpha}{kT_c} = \frac{15L(q)}{2q - 3L(q)}$$

Здесь  $q = U/kT$ ,  $U$  – энергетическая константа, характеризующая жесткость сочленения соседних звеньев молекулы,  $k$  – константа Больцмана,  $\alpha$  – параметр молекулярного поля, действующего на звено единичной длины,  $L(q) = \text{cth}(q) - 1/q$  – функция Ланжевена. В работе [6] потенциальная энергия представляется в форме

$$U_m = -\frac{U}{2} \sum_{j=1}^N \cos \theta_j,$$

где  $\theta_j$  – угол между соседними элементами,  $N$  – количество звеньев в цепи. При свободном сочленении величина  $\alpha/kT_c$  приводится к известному значению Майера–Заупе для жестких частиц,  $\alpha/kT_c = 5$ . Зависимость  $T_c/T_{c0}$  от  $A/A_0$  представлена на рис. 1 (кривая 2). Здесь  $A$  – число звеньев в сегменте Куна, индекс “нуль” относится к значениям, полученным для свободно сочлененной цепи.

В работе [7] мы предложили модель цепи из квазиупругих элементов, среднеквадратичные размеры которых поддерживаются постоянными за счет реакций связей при наличии ориентирующего поля. Такая модель также позволяет рассматривать цепи с большой термодинамической жесткостью и оказывается удобной при анализе динамических свойств полимерных жидкких кристаллов. Соответствующее выражение для свободной энергии цепи как функции параметра порядка  $F(S)$  приводится в работе [7]. Отношение

параметра молекулярного поля  $\alpha$ , действующего на жесткий элемент, к температуре Кюри в модели цепи из квазиупругих элементов также зависит от жесткости цепи и может быть выражено через число звеньев в сегменте Куна  $A$

$$\frac{\alpha}{kT_c} = \frac{6A}{A^2 + 1} \quad (4)$$

Здесь  $A$  в случае полужестких цепей определяется простой формулой  $A = (1 + \eta)/(1 - \eta)$ , где  $\eta$  — средний косинус угла  $\phi$  между соседними звеньями, задаваемый потенциалом углового взаимодействия. Значение  $A_0 = 1$  ( $\eta = 0$ ) отвечает свободносочлененной цепи. При  $A = 1$  из формулы (4) следует  $\alpha/kT_{c0} = 3$ . Отличие этого результата от значения  $\alpha/kT_{c0} = 5$  в модели Майера — Заупе является следствием замены жесткого элемента квазиупругим элементом, жестким в среднем. Поэтому при построении графика зависимости температуры Кюри от жесткости удобно рассматривать не абсолютные значения  $T_c$ , а отношение данной величины к соответствующему значению, полученному для свободносочлененной цепи  $T_c/T_{c0}$  (рис. 1, кривая 1). Предполагается, что величина молекулярного поля, действующего на элемент цепи, не зависит от жесткости цепи.

Из приведенных результатов следует, что увеличение термодинамической жесткости на изгиб облегчает фазовый переход системы в ЖК-состояние. Точка перехода смещается в сторону высоких температур.

Значения  $A < 1$  отвечают среднему косинусу угла между соседними элементами  $\eta < 0$ , т.е. преобладанию свернутых конформеров в цепи. В рассматриваемой модели локальное складывание цепи “на себя” не запрещено, так что наряду с положительными возможны и отрицательные значения  $\eta$ . Пары соседних звеньев, углы между которыми равны  $\phi$  или  $\pi - \phi$ , обладают одинаковой дополнительной энергией в ориентирующем поле квадрупольной симметрии. Вследствие этого выражение для  $T_c/T_{c0}$  оказывается инвариантным относительно замены  $\eta \leftrightarrow -\eta$  или, что то же самое при замене  $A \leftrightarrow 1/A$ . Этот результат проявляется в формуле (4).

### МОДЕЛИ ЦЕПИ НА КУБИЧЕСКОЙ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ РЕШЕТКАХ

В качестве примера статистических моделей цепи ЖК-полимера, в которых запрещено образование локальных складок, авторами [8] были исследованы модели цепи на кубической и тетраэдрической решетках в самосогласованном ЖК-поле (2). Как и в рассмотренном выше случае континуальной модели, цепь в первом приближении считается гомогенной, т.е. состоящей только

из звеньев-мезогенов. Наличие связки проявляется лишь в возможности взаимных поворотов, совместимых с решеткой. При этом наложение соседних звеньев или “обратный ход” по решетке запрещен, что соответствует запрещению локального складывания цепи.

Тогда для звена цепи на кубической решетке существует одно вытянутое и четыре свернутых положения звена по отношению к предыдущему звену. Выбор отношения статистических весов этих изомеров  $v$  определяет гибкость цепи и задает величину сегмента Куна через соотношение

$$A = \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \text{ где } \eta = \frac{v}{v + 4}. \text{ Конфигурация цепи на}$$

решетке может быть, как известно, представлена как траектория марковского процесса блуждания по решетке. При этом вся информация о статистических свойствах системы задается матрицей перехода для такого блуждания. Свободная энергия в термодинамическом пределе длинной цепи определяется максимальным собственным числом матрицы перехода. Используя результаты работы [8], можно получить выражение

$$\frac{\alpha}{kT_c} = \frac{6}{2A - 1} \quad (5)$$

В данном случае минимально возможному значению  $A_0 = 1$  отвечает случай, когда *транс*-изомеры полностью отсутствуют ( $v = 0$  и соответственно  $\eta = 0$ ). График зависимости  $T_c/T_{c0}(A/A_0)$  представлен на рис. 1 (кривая 3). Здесь в качестве  $T_{c0}$  принимается  $T_c$  для  $A_0 = 1$ .

Отметим, что переход в собственно нематическую фазу в рассматриваемой модели на кубической решетке происходит только при  $A \geq \frac{\sqrt{3} + 1}{2}$ .

При меньших значениях  $A$ , т.е. при преобладании в цепи свернутых конформеров, упорядоченная фаза оказывается состоянием типа “легкая плоскость” [8], когда звенья цепи ориентируются преимущественно перпендикулярно директору.

В случае тетраэдрической решетки валентный угол между соседними звеньями фиксирован, и гибкость цепи задается соотношением статистических весов *транс*-конформеров и свернутых конформеров. Длина статистического сегмента  $A$  для цепи на тетраэдрической решетке, как известно, определяется из соотношения

$$A = \frac{\langle h^2 \rangle}{Nl} = \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$$

( $\alpha$  — угол, дополнительный к тетраэдрическому). Полагая правый и левый свернутые конформеры

равновероятными, получаем для величины сегмента Куна выражение

$$A = 2 \frac{2/3 - g}{g}$$

Здесь  $g$  – доля свернутых конформеров. Наименьшее значение  $A = 2/3$  достигается при  $g = 1/2$ , когда *транс*-конформеры полностью отсутствуют (в соответствии с соотношением  $t + 2g = 1$ , где  $t$  – доля *транс*-конформеров).

Вообще говоря, ориентирующее поле (т.е. ЖК-директор) может быть ориентировано произвольным образом по отношению к решетке. Локальному минимуму свободной энергии системы отвечают две выделенные ориентации директора: вдоль образующей решетки и вдоль направления вытянутой *транс*-цепи на решетке. Это позволяет в термодинамическом пределе ограничиться рассмотрением одной из этих двух ориентаций, соответствующей [8] более вероятному состоянию системы в заданном интервале температур и при заданной жесткости цепи.

Модель цепи на тетраэдрической решетке с равновероятными поворотными изомерами была рассмотрена нами в работе [8]. Общий случай неравновероятных поворотных изомеров описан в работе [9], где рассматривалась более сложная модель гетерогенной цепи. При этом оказалось, что директор направлен вдоль образующей решетки. Полагая, что в выражениях, полученных в работе [9], число звеньев в развязке равно нулю, получаем выражение  $\alpha/kT$  для гомогенной цепи с неравновероятными изомерами, состоящей только из мезогенов. В настоящей работе мы приведем результаты для гомогенной цепи с ориентацией директора вдоль *транс*-цепи, что имеет место для цепей с достаточно большой термодинамической жесткостью или в области низких температур (при больших значениях параметра молекулярного поля  $\alpha/kT$ ). Свободная энергия системы вычисляется по методу, который аналогичен использованному в работе [9]. С учетом условия (1) для температуры Кюри находим

$$\frac{\alpha}{kT_c} = \frac{16}{A}$$

График зависимости  $T_c/T_{c0}(A/A_0)$ , где значение  $T_{c0}$  вычисляется при  $A_0 = 2$ , представлен на рис. 1 (кривая 4). Здесь  $A_0$  – длина статистического сегмента цепи на тетраэдрической решетке при равновероятных поворотных изомерах. Отметим, что как и в модели цепи на кубической решетке, рассмотренной выше, в случае преобладания свернутых конформеров ( $A < 2$ ) переход происходит в упорядоченную фазу типа “легкая плоскость”.

## РЕШЕТОЧНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ МОДЕЛИ ЦЕПИ

Приведенные выше примеры статистических моделей цепей свидетельствуют, что температура Кюри оказывается весьма чувствительной к механизму гибкости цепи и к такой характеристике микроструктуры, как возможность образования локальных складок. Поэтому представляется необходимым рассмотрение гетерогенной модели цепи, в явной форме учитывающей наличие гибкой развязки и ее свойства. При этом можно предположить, что ориентирующее самосогласованное поле (2) не действует непосредственно на звенья развязки. Подобного вида модель была исследована нами в работе [9]. Здесь же рассмотрена гетерогенная модель цепи на тетраэдрической решетке. Схожим методом можно получить результаты и для модели цепи на кубической решетке. В этой модели для определения величины сегмента Куна, как и раньше, используем выражение  $A = \frac{1+\eta}{1-\eta}$ . Считая, что развязка состоит из  $p$  звеньев и проводя вычисления свободной энергии по методу, использованному в работе [9], находим из условия (1) для температуры Кюри выражение

$$\frac{\alpha}{kT_c^{(p)}} = 2 \frac{1 - \left(1 - \frac{3}{A+1}\right)^{p+1}}{1 + \left(1 - \frac{3}{A+1}\right)^{p+1}} \quad (6)$$

При  $p = 0$  оно совпадает с формулой (5). Как и ранее, наименьшее значение  $A_0 = 1$  отвечает запрету вытянутых изомеров. При преобладании свернутых изомеров ( $A < 2$ ) в выражении (6) проявляется эффект четности, т.е. возникает немонотонная пилообразная зависимость температуры Кюри от числа звеньев в развязке  $p$  при заданном  $\alpha$ . В случае удлинения развязки ( $p \rightarrow \infty$ ) соседние мезогены перестают “чувствовать” друг друга. В этом случае зависимость от гибкости цепи исчезает, и для точки Кюри получаем значение  $\frac{\alpha}{kT^{(\infty)}} = 2$ .

Это отвечает случаю ориентации частицы на кубической решетке, рассматривавшемуся нами в работе [13]. Графики зависимости  $T_c^{(p)}/T_c^{(\infty)}$  от  $A$  (т.е. от термодинамической жесткости цепи) для различного числа звеньев в развязке  $p$  показаны на рис. 2.

При нечетных  $p = 1, 3, 5, \dots$  зависимость  $T_c^{(p)}/T_c^{(\infty)}$  от  $A$  (ср. с кривой 1 на рис. 1) имеет минимум при значении  $A = 2$ , которое как раз отвечает переходу от преобладания свернутых к преобладанию вытянутых конформеров. Причина

этого эффекта обусловлена геометрией решетки. Действительно, как видно из рис. 3, при большой доле свернутых конформеров (значение  $A$  близко к единице) одинаковая ориентация соседних мезогенов при нечетном числе звеньев в развязке является весьма вероятной. Аналогично при преобладании вытянутых изомеров ориентация мезогенов в поле также соответствует наиболее вероятной "вытянутой" конформации цепи. При значении  $A = 2$ , когда изомеры равновероятны, ориентация цепи в поле сопровождается наибольшей потерей энтропии, чему отвечает наименьшая температура Кюри  $T_c$ . В этом случае, действительно, можно сказать, что эффект наличия развязки сводится к появлению своеобразного шарнира между соседними мезогенами. При четном числе звеньев в развязке ( $p = 2, 4, \dots$ ) зависимость  $T_c(A)$  монотонная, так как чем больше доля свернутых изомеров, тем менее вероятна одинаковая ориентация соседних мезогенов (рис. 3), что препятствует упорядочению.

Для гетерогенной цепи на тетраэдрической решетке при наличии развязок, более глубокому локальному минимуму свободной энергии отвечает ориентация директора вдоль образующей решетки [9]. Было получено выражение, связывающее температуру Кюри с долей свернутых конформеров  $g$  ( $0 < g < 1/2$ ) для цепей с развязками, состоящими из  $p$  звеньев

$$\frac{\alpha}{kT_c^{(p)}} = 9 / \left[ 3 - 4 \left( 1 + \frac{g^2}{(1 - 2g - \chi_1)^2 - 2g^2} \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{\chi_1^{p+1}}{\chi_1^{p+1} - 1} - 4 \left( 1 + \frac{g^2}{(1 - 2g - \chi_2)^2 - 2g^2} \right) \frac{\chi_2^{p+1}}{\chi_2^{p+1} - 1} \right], \quad (7)$$

где  $\chi_1, \chi_2$  – корни уравнения  $\chi^2 + g\chi + 3g - 1 = 0$ . Как указано выше, доля свернутых конформеров  $g$  связана с величиной сегмента Куна соотношением  $A = 2 \frac{2/3 - g}{g}$ . Для бесконечно длинной раз-

вязки находим  $\frac{\alpha}{kT_c^{(\infty)}} = 3$ , что соответствует ориентации отдельной частицы на тетраэдрической решетке [13]. График зависимости  $T_c^{(p)}/T_c^{(\infty)}$  от  $A$  для развязок различной длины (выражения для этих функций см. в Приложении) показан на рис. 4.

Как и для цепи, на кубической решетке наблюдается четно-нечетный эффект в зависимости температуры Кюри от числа звеньев  $p$  в спайсере (рис. 5), который был исследован экспериментально рядом авторов [14–16].

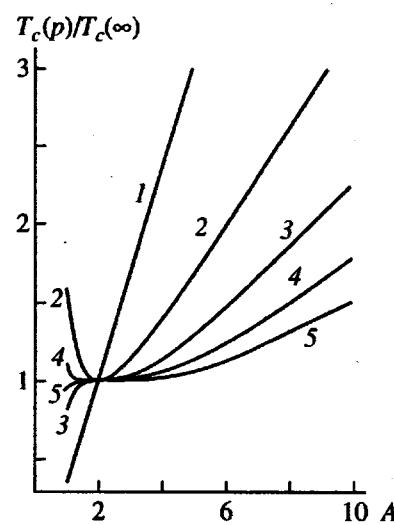


Рис. 2. Зависимость температуры Кюри от величины сегмента Куна для модели гетерогенной цепи на кубической решетке; число звеньев в развязке  $p = 0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 (5).

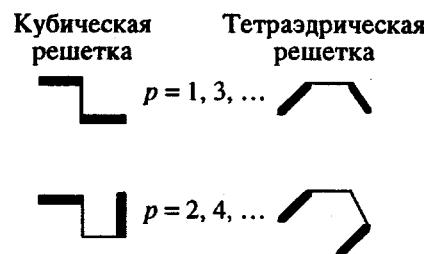


Рис. 3. Ориентация соседних мезогенов при преобладании в цепи свернутых конформеров.

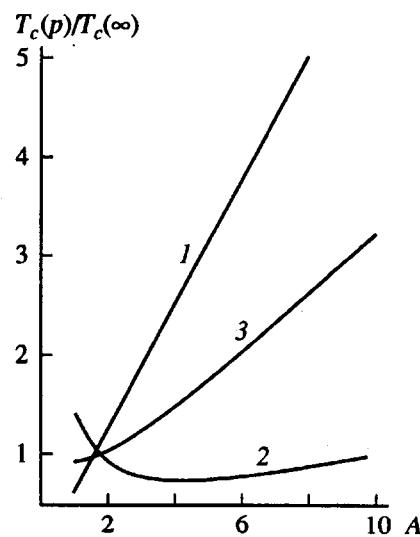


Рис. 4. Зависимость температуры Кюри от величины сегмента Куна для модели гетерогенной цепи на тетраэдрической решетке; число звеньев в развязке  $p = 1$  (1), 2 (2) и 3 (3).

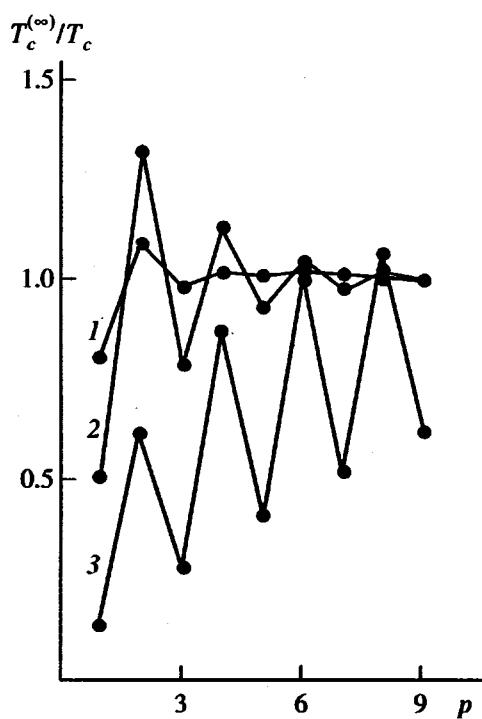


Рис. 5. Зависимость температуры Кюри от числа звеньев в развязке  $p$  для цепочек с разной начальной гибкостью спейсера. Тетраэдрическая решеточная модель. Число звеньев в сегменте Куна равно 2 (1), 7 (2) и 14 (3).

В отличие от рассмотренного выше случая цепи на кубической решетке для цепи на тетраэдрической решетке немонотонными оказываются зависимости для развязок из четного числа звеньев ( $p = 2, 4, \dots$ ). Геометрические причины этого эффекта показаны на рис. 3. В цепи на тетраэдрической решетке четное число звеньев в развязке оказывается более выгодным для упорядочения, чем нечетное.

Таким образом, при увеличении термодинамической жесткости цепи отмечается переход изотропное состояние–нематик для всех рассмотренных моделей: свободносочлененной цепи, цепи из жестких элементов, обладающей жесткостью на изгиб, кубической и тетраэдрической решеточных моделей гомогенной цепи с мезогеном в каждом звене и гетерогенной цепи с мезогенами и спейсерами на тетраэдрической решетке при неравновероятных поворотных изомерах. Соответственно, температура Кюри растет с ростом жесткости. В случае гетерогенных полимерных цепей, состоящих из мезогенов и спейсеров,  $T_c$  зависит от микроструктуры развязки, возникает четно-нечетный эффект.

### Приложение. Температура Кюри как функция длины сегмента Куна $A$ для тетраэдрической решеточной модели цепи

Вычисления по формуле (7) для различных значений  $p$  дают

$$p = 1, \quad \frac{T_c(1)}{T_c(\infty)} = \frac{5}{8}A$$

$$p = 2, \quad \frac{T_c(2)}{T_c(\infty)} = \frac{9A^3 + 172A}{108A^2 + 16} = \frac{A9A^2 + 172}{4 \cdot 27A^2 + 4}$$

$$p = 3, \quad \frac{T_c(3)}{T_c(\infty)} = \frac{45A^3 + 148A}{144A^2 + 64} = \frac{A \cdot 45A^2 + 148}{16 \cdot 9A^2 + 4}$$

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
- Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1981.
- Onsager L. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
- Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 73.
- De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. London: Cambridge Univ. Press, 1974.
- Русаков В.В., Шлиомис М.И. Препринт УНЦ АН СССР. Свердловск, 1983. С. 67; Русаков В.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пермь: Ин-т механики сплошных сред АН СССР, 1987.
- Готлиб Ю.Я., Медведев Г.А., Карпов Е.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1136.
- Медведев Г.А., Готлиб Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 715.
- Medvedev G.A., Gotlib Y.Y. // Macromol. Theory Simul. 1994. № 3. P. 121; Gotlib Y.Y., Medvedev G.A. // Macromol. Theory Simul. 1994. № 3. P. 135.
- Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1958. B. 13. № 7. S. 564; Maier W., Saupe A. // Z. Naturforsch. 1959. B. 14. № 10. S. 882.
- Luckhurst G.M., Zannoni C. // Nature. 1977. V. 267. P. 412.
- Семенов А.Н., Хохлов А.Р. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 3. С. 427.
- Меркульева А.А., Медведев Г.А., Бирштейн Т.М., Готлиб Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 961.
- Blumstein R.B., Blumstein A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. V. 165. P. 361.
- Wojtkowski P. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 740.
- Shilov S., Birshtein T.M., Volchek B.Z. // Macromol. Chem., Theory Simul. 1993. № 2. P. 21.

# Dependence of the Temperature of Nematic Phase Appearance in Polymer Liquid Crystals on the Chain Rigidity

Yu. Ya. Gotlib, G. A. Medvedev, and S. V. Lyulin

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

**Abstract**—The onset temperature of the nematic phase formation in polymer liquid crystals is studied as a function of the chain rigidity. Within the framework of a theory of self-consistent average field, expressions are derived for the nematic phase onset temperature using various statistical chain models, including a freely-jointed chain, a chain composed of hard elements and possessing flexural rigidity, cubic and tetrahedral lattice models of a homogeneous chain with a mesogene in each unit, and a heterogeneous chain with mesogenes and spacers on a tetrahedral lattice with non-equiprobable rotational isomers. Within the average field approximation, the nematic phase onset temperature was calculated for each model. At large rigidities, the temperature of appearance of the nematic phase grows with increasing chain rigidity in all the statistical polymer models considered. The nematic phase onset temperature depends on the number of units in the chain, showing an odd-even effect.