

536.758 + 541.6

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ****А. Н. Семенов, А. Р. Хохлов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	417
2. Нематическое упорядочение в атермическом растворе длинных жестких стержней	429
2.1. Теория Онсагера и ее модификации. 2.2. Решеточная теория Флори. 2.3. Проблема полидисперсности. 2.4. Сравнение континуального и решеточного подходов.	
3. Атермические растворы частично гибких полимеров	435
3.1. Свободная энергия. 3.2. Нематическое упорядочение в растворе полугибких цепей. 3.3. Зависимость характеристик жидкокристаллического перехода от длины макромолекул. 3.4. Конформации полимерных цепей в нематической фазе. 3.5. Сравнение с экспериментом.	
4. Нематическое упорядочение в неатермических полимерных растворах . . .	443
4.1. Свободная энергия. 4.2. Фазовые диаграммы. 4.3. Упорядочение растворов полиэлектролитов.	
5. Ориентационное упорядочение полимерных расплавов	450
5.1. Расплавы линейных гомополимеров. 5.2. Расплавы сополимеров с мезогенными группами в основной цепи. 5.3. Расплавы гребнеобразных полимеров.	
6. «Нематическое» упорядочение при наличии внешнего ориентирующего поля	455
7. Модули упругости полимерного жидкого кристалла	458
7.1. Раствор жестких стержней. 7.2. Частично гибкие макромолекулы.	
8. Упругое рассеяние света в полимерных растворах в области жидкокристаллического перехода	461
8.1. Связь интенсивности рассеяния света с обобщенной восприимчивостью. 8.2. Малоугловое рассеяние света в изотропных растворах. 8.3. Рассеяние света в атермическом растворе полугибких персистентных макромолекул: общий случай.	
9. Динамика концентрированных растворов жесткоцепных полимеров	464
9.1. Изотропный раствор предельно жестких стержней. 9.2. Феноменологическое описание динамики нематических жидкостей. 9.3. Нематический раствор жестких стержней. 9.4. Нематический раствор полугибких персистентных цепей.	
10. Заключение. Другие вопросы статистической физики жидкокристаллического упорядочения в полимерных системах	472
Список литературы	472

1. ВВЕДЕНИЕ

Свойства вещества в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии являются промежуточными между свойствами жидкости и кристаллического твердого тела. Подобно жидкостям, в жидких кристаллах отсутствует истинный дальний трансляционный порядок. В то же время в жидкокристаллической фазе молекулы все еще сохраняют дальний ориентационный порядок, т. е. подобно кристаллическим твердым телам жидкие кристаллы анизотропны.

Хорошо известно, что тенденция к образованию жидкокристаллической фазы наиболее выражена для тех веществ, молекулы которых имеют вытянутую форму¹⁻². В этом случае анизотропия может возникать даже по чисто

стерическим причинам — в силу невозможности разместить изотропным образом достаточно плотную систему анизодиаметрических частиц.

С этой точки зрения ясно, что жесткоцепные макромолекулы, т. е. макромолекулы, у которых длина эффективного сегмента цепи l (см. раздел 3.1) много больше характерной толщины цепи d , должны легко образовывать жидкокристаллическую фазу. Это действительно так; примерами макромолекул, способных к образованию жидкокристаллических фаз различного типа, являются любые спирализованные макромолекулы (α -спиральные полипептиды, макромолекулы ДНК и т. д.), ароматические полиамиды, ряд эфиров целлюлозы, некоторые полиизоцианаты³⁻⁵. Параметр асимметрии формы таких макромолекул (т. е. отношение l/d) может быть очень большим (для первых двух из упомянутых выше примеров он может достигать нескольких сотен).

В этих случаях анизотропная фаза, как правило, образуется не только в чистом полимерном веществе (в полимерном расплаве), но и в более или менее концентрированном растворе таких макромолекул. Жидкокристаллические полимерные расплавы часто называют термотропными полимерными жидкими кристаллами (поскольку для таких веществ жидкокристаллический переход наиболее естественно можно вызывать изменением температуры), а анизотропные полимерные растворы — лиотропными жидкими кристаллами.

И в термотропном, и в лиотропном случае свойства образующейся жидкокристаллической фазы в системе резко анизодиаметричных полимерных молекул ($l \gg d$) должны, разумеется, значительно отличаться от свойств низкомолекулярных жидких кристаллов, для которых параметр асимметрии l/d обычно не столь велик. В частности, при теоретическом рассмотрении жидкокристаллического упорядочения в растворах и расплавах жесткоцепных полимеров наиболее важной задачей является нахождение асимптотических характеристик при $l/d \gg 1$. Существование дополнительного большого параметра ведет к возможности более полного теоретического исследования жесткоцепных полимеров в жидкокристаллическом состоянии по сравнению с низкомолекулярными жидкими кристаллами.

Жесткоцепные макромолекулы — не единственный класс полимеров, обладающих способностью к образованию жидкокристаллической фазы. Такая фаза может возникать и в расплавах (реже — в концентрированных растворах) сополимеров, содержащих как гибкие, так и жесткие (мезогенные) участки цепи. Соответствующие системы (особенно термотропные) в последнее время очень интенсивно исследуются экспериментально^{5,6}. Как правило, специфика равновесных свойств таких жидких кристаллов выражена в значительно меньшей степени, чем для случая жесткоцепных макромолекул (так как обычно параметр асимметрии мезогенной группы не столь велик), однако с точки зрения динамических свойств эти системы остаются весьма своеобразными объектами, сочетающими особенности полимеров и жидких кристаллов.

В целом именно сочетание характерных свойств макромолекулярных систем с особенностями низкомолекулярных жидких кристаллов обуславливает специфику жидкокристаллических полимеров и поддерживает фундаментальный интерес к их изучению. Существенно также то, что биополимеры, играющие важную роль в функционировании биологических систем, часто образуют упорядоченные структуры жидкокристаллического типа.

Замечательные свойства полимерных ЖК диктуют их разнообразные практические применения: жидкокристаллические полимерные растворы используются как основа для производства высокопрочных волокон; смеси полимеров, способных к жидкокристаллическому упорядочению, с традиционными пленкообразующими гибкоцепными полимерами используются для создания упрочненных пленок (самоармированных пластиков). Пленки из жидкокристаллических полимеров могут быть использованы как

селективные оптические фильтры; оптические элементы на основе жидкокристаллических полимерных пленок перспективны для использования в системах записи и долговременного хранения информации.

В полимерных системах может происходить жидкокристаллическое упорядочение всех трех известных типов: нематическое, холестерическое и смектическое¹. Простейшим из них является нематическое упорядочение, которое характеризуется тем, что цепи жесткоцепных макромолекул (или длинные оси мезогенных групп) имеют преимущественную ориентацию вдоль некоторой оси, а дальний трансляционный порядок в расположении молекул и звеньев при этом полностью отсутствует. В настоящем обзоре мы в основном остановимся на работах по теории нематического упорядочения в полимерных системах, поскольку основные представления теории полимерных холестериков и смектиков пока разработаны недостаточно.

2. НЕМАТИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В АТЕРМИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ ДЛИННЫХ ЖЕСТКИХ СТЕРЖНЕЙ

В этом разделе рассмотрена одна из наиболее простых систем, в которых может происходить переход изотропная фаза — нематик.

2.1. Теория Онсагера и ее модификации

Первая молекулярная теория нематического упорядочения была предложена Онсагером в работе⁷ для раствора цилиндрических длинных жестких стержней длиной L и диаметром d ($L \gg d$). На полимерном языке такая система является моделью для раствора предельно жесткоцепных макромолекул, гибкость которых столь незначительна, что она не успевает проявиться на длине L . В работе⁷ Онсагер рассмотрел случай атермического раствора, когда между стержнями действуют лишь силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости и жидкокристаллическое упорядочение происходит по чисто стерическим причинам.

Основные шаги метода Онсагера состоят в следующем. Пусть N стержней расположены в объеме V , так что их концентрация есть $c = N/V$, а объемная доля стержней в растворе $\phi = \pi c L d^2 / 4$. Введем функцию распределения стержней по ориентациям $f(\mathbf{n})$: $c f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}$ есть число стержней в единице объема с направлениями, лежащими в пределах малого телесного угла $d\Omega_{\mathbf{n}}$ вокруг направления \mathbf{n} . Ясно, что в изотропном состоянии $f(\mathbf{n}) = \text{const} = 1/4\pi$. В жидкокристаллической фазе $f(\mathbf{n})$ представляет собой функцию с максимумом на оси анизотропии.

Приближение Онсагера состоит в том, что свободная энергия раствора стержней как функционал от f записывается в виде

$$F = NT \left[\ln c + \int f(\mathbf{n}) \ln (4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega_{\mathbf{n}} + \frac{1}{2} c \int \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) B(\gamma) d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2} \right]. \quad (2.1)$$

Первое слагаемое в формуле (2.1) представляет собой свободную энергию трансляционного движения стержней; второе слагаемое описывает потери в ориентационной энтропии за счет жидкокристаллического упорядочения; третье слагаемое есть свободная энергия взаимодействия стержней во втором вириальном приближении. В этом последнем слагаемом $B(\gamma)$ есть второй вириальный коэффициент взаимодействия стержней, длинные оси которых, задаваемые единичными векторами \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 , составляют между собой угол γ . При наличии лишь стерических взаимодействий стержней

$$B(\gamma) = 2L^2 d \sin \gamma. \quad (2.2)$$

Таким образом, фундаментальное приближение метода Онсагера заключается в том, что взаимодействие стержней учитывается во втором вириаль-

ном приближении; следовательно, этот метод применим лишь при достаточно малой концентрации раствора стержней. Простейшие оценки вириальных коэффициентов стерического взаимодействия стержней — второго $B \sim L^2 d$ и третьего $C \sim L^3 d^3 \ln(L/d)$ ⁸ — показывают, что второе вириальное приближение ($cB \gg c^2 C$) справедливо при условии $c \ll 1/Ld^2$ или $\varphi \ll 1$. Ниже мы увидим, что в пределе $L \gg d$ жидкокристаллический переход в растворе стержней происходит как раз при $\varphi \ll 1$, поэтому для исследования этого перехода и свойств возникающей анизотропной фазы в пределе $L \gg d$ (который наиболее интересен с точки зрения применения к жесткоцепным макромолекулам) метод Онсагера является точным^{9,10}.

Следующим шагом в методе Онсагера является нахождение равновесной функции распределения $f(\mathbf{n})$, минимизирующей (2.1). Непосредственная минимизация приводит к интегральному уравнению, которое можно решить лишь численно (см.¹¹). Поэтому в работе⁷ был применен приближенный вариационный метод с пробной функцией

$$f(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \text{ch}(\alpha \cos \theta), \quad \int f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} = 1, \quad (2.3)$$

где θ — угол между вектором \mathbf{n} и направлением оси анизотропии, а α — вариационный параметр. Пробную функцию (2.3) необходимо подставить в выражение (2.1) и минимизировать его по α . Найденные минимумы отвечают возможным фазам (изотропной и жидкокристаллической). Переход между этими фазами можно исследовать обычным способом, приравнявая давления $\Pi = (c^2/N)\partial F/\partial c$ и химические потенциалы $\mu = (F + c\partial F/\partial c)/N$ обеих фаз.

В результате оказалось, что⁷:

а) ориентационное упорядочение в растворе длинных жестких стержней является фазовым переходом первого рода, происходящим при низких концентрациях стержней в растворе ($\varphi \sim d/L \ll 1$), при которых еще применимо второе вириальное приближение;

б) при $\varphi < \varphi_1$ раствор является изотропным, при $\varphi > \varphi_a$ он анизотропен, а при $\varphi_1 < \varphi < \varphi_a$ раствор расслаивается на изотропную и анизотропную фазы, причем

$$\varphi_1 = \frac{3.34d}{L}, \quad \varphi_a = \frac{4.49d}{L}, \quad w \equiv \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 = 0.34; \quad (2.4)$$

в) параметр порядка $s = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$ (усреднение производится с помощью равновесной функции $f(\mathbf{n})$) в точке возникновения жидкокристаллической фазы (т. е. при $\varphi = \varphi_a$) равен

$$s_0 = 0.84. \quad (2.5)$$

Подчеркнем, что единственное фундаментальное физическое ограничение метода Онсагера связано со вторым вириальным приближением, т. е. с условием $\varphi \ll 1$. Использование вариационной процедуры является просто способом упростить вычисления. Интегральное уравнение, возникающее при точной минимизации функционала (2.1), может быть решено численно с большой степенью точности; это было сделано в работах^{11,12}. В результате было получено

$$\varphi_1 = \frac{3.290d}{L}, \quad \varphi_a = \frac{4.223d}{L}, \quad s_0 = 0.796. \quad (2.6)$$

Это показывает, что использование вариационного метода приводит к очень небольшой ошибке ($\sim 5\%$) при определении характеристик жидкокристаллического перехода.

Итак, изложенный метод Онсагера применим при малых концентрациях раствора стержней: $\varphi \ll 1$. Попыткам обобщения этого метода на случай высоких концентраций ($\varphi \sim 1$) посвящено множество публикаций^{8,12-16}. Наибольшей простотой и общностью с точки зрения применения к растворам жесткоцепных макромолекул отличается подход Парсонса¹³. Суть этого подхода заключается в следующем. Внутреннюю энергию системы стержней U

можно связать с парной корреляционной функцией $g(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ двух стержней с ориентациями \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 (\mathbf{r} — вектор, соединяющий их центры):

$$U = \frac{\lambda^2}{2V} \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) g(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) d^3r d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2}. \quad (2.7)$$

Здесь $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)$ — энергия парного взаимодействия стержней, которую в случае, когда взаимодействие определяется только формой стержней, можно представить в виде

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = \Phi\left(\frac{r}{\sigma}\right), \quad (2.8)$$

где $\sigma = \sigma(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \mathbf{r}, r)$ — минимальное расстояние, на которое могут сблизиться стержни с данными ориентациями. Центральное приближение¹³ состоит в том, что функция g записывается в том же виде:

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = g\left(\frac{r}{\sigma}; \varphi\right). \quad (2.9)$$

Приближение (2.9) является точным при низких концентрациях раствора; при более высоких концентрациях это есть по своей сути приближение типа среднего поля, отделяющее трансляционные степени свободы от ориентационных. Если принять приближение (2.9), то свободную энергию стерического взаимодействия стержней $F_{\text{стер}}$ можно записать в виде¹³ (ср. с последним слагаемым в формуле (2.1))

$$F_{\text{стер}} = NTJ(\varphi) \cdot \frac{2}{\pi d^2 L} \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) B(\gamma) d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2}, \quad (2.10)$$

$$J(\varphi) = \int_0^\varphi g(1; \varphi) d\varphi. \quad (2.11)$$

При малых концентрациях раствора стержней ($\varphi \ll 1$) $g(1; \varphi) \approx 1$, поэтому $J(\varphi) \approx \varphi$ и выражение (2.10) сводится к третьему слагаемому в формуле (2.1).

Общность формулы (2.10) состоит в том, что она описывает результаты многих других работ^{12,14–16}, в которых ставилась задача вычисления свободной энергии в концентрированном растворе жестких стержней (подробнее см. ¹⁷). Эта формула используется ниже при анализе нематического упорядочения в растворе жесткоцепных макромолекул при наличии сил притяжения. На данном этапе стоит только подчеркнуть, что метод Онсагера может быть последовательным образом обобщен для описания растворов произвольной концентрации.

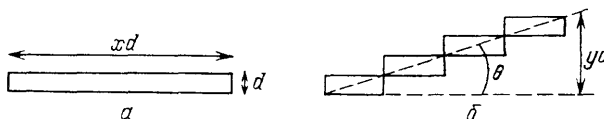
2.2. Решеточная теория Флори

Другой подход к решению задачи о жидкокристаллическом упорядочении в растворе жестких стержней был развит Флори¹⁸.

Ниже излагается модифицированный вариант¹⁹ теории Флори, в котором удалось избежать некоторых нежелательных артефактов первоначаль-

Рис. 1. Расположение стержня на решетке в теории Флори.

a — Стержень, ориентированный вдоль оси упорядочения. b — Наклонный стержень



ного подхода¹⁸. Каждый стержень рассматривается как последовательность ячеек кубической решетки (рис. 1, a), число которых x играет роль параметра L/d . Для того чтобы описать наклонные стержни, Флори использовал семей-

ство из y более коротких отрезков, по x/y ячеек в каждом (рис. 1, б). Если начало стержня находится в точке нуль, то координаты его конца — в плоскости (y_1, y_2) , перпендикулярной предполагаемой оси упорядочения, равны

$$y_1 = x \sin \theta \cdot \cos \varphi, \quad y_2 = x \sin \theta \cdot \sin \varphi, \quad (2.12)$$

где θ, φ — сферические углы, задающие направление стержня (\mathbf{n}). Число отрезков, на которые следует разбить выбранный стержень, равно

$$|y_1| + |y_2| = x \sin \theta (|\cos \varphi| + |\sin \varphi|). \quad (2.13)$$

Усредняя правую часть формулы (2.13) по аксиально симметричному распределению $f(\mathbf{n})$, получаем

$$y = \frac{4x}{\pi} \int \sin \theta f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}. \quad (2.14)$$

Пусть n_2 стержней длины x расположены на решетке, содержащей n ячеек. Свободную энергию такой атермической системы можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$F = F_{\text{orient}} + F_{\text{comb}},$$

где

$$F_{\text{orient}} = n_2 T \int f(\mathbf{n}) \ln (4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (2.15)$$

— ориентационная часть свободной энергии, а

$$F_{\text{comb}} = -T \ln \mathcal{L}_{\text{comb}}, \quad (2.16)$$

причем $\mathcal{L}_{\text{comb}}$ — число способов размещения на решетке совокупности стержней с заданными ориентациями. Комбинаторный фактор можно записать в виде

$$\mathcal{L}_{\text{comb}} = (n_2!)^{-1} \prod_{j=1}^{n_2} v_j, \quad (2.17)$$

где v_j — число способов, которыми можно разместить j -й стержень при условии, что $j-1$ стержней уже находятся на решетке. Очевидно, что v_{j+1}/n есть произведение вероятностей того, что каждая из ячеек, которые должен покрыть $(j+1)$ -й стержень, является свободной. Вероятность p_1 того, что первая ячейка для каждого из отрезков (см. рис. 1) свободна, равна доле свободных к данному моменту ячеек, т. е.

$$p_1 = \frac{n-jx}{n}. \quad (2.18)$$

С другой стороны, вероятность p_2 того, что вторая, третья и т. д. ячейка каждого отрезка свободна, должна вычисляться при дополнительном условии, что свободной оказалась предыдущая ячейка в направлении оси упорядочения. Это означает, что рассматриваемая ячейка в принципе не может оказаться занятой вторым, третьим и т. д. звеном предварительно размещенных отрезков, т. е.

$$p_2 = \frac{n-jx}{n-jx+jy}. \quad (2.19)$$

Видно, что $p_2 > p_1$; в рамках решеточной модели это и есть тот фактор, который приводит к жидкокристаллическому упорядочению. Таким образом, $v_{j+1} = n p_1^j p_2^{n-j}$, и поэтому

$$Z_{\text{comb}} = (n_1 + y n_2)! [n_1! n_2! n^{n_2(y-1)}]^{-1}, \quad (2.20)$$

где $n_1 = n - n_2 x$ есть число свободных ячеек (молекул растворителя).

Свободная энергия F_{comb} равна

$$F_{\text{comb}} = T \left\{ n_1 \ln(1 - \varphi) + n_2 \ln \frac{\varphi}{x} + \right. \\ \left. + n_2 (y - 1) - (n_1 + y n_2) \ln \left[1 - \varphi \left(1 - \frac{y}{x} \right) \right] \right\}, \quad (2.21)$$

где $\varphi = x n_2 / n$ — объемная доля стержней в растворе.

Выражения (2.16) и (2.21) полностью определяют свободную энергию системы и, следовательно, все ее равновесные свойства. Жидкокристаллический фазовый переход в системе был исследован в ¹⁹. Результаты для атермического раствора при $x = L/d \gg 1$ таковы:

$$\varphi_1 = \frac{7.89d}{L}, \quad \varphi_a = \frac{11.57d}{L}, \quad w = 0.47, \quad s_a = 0.92. \quad (2.22)$$

Сравнивая соотношения (2.22) с асимптотически точными (в пределе $L/d \gg 1$) результатами теории Онсагера (2.4), можно сделать вывод, что хотя в применении к данной задаче качественно результаты решеточного метода являются правильными, они достаточно сильно количественно отличаются от точных. Ясно, что это есть следствие многих неконтролируемых предположений, допущенных в приведенном выводе, а также искусственного характера решеточной модели.

Следует также отметить, что помимо теории Флори был предложен ряд других решеточных теорий нематического упорядочения жестких стержней^{20–23}, из которых наиболее известными являются подходы Ди-Марцио²⁰ и Цванцига²¹. Однако в применении к полимерным проблемам эти подходы не использовались столь широко, как подход Флори.

2.3. Проблема полидисперсности

До сих пор предполагалось, что все стержни имеют одну и ту же длину. Такая ситуация характерна для полимеров биологического происхождения; однако чаще всего полимерные растворы оказываются полидисперсными, т.е. содержат макромолекулы различной молекулярной массы. Обобщение теорий, изложенных в разделах 2.1 и 2.2, на этот общий случай не вызывает принципиальных затруднений. Влияние полидисперсности на нематический фазовый переход анализировалось в ряде теоретических работ с использованием как метода Онсагера^{24–28}, так и теории Флори^{29–32}. Основные качественные результаты этих работ совпадают. Эффект полидисперсности рассмотрен ниже на примере наиболее простой (и наиболее хорошо изученной) бидисперсной системы, содержащей стержни двух длин L_1 и L_2 .

Пусть φ_1 и φ_2 — объемные доли в растворе стержней первого и второго сорта соответственно, $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, $q = L_2/L_1 > 1$;

$$z = \frac{\varphi_2}{\varphi}$$

— весовая доля длинных стержней;

$$\bar{L} = L_1 (1 - z) + L_2 z \quad (2.23)$$

— средневесовая длина стержней. Как и в случае монодисперсной системы, нематический переход происходит при $\varphi \sim d/\bar{L}$, поэтому естественно воспользоваться приведенной объемной долей ϑ :

$$\vartheta = \frac{\varphi \bar{L}}{d}. \quad (2.24)$$

Результаты, полученные для этой системы по методу Онсагера с использованием компьютерного счета²⁶, показаны на рис. 2 и 3 для $q = L_2/L_1 = 2$ аналогичные результаты получены чисто аналитически в²⁷; см. также обзор

³³). На рис. 2 изображена фазовая диаграмма системы. Кривые линии ограничивают область расслоения на две фазы. В монодисперсном случае $L_1 = L$, эти кривые превратились бы в параллельные прямые: $\vartheta_1 = 3,29$, $\vartheta_a = 4,22$. Видно, что полидисперсность приводит к небольшому уменьшению нижней (изотропной) границы области расслоения и одновременно к

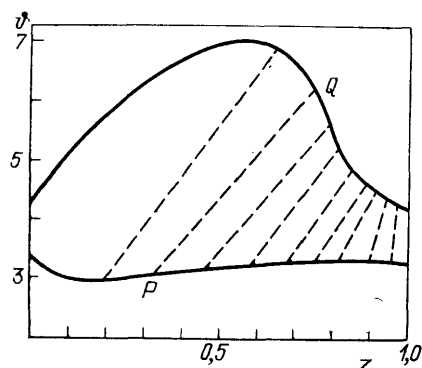


Рис. 2. Фазовая диаграмма раствора стержней с отношением длин $L_2/L_1 = 2$. z — весовая доля более длинных стержней, ϑ — приведенная объемная концентрация раствора. Кривые ограничивают область расслоения. Концы штриховых линий соответствуют сосуществующим фазам

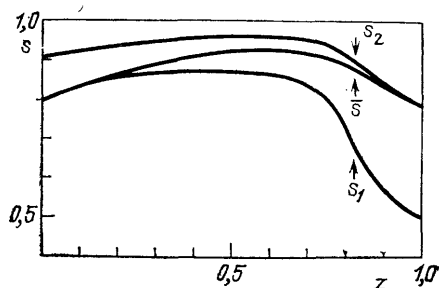


Рис. 3. Зависимость параметров ориентационного порядка коротких (s_1) и длинных (s_2) стержней, а также среднего параметра порядка \bar{s} от весовой доли длинных стержней z

сильному увеличению ее верхней (анизотропной) границы. В итоге относительная ширина области расслоения w существенно возрастает по сравнению с монодисперсным случаем (в 4,7 раза при $z = 0,5$ и $q = 2$).

Штриховые линии на рис. 2 соединяют точки, которые соответствуют сосуществующим фазам (например, точки P и Q). Объемная доля более длинных стержней в анизотропной фазе (точка Q) значительно выше, чем в изотропной (точка P):

$$\frac{\varphi_{2a}}{\varphi_{2i}} = 3,7.$$

Таким образом, фазовое расслоение при нематическом переходе сопровождается сильным эффектом фракционирования, который может быть использован для уменьшения степени полидисперсности системы. С увеличением параметра $q = L_2/L_1$ отношение $\varphi_{2a}/\varphi_{2i}$ возрастает примерно по экспоненциальному закону, т. е. эффект фракционирования еще более усиливается.

Зависимость параметров порядка s_1 и s_2 (соответствующих стержням двух сортов) и среднего параметра порядка

$$\bar{s} = (1 - z) s_1 + z s_2 \quad (2.25)$$

от весовой доли длинных стержней z при $\vartheta = \vartheta_a$, показана на рис. 3. Видно, что при $z \sim 0,5$ средний параметр порядка $\bar{s} \approx 0,92$, т. е. заметно выше, чем в монодисперсном случае ($s = 0,79$). Отметим также существенное уменьшение параметра порядка более коротких стержней, s_1 , в случае, когда доля этих стержней мала (т. е. $z \rightarrow 1$).

2.4. Сравнение континуального и решеточного подходов

Оставаясь в рамках решеточной модели, невозможно полностью избавиться от различных неконтролируемых предположений, связанных с соотношением макромолекулы с заранее заданной пространственной решеткой. Искусственность такого соотношения очевидна уже для случая раствора жест-

ких стержней. С еще большими трудностями сталкивается решеточный метод при попытке рассмотрения нематического упорядочения в растворах жесткоцепных макромолекул с частичной гибкостью. Здесь наличие фиксированной пространственной решетки приводит к существенным ограничениям на механизмы гибкости полимерной цепи, многие из которых (например, наиболее распространенный для жестких цепей персистентный механизм) в рамках решеточной модели представить не удастся.

Поэтому, по-видимому, наиболее перспективным с точки зрения исследования жидкокристаллического упорядочения в полимерных системах является именно континуальный подход. В рамках этого подхода могут быть естественным образом учтены и наличие частичной гибкости цепи произвольной природы, и влияние нестерических сил взаимодействия между макромолекулами, и осложнения, связанные с большой концентрацией раствора полимерных цепей (см. ниже).

Что касается решеточного метода, то и он может быть с успехом применен при решении ряда конкретных задач в тех случаях, когда континуальный подход приводит к слишком сложным вычислениям. Ниже мы отметим ряд примеров такого рода. Однако для составления полной картины имеющихся тенденций и качественных особенностей жидкокристаллического упорядочения в различных полимерных системах решеточный метод, безусловно, недостаточен.

3. АТЕРМИЧЕСКИЕ РАСТВОРЫ ЧАСТИЧНО ГИБКИХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрев задачу о нематическом упорядочении простейшей системы — атермического раствора жестких стержней, мы теперь переходим к более реалистическим полимерным объектам. Первое обстоятельство, которое следует учесть при анализе жидкокристаллического упорядочения в полимерных растворах, состоит в том, что реальные жесткоцепные макромолекулы всегда обладают некоторой конечной гибкостью.

Макромолекулы различаются в зависимости от механизма гибкости полимерной цепи. Наиболее простым (с точки зрения теоретического описания) механизмом гибкости обладает свободно-сочлененная цепь, которая представляет собой последовательность шарнирно скрепленных жестких стержней длиной l , диаметром d , $l \gg d$ (рис. 4, а). Направление каждого последующего стержня в состоянии равновесия случайно и не зависит от направления предыдущих. По этой причине средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle R^2 \rangle$ равен

$$\langle R^2 \rangle_0 = Ll, L \gg l, \quad (3.1)$$

где L — полная контурная длина цепи.

Если полимерная цепь обладает каким-либо другим механизмом гибкости (например, если ориентации соседних звеньев скоррелированы), то соотношение (3.1) по-прежнему выполняется, но с перенормированной длиной l . В общем случае эта перенормированная длина называется эффективным (куновским) сегментом полимерной цепи.

Для большинства жесткоцепных макромолекул характерен не свободно-сочлененный, а так называемый персистентный механизм гибкости, при котором гибкость обусловлена накоплением эффекта от малых колебаний валентных углов. Персистентную макромолекулу можно представить в виде однородной цилиндрической упругой нити диаметром d (рис. 4, б). Упру-

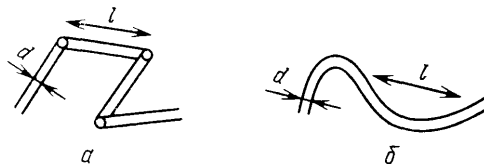


Рис. 4. а — Свободно сочлененная цепь. б — Персистентная цепь

гость нити такова, что она может существенно изогнуться лишь на масштабах порядка l .

В зависимости от соотношения полной контурной длины макромолекулы L и длины эффективного куновского сегмента l жесткоцепные макромолекулы можно отнести к одному из трёх следующих основных классов: а) Если длина куновского сегмента настолько велика, $l \gg L \gg d$, то гибкостью полимерной цепи можно пренебречь, и мы приходим к случаю предельно жесткоцепных макромолекул (жестких стержней), рассмотренному выше. б) Если $L \gg l \gg d$, жесткоцепная макромолекула включает много куновских сегментов и с глобальной точки зрения пребывает в состоянии статистического клубка. Такие макромолекулы называются полугибкими. в) Разумеется, возможны промежуточные случаи, когда контурная длина макромолекулы и длина куновского сегмента имеют один и тот же порядок величины: $L \sim l$. В реальных экспериментах этот тип макромолекул встречается довольно часто.

Переход атермического раствора частично гибких полимерных цепей в анизотропную фазу был изучен в серии работ^{34–39} (см. также обзор³³) с использованием континуального подхода (подхода Онсагера). Ниже мы изложим некоторые основные результаты этих работ и коротко охарактеризуем метод, с помощью которого эти результаты были получены.

3.1. С в о б о д н а я э н е р г и я

Начнем со случая полугибких макромолекул $L \gg l \gg d$ ^{34–37}. По аналогии с рассмотрением, приведенным в разделе 2, можно заключить, что свободная энергия раствора таких макромолекул в приближении Онсагера должна складываться из вклада F_{conf} , описывающего энтропийные потери при ориентационном упорядочении, и свободной энергии F_{ster} стерического взаимодействия макромолекул во втором вириальном приближении (трансляционная свободная энергия для длинных полимерных цепей, как правило, незначительна^{36,37}).

Для записи выражения для F_{ster} заметим, что поскольку для полугибких макромолекул $l \gg d$, всегда можно разбить полимерные цепи на участки длины λ такой, что $d \ll \lambda \ll l$, и назвать эти участки элементарными звеньями. Определенные таким образом элементарные звенья являются, по сути дела, длинными жесткими стержнями, поэтому второй вириальный коэффициент взаимодействия двух звеньев с ориентациями \mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2 равен $B(\gamma) = 2\lambda^2 d |\sin \gamma|$ (ср. с равенством (2.2)). С учетом этого выражение для F_{ster} можно записать в виде (ср. с третьим слагаемым в равенстве (1.1))

$$F_{\text{ster}} = \frac{1}{2} N \frac{L}{\lambda} T \cdot \frac{4}{\pi} \frac{\varphi}{\lambda d^2} \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \cdot 2\lambda^2 d \sin \gamma d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2} \quad (3.2)$$

(N — общее число макромолекул в растворе, $f(\mathbf{n})$ — функция распределения по ориентациям тангенциальных к цепи единичных векторов \mathbf{n}), поскольку L/λ есть число элементарных звеньев в макромолекуле, а $4\varphi/\pi\lambda d^2$ есть их концентрация в растворе. Видно, что, как и должно быть, величина λ в выражении (3.2) сокращается, так что окончательно имеем³⁶

$$F_{\text{ster}} = NTL \cdot \frac{4\varphi}{\pi d} \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \sin \gamma d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2}. \quad (3.3)$$

Предложенный в работах^{36,37} метод определения энтропийного вклада F_{conf} основан на том, что зависимость единичного вектора \mathbf{n} от номера звена можно рассматривать как реализацию дискретного случайного блуждания точки на единичной сфере (номер звена играет роль времени, а положение точки на сфере задается вектором \mathbf{n}). Функция $f(\mathbf{n})$ в этом случае представляет собой определенным образом нормированную «концентрацию» звеньев в «точке» \mathbf{n} . Таким образом, задача вычисления ориентационной

энтропии сводится к следующей: для описанного случайного блуждания найти энтропию, соответствующую данному распределению «концентрации» звеньев $f(\mathbf{n})$ (отсчитанную от энтропии изотропного распределения). В таком виде эта постановка полностью аналогична постановке задачи о вычислении конформационной энтропии полимерной глобулы с заданным распределением пространственной концентрации звеньев $n(\mathbf{r})$, которая была решена в классической работе И. М. Лифшица⁴⁰ (см. также обзоры^{41,42}). Единственная разница состоит в том, что теперь речь идет о пространстве ориентации звеньев, а не о реальном трехмерном пространстве. Перепиывая для этого случая результат И. М. Лифшица, получаем^{36,37} для полугибких свободно-сочлененных макромолекул (см. рис. 4, а)

$$F_{\text{conf}} = NT \frac{L}{l} \int f(\mathbf{n}) \ln(4\pi f(\mathbf{n})) d\Omega_{\mathbf{n}}; \quad (3.4)$$

для полугибких персистентных макромолекул (рис. 4, б)

$$F_{\text{conf}} = NT \frac{L}{l} \int \frac{(\nabla_{\mathbf{n}} f)^2}{4f} d\Omega_{\mathbf{n}}. \quad (3.5)$$

3.2. Нематическое упорядочение в растворе полугибких цепей

Формулы (3.3) — (3.5) полностью определяют свободную энергию раствора полугибких макромолекул для моделей, изображенных на рис. 4. Дальнейшие вычисления, проведенные в работах^{34–37} в полной аналогии с методом Онсагера (см. раздел 2), привели к следующим выводам.

Для рассмотренных моделей гибкости ориентационное упорядочение атермического раствора имеет характер фазового перехода первого рода и происходит при малых концентрациях полимера в растворе. Точнее, при $\varphi < \varphi_i$ раствор однороден и изотропен, при $\varphi > \varphi_a$ однороден и анизотропен, при $\varphi_i < \varphi < \varphi_a$ расслоен на изотропную и нематическую фазы, при этом $\varphi_i \sim \varphi_a \sim d/l \ll 1$.

Для атермического раствора свободно-сочлененных полугибких цепей в работе³⁴ были получены следующие характеристики нематического упорядочения:

$$\varphi_i = \frac{3,25d}{l}, \quad \varphi_a = \frac{4,86d}{l}, \quad w = 0,50, \quad s_0 = 0,87. \quad (3.6)$$

Сравнивая результаты (3.6) с (2.4) и (2.5), заключаем, что шарнирное связывание стержней в длинные цепи приводит лишь к весьма незначительным изменениям в характеристиках перехода изотропная фаза — нематик: область фазового расслоения немного расширяется, а параметр порядка возникающей ориентационно упорядоченной фазы немного увеличивается. Аналогичные выводы были сделаны в работе⁴³ на основе анализа результатов, полученных с помощью решеточного подхода Флори.

Для атермического раствора персистентных полугибких цепей характеристики жидкокристаллического перехода оказались следующими³⁶:

$$\varphi_i = \frac{10,48d}{l}, \quad \varphi_a = \frac{11,39d}{l}, \quad w = 0,09, \quad s_0 = 0,49. \quad (3.7)$$

Легко видеть, что ориентационное упорядочение в растворе персистентных цепей происходит при существенно больших концентрациях, чем в растворе свободно-сочлененных макромолекул (при тех же d/l). Кроме того, относительный скачок концентрации полимера в растворе при переходе, а также параметр порядка при возникновении жидкокристаллической фазы оказываются в этом случае значительно меньшими. Анализ показывает (см.³⁶), что это есть следствие того, что энтропийные потери в случае сильного ориентационного упорядочения оказываются для персистентного механизма гиб-

кости существенно большими, чем для свободно сочлененного. Из сравнения результатов (3.6) и (3.7) можно также сделать важный вывод о том, что характер ориентационного упорядочения существенно зависит не только от величины куновского сегмента, но и от распределения гибкости вдоль контура полимерной цепи.

Ориентационное упорядочение в растворах полимерных цепей с некоторыми другими механизмами гибкости было рассмотрено в работах^{37,39,44,45}.

3.3. З а в и с и м о с т ь х а р а к т е р и с т и к ж и д к о к р и с т а л л и ч е с к о г о п е р е х о д а о т д л и н ы м а к р о м о л е к у л

Перейдем теперь к анализу нематического упорядочения в растворах макромолекул с частичной гибкостью при $L \sim l$. В этом случае задача существенно усложняется по сравнению с рассмотренным выше полугибким пределом $L \gg l$, поскольку оказывается, что при $L \sim l$ нельзя ввести единой функции распределения $f(\mathbf{n})$ для всех точек полимерной цепи³⁸; становится существенным то, что степень ориентационного упорядочения должна зависеть от положения единичного вектора \mathbf{n} на цепи (например, концевые звенья цепи должны быть, вообще говоря, более разупорядочены, чем срединные).

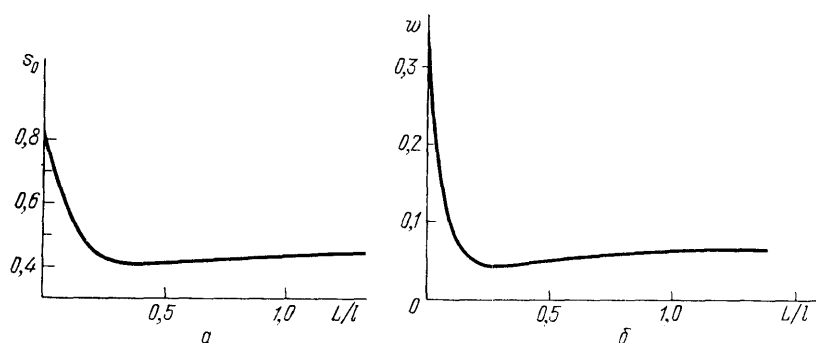


Рис. 5. а — Зависимость s_0 от L/l для раствора длинных персистентных цепей³⁸. б — Зависимость w от L/l для раствора длинных персистентных цепей³⁸.

Однако и для этого случая оказалось возможным применить метод И. М. Лифшица⁴⁰; соответствующая теория развита в работе³⁸. Здесь мы приведем полученные результаты лишь для персистентного механизма гибкости, который для реальных жесткоцепных полимеров встречается наиболее часто.

В работе³⁸ были получены следующие интерполяционные формулы для характеристик нематического перехода в растворе макромолекул с персистентной гибкостью при произвольном соотношении L и l :

$$\frac{\eta l}{d} = \frac{3.34 + (11.3L/l) + (4.06L^2/l^2)}{[1 + (0.387L/l)] L/l}, \quad (3.8)$$

$$\ln w = - \frac{1.07 + (14.4L/l) + (84.1L^2/l^2)}{1 + (34.5L^2/l^2)}, \quad (3.9)$$

$$\ln s_0 = - \frac{0.166 + (3.56L/l) + (15.9L^2/l^2)}{1 + (22.5L^2/l^2)}. \quad (3.10)$$

Вычисленные согласно формулам (3.8)–(3.10) зависимости w и s_0 от L/l изображены на рис. 5. Параметр порядка достигает минимума, равного $s_0 = 0.41$ при $L/l = 0.4$, а относительная ширина области расслоения имеет минимум $w = 0.043$ при $L/l = 0.3$.

Основной вывод, который можно сделать из анализа результатов, представленных на рис. 5, следующий. Лишь очень жесткие или очень короткие макромолекулы ведут себя как жесткие стержни. Достаточно уже небольшой гибкости цепи персистентного характера (скажем, $L/l \sim 0.1$), чтобы

свойства жидкокристаллического перехода были ближе к тем, которые получаются для предела полугибких цепей $L/l \gg 1$, чем для предела абсолютно жестких стержней $L/l \ll 1$ (несмотря на то, что при $L/l \sim 0,1$ геометрическая форма макромолекулы гораздо ближе к стержнеобразной). В частности, такие высокие значения параметра порядка в точке s_0 , как в теории Онсагера ($s_0 = 0,84$), возможны лишь для очень жестких и не слишком длинных цепей. Уже при $L/l \sim 0,1$ величина s_0 оказывается существенно меньшей (см. рис. 5, а) — примерно такого порядка, который получается в теории самосогласованного поля Майера — Заупе¹.

3.4. Конформации полимерных цепей в нематической фазе

Зависимость свойств системы от механизма гибкости полимерных цепей проявляется не только в термодинамических характеристиках нематического фазового перехода, но и в конформациях полугибких макромолекул в жидкокристаллической фазе^{46,47}.

Важнейшей конформационной характеристикой является средний квадрат проекции R_z отрезка, соединяющего концы цепи, на направление директора (ось z), $\langle R_z^2 \rangle$.

В силу флуктуационной теоремы⁴⁸

$$\langle R_z^2 \rangle = \chi_0 \langle R^2 \rangle_0, \quad (3.11)$$

где $\langle R^2 \rangle_0 = Ll$ — средний квадрат расстояния между концами цепи в изотропной фазе (см. (3.1)), χ_0 — восприимчивость системы ко внешнему ориентирующему полю, в котором энергия участка цепи длины λ и ориентации \mathbf{n} равна

$$\tilde{U}_{\text{ext}}(\mathbf{n}) = -uT \frac{\lambda}{l} n_z. \quad (3.12)$$

Величина χ_0 по определению равна

$$\chi_0 = \frac{\partial \int n_z f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}}{\partial u} \text{ при } u = 0. \quad (3.13)$$

Ниже рассматривается именно восприимчивость χ_0 как более удобная для вычислений величина. В изотропной фазе в силу симметрии $\chi_0 = 1/3$. Для того чтобы найти восприимчивость жидкокристаллической фазы, необходимо минимизировать свободную энергию раствора полугибких макромолекул, помещенных во внешнее поле (3.12). Полевой вклад в свободную энергию равен

$$F_{\text{ext}} = N \frac{L}{\lambda} \int \tilde{U}_{\text{ext}}(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}. \quad (3.14)$$

Минимизация при дополнительном условии нормировки

$$\int f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} = 1 \quad (3.15)$$

приводит к уравнению

$$\frac{l}{NTL} \frac{\delta F_{\text{conf}}}{\delta f(\mathbf{n})} + U_{\text{ster}}(\mathbf{n}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{n}) = E, \quad (3.16)$$

где $E = \text{const}$,

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{n}) = \frac{l}{NTL} \frac{\delta F_{\text{ext}}}{\delta f(\mathbf{n})} = -un_z \quad (3.17)$$

— приведенное внешнее поле;

$$U_{\text{ster}}(\mathbf{n}) = \frac{l}{NTL} \frac{\delta F_{\text{ster}}}{\delta f(\mathbf{n})} = \frac{8l\varphi}{\pi d} \int \sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} f(\mathbf{n}') d\Omega_{\mathbf{n}'}. \quad (3.18)$$

— приведенное среднее молекулярное поле, обусловленное стерическим взаимодействием.

Для свободно-сочлененных макромолекул уравнение (3.16) можно записать в виде

$$\ln f(\mathbf{n}) + U(\mathbf{n}) = E, \quad (3.19)$$

где U — эффективное поле:

$$U(\mathbf{n}) = U_{\text{ext}}(\mathbf{n}) + U_{\text{ster}}(\mathbf{n}). \quad (3.20)$$

Рассмотрим достаточно концентрированный нематический раствор, $\varphi \gg \varphi_a$. Такой раствор должен быть сильно анизотропным, и поэтому функция $U_{\text{ster}}(\mathbf{n})$ должна иметь два глубоких минимума вблизи направлений, составляющих угол $\theta = 0$ и $\theta = \pi$ с осью z . Равновесная функция распределения (в отсутствие внешнего поля)

$$f_0(\mathbf{n}) = \text{const} \cdot \exp(-U_{\text{ster}}(\mathbf{n}))$$

должна иметь два резких максимума вблизи направлений $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Добавление слабого внешнего поля приводит к небольшому увеличению амплитуды одного максимума по сравнению с другим. Решение уравнения (3.20) имеет вид

$$f(\mathbf{n}) = f_0(\mathbf{n}) \exp(un_z). \quad (3.21)$$

Подставляя (3.21) в (3.13), находим

$$\chi_0 = \frac{2s+1}{3},$$

т. е. $\chi_0 \rightarrow 1$ при увеличении концентрации раствора (в области $\varphi \gg \varphi_a$). Таким образом, в нематическом растворе свободно сочлененные цепи несколько вытягиваются в направлении оси ориентационного упорядочения, однако величина $\langle R_z^2 \rangle$ возрастает не более чем в три раза по сравнению со своим значением в изотропной фазе.

Если гибкость макромолекул имеет персистентный характер, то поведение восприимчивости оказывается совершенно иным. В этом случае удобно использовать замену

$$f(\mathbf{n}) = \psi^2(\mathbf{n}). \quad (3.22)$$

Подставляя (3.22) в (3.5), получаем выражение

$$F_{\text{conf}} = \frac{NTL}{l} \int (\nabla \psi)^2 d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad (3.23)$$

которое по форме аналогично выражению для кинетической энергии квантово-механической частицы (ротатора). Формулу (3.15) можно рассматривать как условие нормировки «волновой функции» $\psi(\mathbf{n})$. В связи с этим не удивительно, что уравнение (3.16) приобретает для рассматриваемого случая вид уравнения Шрёдингера:

$$-\nabla_{\mathbf{n}}^2 \psi(\mathbf{n}) + U\psi(\mathbf{n}) = E\psi(\mathbf{n}), \quad (3.24)$$

где потенциал $U = U(\mathbf{n})$ определяется формулой (3.20). Минимуму свободной энергии соответствует основное состояние квантово-механической частицы.

Внешнее поле U_{ext} естественно рассматривать как возмущение. Поправка к волновой функции основного состояния, $\delta\psi_0$, обусловленная этим возмущением, имеет вид

$$\delta\psi = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle m | \hat{U}_{\text{ext}} | 0 \rangle}{E_0 - E_m} \psi_m, \quad (3.25)$$

где ψ_m и E_m — нормированные собственные функции и соответствующие собственные значения невозмущенного уравнения (3.24),

$$\langle m | \hat{U}_{\text{ext}} | 0 \rangle = \int \psi_m^* U_{\text{ext}} \psi_0 d\Omega_{\mathbf{n}}.$$

При $\varphi \gg \varphi_a$ раствор сильно анизотропен и, как отмечалось выше, невозмущенный потенциал $U_{\text{ster}}(\mathbf{n})$ состоит из двух глубоких потенциальных ям, причем эти ямы разделены высоким потенциальным барьером, расположенным вблизи линии $\theta = \pi/2$. Как известно⁴⁹, спектр такой системы имеет дублетную структуру с экспоненциально малой величиной расщепления. Поэтому в сумме (3.25) можно ограничиться лишь первым слагаемым. Пусть $\psi(\mathbf{n})$ — нормированная волновая функция основного состояния одной изолированной ямы. Тогда имеем⁴⁹:

$$\psi_0(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\mathbf{n}) + \psi(-\mathbf{n})), \quad \psi_1(\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(\mathbf{n}) - \psi(-\mathbf{n})), \quad (3.26)$$

$$\Delta \equiv E_1 - E_0 = 2\psi \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)_{\theta=\pi/2}. \quad (3.27)$$

Используя уравнения (3.13), (3.22), (3.25) — (3.27), нетрудно найти восприимчивость:

$$\chi_0 = \frac{2}{\Delta}. \quad (3.28)$$

Для того чтобы вычислить правую часть уравнения (3.27), воспользуемся квазиклассическим приближением

$$\psi = A (q \sin \theta)^{-1/2} \exp \left(- \int q(\theta) d\theta \right), \quad (3.29)$$

где

$$q(\theta) = (U_{\text{ster}}(\theta) - E)^{1/2};$$

A — нормировочная постоянная. Подставляя (3.29) в (3.27), (3.28), находим окончательно⁴⁷

$$\chi_0 \approx \vartheta^{-2/3} \exp(3,82 \vartheta^{1/2} - 7,1 \vartheta^{1/6}), \quad \vartheta \gg 1, \quad (3.30)$$

где $\vartheta = \phi l/d$. Таким образом, для случая персистентных макромолекул восприимчивость χ_0 и, следовательно, $\langle R_z^2 \rangle$ резко возрастают по экспоненциальному закону при увеличении концентрации нематического раствора. Иными словами, макромолекулы сильно вытягиваются вдоль направления директора. Этот эффект может быть (в известном смысле) назван эффектом ожесточения персистентных макромолекул в жидкокристаллическом состоянии.

Физический смысл найденных различий между персистентными и свободно-сочлененными макромолекулами заключается в следующем. В обоих случаях функция распределения в анизотропной фазе, $f(\mathbf{n})$, имеет два резких максимума при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Ориентация каждого сегмента свободно сочлененной цепи с одинаковой вероятностью $\approx 1/2$ принадлежит одному из этих максимумов независимо от ориентации соседних сегментов. Для персистентных цепей ситуация иная: при увеличении упорядоченности (с ростом концентрации) изменение ориентации цепи на противоположную требует все больших и больших затрат энергии, поэтому среднее по цепи расстояние между соседними скачками ориентации очень быстро (экспоненциально) возрастает. Нетрудно показать, что $\langle R_z^2 \rangle$ должно быть пропорционально этому среднему расстоянию.

Формулу (3.28) можно обобщить с тем, чтобы учесть конечность полной контурной длины L персистентной макромолекулы¹⁷:

$$\chi_0 = \frac{2}{\Delta} \left\{ 1 - \left[1 - \exp \left(- \frac{L\Delta}{l} \right) \right] \left(\frac{L\Delta}{l} \right)^{-1} \right\}. \quad (3.31)$$

Таким образом, при $L\Delta/l \ll 1$ восприимчивость приближается к предельному значению $\chi_0 = L/l$, которому соответствует максимально возможная величина

$$\langle R_z^2 \rangle = L^2,$$

достигаемая при полном вытягивании полимерных цепей вдоль оси z . Сильное «ожестчение» полимерных цепей было предсказано также для некоторых других механизмов гибкости³⁷. Эти результаты получили дальнейшее подтверждение в ряде недавних работ^{50, 51}.

3.5. Сравнение с экспериментом

Сопоставим теперь изложенную в настоящем разделе теорию с теми экспериментальными данными, которые были получены для трех наиболее хорошо изученных жесткоцепных полимеров — поли- γ -бензил-L-глутамата (ПБГ), полипарафенилентерефталамида (ПФТА) и полипарабензамида (ПБА). Все эти полимеры обладают персистентным механизмом гибкости.

Начнем с раствора ПБГ. Объемные доли полимера в сосуществующих изотропной и анизотропной фазах (φ_i и φ_a), измеренные для ряда молекулярных масс ПБГ в дихлорметане (ДХМ) с добавкой трифторуксусной кисло-

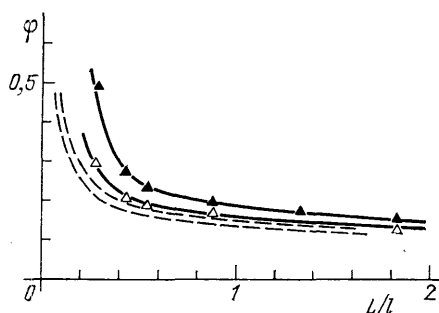


Рис. 6. Теоретическая (штриховые линии) и экспериментальная (сплошные) зависимости φ_i и φ_a от L/l для макромолекул ПБГ

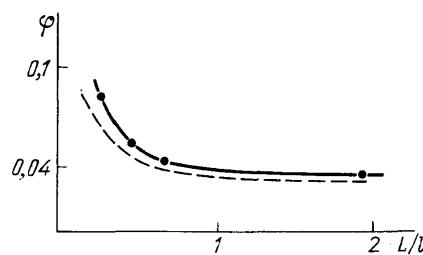


Рис. 7. Теоретическая (штриховая линия) и экспериментальная (сплошная) зависимости φ_i от L/l для макромолекул ПБА

ты (ТФУК), показаны на рис. 6 (по данным работ^{52,53}). На этом же рисунке приведены теоретические зависимости (штриховые линии), вычисленные по формулам (3.8) — (3.9). При этом были использованы следующие известные из литературы характеристики макромолекул ПБГ. Молекулярная масса одного звена $M_0 = 219$, молекулярная масса единицы длины $M_L = 150 \text{ \AA}^{-1}$ ⁵⁴, длина эффективного сегмента $l = 2000 \text{ \AA}$ ⁵³, диаметр $d = 16 \text{ \AA}$ ⁵⁴. Видно, что теория, не используя ни одного подгоночного параметра, очень хорошо передает характер изменения критических концентраций с ростом L . Можно лишь отметить сравнительно небольшое (около 20 %) занижение расчетных данных относительно измеренных. Возможно, что причина этого связана с перенормировкой эффективного диаметра (который определяет второй вириальный коэффициент) за счет дискретности растворителя. Заметим, что экспериментальная ширина области фазового расслоения довольно существенно превышает теоретическую в области малых молекулярных масс. Это расхождение объясняется, по-видимому, тем, что теория была построена для монодисперсных растворов, а на практике всегда имеется разброс по молекулярным массам полимера. Как известно (см. раздел 2.3), полидисперсность приводит к расширению области фазового расслоения, которое должно быть особенно заметным в случае коротких макромолекул, когда критическая концентрация сильно зависит от длины полимерной цепи.

Критические концентрации (ϕ_i), найденные из эксперимента для раствора ПБА в диметилацетамиде (ДМА)⁵⁵, показаны на рис. 7. Макромолекулы ПБА имеют следующие характеристики: $M_0 = 119$, $M_h = 18,3 \text{ \AA}^{-1}$, $d = 5,5 \text{ \AA}$ ⁵⁵. Экспериментальные данные для длины эффективного сегмента l имеют сильный разброс, поэтому естественно выбрать l в качестве подгоночного параметра. Наилучшее согласие теории (см. рис. 7, штриховая кривая) с экспериментом достигается при $l = 2000 \text{ \AA}$. Из рис. 7 видно, что теоретические значения критической концентрации ϕ_i примерно на 10 % занижены. Это можно объяснить теми же причинами, что и для раствора ПБГ.

Отметим, что измеренный методом ИК-спектроскопии параметр порядка s в нематической фазе значительно превышает величину, предсказываемую теорией (раздел 3.3). Так, для ПБА в ДМА в точке фазового перехода $s_0 = 0,76$ ⁵⁶ (молекулярная масса полимера $M = 11\,000$), тогда как по теории $s_0 = 0,42$ (см. раздел 3.3). Для ПБГ ($M = 55 \cdot 10^3 - 450 \cdot 10^3$) в ДХМ + ТФУК параметр порядка в точке перехода еще выше: $s_0 = 0,94 - 0,98$ ⁵³ (по теории $s_0 \geq 0,4$). Причины такого различия следующие. Во-первых, полидисперсность реальных полимерных растворов (степень которой в работах⁵⁶ и⁵³ по существу не контролировалась) приводит не только к расширению области расслоения, но и к увеличению параметра порядка в нематической фазе (см. раздел 2.3). Во-вторых, реальные растворы неатермичны, т. е. между макромолекулами действуют силы эффективного притяжения. Этот эффект также приводит к заметному повышению параметра порядка, особенно при $L/l \geq 1$ (см. раздел 4). В скобках заметим, что полидисперсность, наоборот, наиболее сильно проявляется при $L/l \leq 1$. Наконец, не исключено некоторое ориентирующее действие стенок кюветы, в которую налит полимерный раствор.

Экспериментальные результаты^{57,58} для критической концентрации раствора ПФТА в 99 %-ной серной кислоте показаны на рис. 8. Характеристики макромолекул ПФТА таковы: $M_0 = 238$, $M_L = 18,5 \text{ \AA}^{-1}$, $d = 5,2 \text{ \AA}$ ⁵⁸, l — подгоночный параметр. Теоретическая кривая при $l = 800 \text{ \AA}$ изображена на рис. 8 штриховой линией.

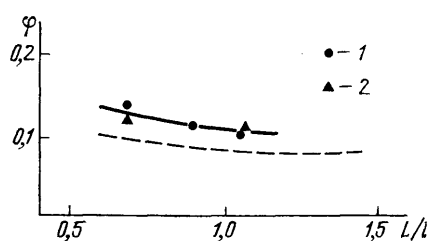


Рис. 8. Теоретическая (штриховая линия) и экспериментальная зависимость ϕ_i от L/l для макромолекул ПФТА.

1 — по данным работы⁵⁷, 2 — по данным работы⁵⁸

4. НЕМАТИЧЕСКОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В НЕАТЕРМИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ

До сих пор речь шла исключительно об атермических полимерных растворах; в этом случае нематическое упорядочение происходит при малых концентрациях жесткоцепного полимера. При попытке учесть влияние сил притяжения между макромолекулами на свойства жидкокристаллического перехода сразу же возникает проблема, связанная с тем, что отслаивающаяся анизотропная фаза может быть очень концентрированной и второе вириальное приближение Онсагера для ее описания неприменимо. Это обстоятельство выявилось уже в первой работе по этой теме¹⁸, в которой с помощью решеточного метода была построена фазовая диаграмма для нематического упорядочения в растворе жестких стержней при наличии сил короткодействующего притяжения между ними (диаграмма, построенная в работе¹⁸, имеет качественно тот же вид, что и фазовая диаграмма на рис. 9, а).

Ряд аспектов роли сил притяжения звеньев в нематическом упорядочении раствора жесткоцепных полимеров был уточнен в работах^{59,61}, однако эти работы не могли претендовать на исчерпывающее решение проблемы,

поскольку рассмотрение в них в той или иной степени базировалось на решеточном подходе Флори и, следовательно, за рамками анализа оставались наиболее распространенные механизмы частичной гибкости полимерной цепи (см. раздел 3).

Данная проблема была впервые последовательно рассмотрена с помощью континуального подхода в работе ⁶² (см. также ⁶³⁻⁶⁵). Ниже мы коротко-

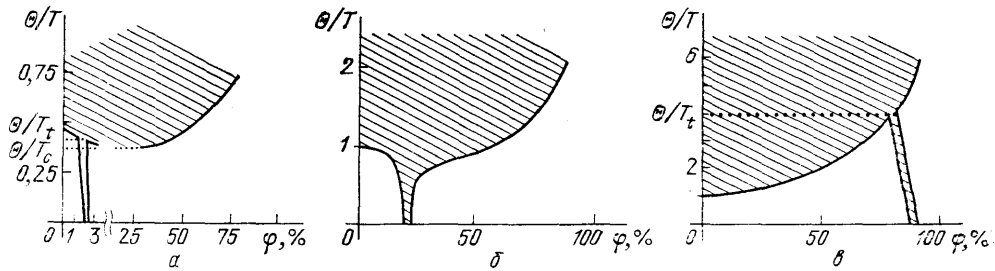


Рис. 9. Фазовые диаграммы для нематического упорядочения в растворах полугибких персистентных макромолекул с $l/d = 500$ (а), 50 (б) и 5 (в) ⁶².

Область фазового расслоения заштрихована. Критическая точка на рис. в соответствует точке пересечения линии фазовой диаграммы с осью ординат.

изложим основные идеи и результаты этой работы для случаев растворов предельно жесткоцепных ($L \ll l$) и полугибких ($L \gg l$) макромолекул.

4.1. С в о б о д н а я э н е р г и я

Для описания свойств нематического упорядочения в полимерном растворе при наличии сил притяжения и построения соответствующих фазовых диаграмм прежде всего необходимо обобщить выражение (3.3) для свободной энергии F_{ster} стерического взаимодействия макромолекул на область высоких концентраций полимера в растворе. Для этого в работе ⁶² было предложено использовать подход Парсона (см. раздел 2), в котором величина F_{ster} определяется выражением (2.10), причем в качестве разумной аппроксимации для функции $J(\varphi)$ в формуле (2.10) оказалось возможным использовать простое соотношение

$$J(\varphi) = -\ln(1 - \varphi) \quad (4.1)$$

(подробности см. в ⁶²), так что (ср. с равенствами (2.10) и (3.3))

$$F_{\text{ster}} = \frac{4NTL}{\pi d} \left[\ln(1 - \varphi) + \int \int f(\mathbf{n}_1) f(\mathbf{n}_2) \sin \gamma \, d\Omega_{\mathbf{n}_1} d\Omega_{\mathbf{n}_2} \right]. \quad (4.2)$$

В пределе $\varphi \ll 1$ выражение (4.2) сводится к формуле (3.3), справедливой для разбавленного раствора. Следует также отметить, что это выражение является, по сути дела, континуальным аналогом формулы (2.21), используемой в решеточной теории Флори (см. работу ⁶²). Таким образом, равенство (4.2), сохраняя все достоинства соответствующего соотношения в теории Флори, свободно от недостатков этой теории, обусловленных соотношением с заранее заданной пространственной решеткой.

Далее, в рассматриваемом случае к свободной энергии необходимо добавить слагаемое F_{int} , связанное собственно с силами межмолекулярного притяжения. В работе ⁶² показано, что в большинстве случаев с хорошей точностью можно записать

$$F_{\text{int}} = -\frac{LN\varphi}{2d} (u_0 + u_a s^2), \quad (4.3)$$

где u_0 и u_a — константы, характеризующие соответственно изотропную и

анизотропную часть сил притяжения, $s = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$ — параметр порядка. Выражение (4.3) соответствует приближению Майера — Заупе в теории низкомолекулярных жидких кристаллов; по порядку величины u_0 , $u_a \sim u (r_a/d)^3$, где u — характерная энергия межмолекулярного взаимодействия, а r_a — характерный радиус сил притяжения (см. ⁶²). Равенство (4.3) может быть также переписано в виде

$$F_{\text{int}} = - \frac{LN\Phi\Theta}{d} (1 + \kappa s^2), \quad (4.4)$$

где $\Theta = u_0/2$ — тэта-температура полимерного раствора (температура, при которой обращается в нуль осмотический второй вириальный коэффициент), а $\kappa = u_a/u_0$. Как правило, анизотропная часть сил притяжения существенно слабее изотропной ⁶⁶; в конкретных вычислениях работы ⁶² полагалось $\kappa = 0,1$ в качестве разумной оценки (оказалось, что свойства жидкокристаллического перехода лишь очень слабо зависят от κ , поэтому точное задание этой величины несущественно).

4.2. Фазовые диаграммы

Формулы (3.4) — (3.5), (4.2), (4.4) полностью определяют свободную энергию полимерного раствора произвольной концентрации при наличии сил притяжения между макромолекулами. Для раствора персистентных макромолекул вычисленные по этим формулам в работе ⁶² фазовые диаграммы для жидкокристаллического перехода в переменных Φ , Θ/T для нескольких значений параметра асимметрии l/d приведены на рис. 9. При больших l/d фазовая диаграмма имеет характерную форму, показанную на рис. 9, а. В области относительно высоких температур мы имеем узкий коридор фазового расслоения на изотропную и анизотропную фазы, лежащий в области разбавленного раствора. Напротив, при низких температурах область фазового расслоения очень широкая, причем сосуществуют изотропная практически полностью разбавленная и концентрированная сильно анизотропная фазы. Эти два режима разделены интервалом между температурой тройной точки T_t и критической температурой T_c ($T_c > T > T_t$), в котором есть две области фазового расслоения: между изотропной и анизотропной фазами и между двумя анизотропными фазами с разной степенью анизотропии. Температуры T_t и T_c существенно превышают Θ -температуру.

С убыванием отношения l/d интервал между T_c и T_t становится уже и пропадает при $(l/d)_d = 125$. При $l/d < 125$ на фазовой диаграмме нет критической и тройной точек (см. рис. 9, б), и можно говорить лишь о температуре кроссовера T_{cr} между узким высокотемпературным коридором фазового расслоения и очень широкой низкотемпературной областью расслоения. Температура T_{cr} убывает с убыванием l/d ; при $(l/d)_{c2} \approx 50$, когда эта температура становится ниже Θ -точки, ситуация качественно меняется еще раз: теперь мы имеем тройную и критическую точки, отвечающие дополнительному фазовому переходу между двумя изотропными фазами (см. рис. 9, в). Концентрация одной из этих фаз предельно низка, поэтому левая граница области расслоения на рис. 9, в сливается с осью ординат.

Фазовые диаграммы раствора свободно-сочлененных цепей (или жестких стержней) претерпевают при уменьшении отношения l/d последовательность изменений, аналогичную той, что показана на рис. 9. Для раствора свободно-сочлененных цепей $(l/d)_{c1} = 20$, $(l/d)_{c2} = 6,8$; для раствора жестких стержней соответствующие значения равны $(L/d)_{c1} = 15$, $(L/d)_{c2} = 3,5$.

Зависимость параметра порядка s нематического раствора персистентных макромолекул в точке перехода от приведенной температуры T/Θ показана на рис. 10 для $l/d = 100$. Видно, что силы притяжения (температурные эффекты) очень существенно влияют на величину s при $T/\Theta \lesssim 2$.

Для экспериментальной проверки фазовых диаграмм, изображенных на рис. 9, необходимо использовать жесткоцепной полимер, который образует нематическую фазу в растворе в достаточно широком температурном интервале. Этому условию лучше всего удовлетворяет поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ), который, как известно, обладает персистентным механизмом гибкости. Экспериментальная фазовая диаграмма раствора ПБГ (молекулярная масса $M = 310000$) в диметилформамиде, полученная в работах^{67,68}, изображена на рис. 11 (кривая 1). Видно, что эта фазовая диаграмма качественно похожа на ту,

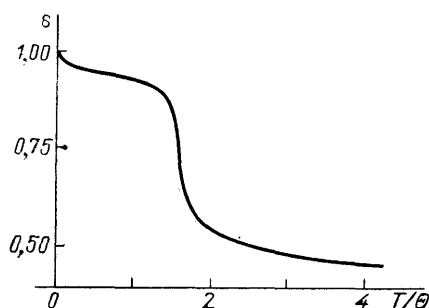


Рис. 10. Зависимость параметра порядка s_0 нематического раствора персистентных макромолекул ($l/d=100$) от приведенной температуры T/Θ

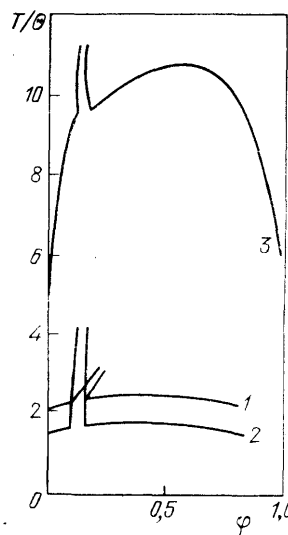


Рис. 11. Фазовая диаграмма раствора ПБГ в диметилформамиде ($M = 310\,000$).

1 — эксперимент^{67, 68}, 2 — теория работы⁶², 3 — теория работы¹⁸

которая изображена на рис. 9, а (при больших параметрах асимметрии)*); в частности, факт равновесного сосуществования двух анизотропных фаз был тщательно проверен и доказан в работе⁶⁹.

Для количественного сравнения изображенных на рис. 11 данных с теорией необходимо прежде всего определить Θ -температуру для рассматриваемого раствора. К сожалению, систематические измерения осмотического второго вириального коэффициента для этой системы проведены не были. На основе тех немногочисленных данных, которые содержатся в работе⁵⁸, можно сделать лишь грубую оценку $\Theta \approx 110$ К. При молекулярной массе $M = 310000$ макромолекулы ПБГ имеют параметры $L/d = 130$, $L/l = 1,0$, поэтому, как показано в предыдущем разделе, их можно с хорошей точностью считать полугибкими. Фазовая диаграмма для полугибких персистентных макромолекул при $l/d = 130$, построенная на основе теории работы⁶², изображена на рис. 11 (кривая 2). Аналогичная фазовая диаграмма для жестких стержней с асимметрией $L/d = 130$ по теории Флори¹⁸ представлена кривой 3 на этом же рисунке. Видно, что теория Флори значительно хуже согласуется с экспериментальными данными, чем теория работы⁶². Количественные различия кривых 1 и 2 связаны, по-видимому, с ошибкой в определении Θ -температуры, а также с тем, что макромолекулы ПБГ вблизи тройной точки имеют сильную тенденцию к агрегации.

*) Отклонение высокотемпературного коридора от вертикали в сторону больших концентраций связано с тем, что в действительности эффективный сегмент l не является постоянной величиной, а зависит от температуры приблизительно по закону $l \propto T^{-1/2}$. Поэтому отношение d/l (определяющее порядок объемной концентрации при переходе) возрастает при увеличении температуры. Теоретических же фазовые диаграммы построены для неизменной величины l .

4.3. Упорядочение растворов полиэлектролитов

Многие жесткоцепные полимеры, в том числе большинство полимеров биологического происхождения (ДНК, α -спиральные белки), в растворе приобретают заряд. Влияние кулоновского взаимодействия звеньев полимера на ЖК-переход впервые было рассмотрено в работах ^{70,71} для случая бесконечно тонких стержней, однако использованный в этих работах метод не вполне корректен. Последовательное обобщение теории Онсагера на случай солевого раствора заряженных жестких стержней проведено в работах ⁷² и ⁷³ (см. также обзор ³³). Ниже рассмотрены основные идеи и результаты этих работ.

Потенциал электростатического взаимодействия двух цилиндрических стержней (длины L и диаметра d), заряженных с линейной плотностью σ , в приближении Дебая — Хюккеля ⁴⁸ имеет вид

$$U_{el} = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \int \frac{\exp(-r(\lambda_1, \lambda_2)/r_D)}{r(\lambda_1, \lambda_2)} d\lambda_1 d\lambda_2, \quad (4.5)$$

где $r(\lambda_1, \lambda_2)$ — расстояние между точками с координатами λ_1 и λ_2 (рис. 12), ε — диэлектрическая проницаемость растворителя,

$$r_D = \left(\frac{4\pi e^2}{\varepsilon T} \sum_a z_a^2 n_a \right)^{-1/2} \quad (4.6)$$

— радиус Дебая. В формуле (4.6) n_a и $z_a e$ — соответственно средняя концентрация и заряд иона сорта a (включая контрионы). Приближение (4.5) справедливо, если $r_D \gg d$ и если электростатический потенциал Φ_{el} во всей доступной для ионов области удовлетворяет условию

$$\left| \frac{e\Phi_{el}}{T} \right| \ll 1,$$

которое можно в случае $L \gg r_D$ записать в виде (логарифмические факторы опускаем)

$$\frac{\sigma e}{\varepsilon T} \ll 1, \quad \frac{\sigma e r_D^2 L c}{\varepsilon T} \ll 1, \quad (4.7)$$

где c — концентрация стержней.

Второй вириальный коэффициент взаимодействия двух стержней, оси которых (\mathbf{n}_1 и \mathbf{n}_2) образуют угол γ , равен

$$B(\gamma) = \int \left[1 - \exp \left(-\frac{U(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2)}{T} \right) \right] d^3 r, \quad (4.8)$$

где

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2) = U_{st} + U_{el} \quad (4.9)$$

— потенциал взаимодействия стержней, равный сумме стерического и электростатического вкладов; \mathbf{r} — радиус-вектор, соединяющий центры стержней. По аналогии с (4.9) коэффициент $B(\gamma)$ удобно представить в виде

$$B(\gamma) = B_{st}(\gamma) + B_{el}(\gamma).$$

Стерическое слагаемое B_{st} определяется формулой (2.2):

$$B_{st}(\gamma) = 2L^2 d \sin \gamma = 2L^3 p \sin \gamma, \quad (4.10)$$

где $p \equiv d/L$. Вклад электростатического взаимодействия, B_{el} , зависит от величины безразмерных параметров

$$w = \frac{\sigma^2 r_D}{\varepsilon T}, \quad q = \frac{r_D}{L}.$$

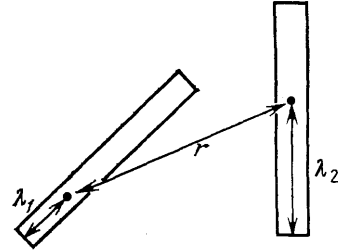


Рис. 12. Два взаимодействующих стержня.

Расстояние между точками с координатами λ_1 и λ_2 равно r

Для вычисления свободной энергии системы можно использовать второе вириальное приближение (условие применимости этого приближения в области нематического перехода заведомо выполняется, если $L \gg r_D$). Подставив (4.8) в выражение (2.1) и проделав обычную операцию минимизации, можно найти все равновесные характеристики нематического упорядочения в системе. Рассмотрим результаты, полученные в ⁷² для наиболее интересного случая $1 \gg q \gg p$. Важнейшие качественно различные ситуации показаны на диаграмме (рис. 13) в переменных q, w .

При $w \ll p/q$ (область I на рис. 13) электростатическое взаимодействие не существенно: $B(\gamma) \approx B_{st}(\gamma)$, поэтому нематическое упорядочение происходит так, как описано в разделе 2.1 (см. формулы (2.4)–(2.5)):

$$q_1 = 3.3p, \quad \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 = 0.3, \quad s_0 = 0.8. \quad (4.11)$$

При $p^{1/2} \gg w \gg p/q$ (область II на рис. 13) электростатическое взаимодействие дает заметный по величине, но эффективно изотропный вклад во

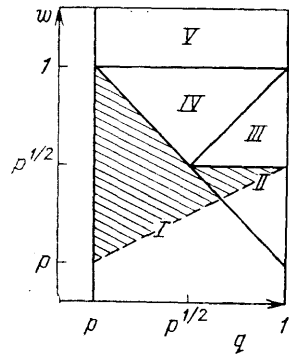


Рис. 13. Диаграмма состояний раствора заряженных жестких стержней в переменных $q = r_D/L$, $w = \sigma^2 r_D / \epsilon T$ (в двойном логарифмическом масштабе).

I — $w \ll p/q$, II — $p^{1/2} \gg w \gg p/q$, III — $q \gg w \gg p^{1/2}$; IV — $1 \gg w \gg p/q$, $w \gg q$; V — $w \gg 1$. В заштрихованной области может происходить второй ориентационный фазовый переход

второй вириальный коэффициент *): $B(\gamma) = B_{st}(\gamma) + wqL^3$. В итоге область фазового расслоения существенно сужается, а параметр порядка в точке перехода, s_0 , уменьшается (изотропное слагаемое wqL^3 делает невыгодным большой скачок концентрации при переходе):

$$q_1 = 3.6p, \quad \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 \sim \frac{wq}{p} \ll 1, \quad s_0 = 0.53. \quad (4.12)$$

В области III **) ($q \gg w \gg p^{1/2}$) анизотропная часть электростатического взаимодействия эффективно доминирует над вкладом, обусловленным стерическими силами:

$$B(\gamma) \approx B_{el}(\gamma) \approx wqL^3 \left[1 - \frac{w}{\sin(\gamma + q)} \right].$$

С другой стороны, в этой области изотропное электростатическое слагаемое все еще является преобладающим, поэтому скачок концентрации при переходе остается малым:

$$q_1 \sim \frac{p^2}{w^2} |\ln q|, \quad \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 \sim \frac{w}{q} \ll 1, \quad s_0 = 1 - \text{const} \cdot q^2. \quad (4.13)$$

Отметим, что параметр порядка в нематической фазе s_0 в рассматриваемом режиме очень высок (и не зависит от w , т. е. от заряженности стержней). Высокое значение s_0 объясняется специфической «гиперболической» зависимостью B_{el} от угла γ .

*) Здесь и ниже численные коэффициенты, стоящие перед w , опущены.

**) Эта область не была выделена в работе ⁷².

При $1 \gg w \gg p/q$, $w \gg q$ (область IV) электростатическое взаимодействие становится существенно анизотропным:

$$B(\gamma) \approx B_{el}(\gamma) \approx wqL^3 \left[1 - \frac{w}{\sin(\gamma+w)} \right], \quad \gamma \gg w, \\ \approx qL^3 \sin \gamma \cdot \ln \frac{w}{\gamma}, \quad q \ln \frac{w}{q} \lesssim \gamma \lesssim w,$$

что приводит к существенному расширению области фазового расслоения. Характеристики нематического перехода в этом режиме таковы:

$$\varphi_1 \sim \frac{p^2}{wq} |\ln w|, \quad s_0 = 1 - \text{const} \cdot w^2; \\ \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 \sim \min \left[\frac{(w/q)^{1/2}}{\ln(w/q)}, \quad |\ln w| \right] \gg 1. \quad (4.14)$$

В области V ($w \gg 1$), соответствующей наиболее сильно заряженным стержням, влияние электростатического взаимодействия сводится, в основном к перенормировке эффективного диаметра стержней:

$$B(\gamma) \approx B_{el}(\gamma) = qL^3 \sin \gamma \cdot \ln \frac{w}{\gamma}. \quad (4.15)$$

С логарифмической точностью выражение (4.15) совпадает с (4.10), с перенормированным значением $\tilde{d} = r_D \ln w$, поэтому в рассматриваемой области

$$\varphi_1 = \frac{3,3p^2}{q \ln w}, \quad \frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 = 0,3, \quad s_0 = 0,8. \quad (4.16)$$

В областях $(pq)^{1/2} \ll w \ll p/q$, $(pq)^{1/2} \ll w \ll p^{1/2}$ (на рис. 13 эти области заштрихованы) при повышении концентрации раствора происходит второй ориентационный переход между двумя анизотропными фазами.

В работе ⁷³ (см. также ³³) был рассмотрен фактически только случай сильно заряженных стержней (режим V). В этих работах показано, что кулоновское взаимодействие приводит не только к перенормировке диаметра стержней, но и к некоторому дополнительному слабому (в рассматриваемом режиме) эффекту, который авторы называли «закручивающим эффектом». Влияние этого эффекта характеризуется малым параметром h , равным с логарифмической точностью $h = 1/\ln w$. Результаты детального численного анализа зависимости характеристик нематического перехода от параметра h ⁷³ можно представить в виде

$$\frac{\varphi_a}{\varphi_1} - 1 = 0,27 - 0,045h + 0,5h^2, \quad s_0 = 0,79 + 0,13h + 0,6h^2, \quad h \lesssim 0,3. \quad (4.17)$$

При $h = 0$ формулы (4.17) совпадают с соответствующими формулами (4.16) (с точностью до ошибок округления). С уменьшением заряженности стержней (уменьшением параметра w) параметр h возрастает, вызывая увеличение параметра порядка s_0 и относительного скачка концентрации при переходе. Эти тенденции полностью соответствуют тому, что должно происходить при переходе от режима V к режиму IV. Таким образом, результаты работ ⁷² и ⁷³ согласуются между собой.

Оценки характерных параметров систем показывают, что такие сильно заряженные полимеры, как ДНК, обычно описываются режимами III — V. В то же время степень заряженности α -спиральных полипептидов может варьироваться в очень широких пределах, так что возможна реализация любого из рассмотренных режимов. Богатство качественно новых типов ЖК-упорядочения в растворах жесткоцепных полиэлектролитов делает их экспериментальное изучение весьма интересным.

5. ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ

Теоретическое предсказание термодинамических свойств таких плотных систем, как полимерные расплавы, сопряжено со значительными трудностями. Кроме прочего, играет роль тот факт, что в нематическом состоянии в расплаве могут находиться только не слишком жесткие полимеры (для полимеров с высокой жесткостью цепи температура деструкции оказывается ниже температуры плавления), поэтому большой параметр l/d не может быть использован в полной мере. Эти трудности породили значительное разнообразие теоретических подходов к проблеме, причем невозможно выделить какой-либо один, с помощью которого были бы получены все основные результаты.

В рассмотренных ниже исследованиях используются в основном три подхода¹⁸, инициированных работами Онсагера⁷, Майера — Заупе¹ и Флори¹⁸.

5.1. Расплавы линейных гомополимеров

Полученные выше формулы для различных вкладов в свободную энергию (3.4) — (3.5), (4.2), (4.4) можно использовать и для анализа нематического упорядочения в термотропных системах — расплавах жесткоцепных макромолекул с различной гибкостью (если под ϕ понимать степень упаковки полимера в расплаве по отношению к максимально плотной упаковке). Это было сделано в недавней работе⁶³; в данном разделе мы кратко изложим не-

которые из результатов этой работы и сравним их с выводами других работ по теории полимерных нематиков на основе жесткоцепных макромолекул^{19,74–81}.

Отметим прежде всего, что в термотропных системах в качестве внешнего параметра мы должны использовать не концентрацию полимера c или объемную долю ϕ (как в растворах), а давление P . Роль внешнего давления была подробно рассмотрена в работе⁶³, где было показано, что: а) с точки зрения термодинамики жидкокристаллического упорядочения нормальное атмосферное давление, как правило, может рассматриваться как пренебрежимо малая величина; б) при достаточно высоких внешних давлениях $P \gtrsim 10^3$ атм следует ожидать существенного увеличения области стабильности нематической фазы; в)

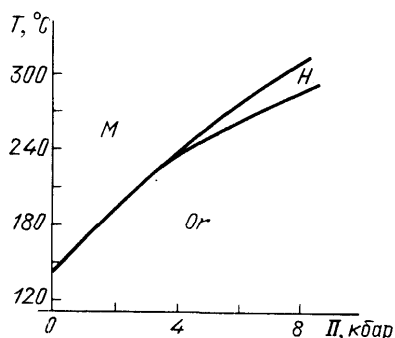


Рис. 14. Фазовая диаграмма полиэтилена в переменных давлении P , температуре T ⁸².

M — расплав, H — гексагональная фаза, Or — орторомбическая кристаллическая фаза

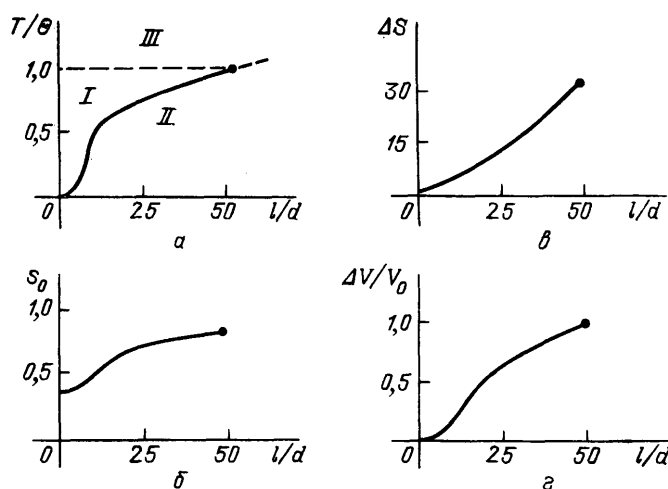
при $P \rightarrow \infty$ в расплавах любых сколько-нибудь анизодиаметричных частиц с жестким стерическим ядром взаимодействия (в частности — в полимерных расплавах) должна наблюдаться жидкокристаллическая фаза.

Сказанное можно проиллюстрировать на примере такого гибкоцепного полимера, как полиэтилен. Фазовая диаграмма полиэтилена в переменных давлении P — температуре T ⁸² показана на рис. 14. При высоких температурах полиэтилен находится в состоянии расплава (M) с симметрией обычной изотропной жидкости; при низких температурах термодинамически стабильно кристаллическое состояние с орторомбической структурой (Or). При атмосферном давлении с понижением температуры происходит переход первого рода непосредственно из M - в Or -фазу. Если же внешнее давление достаточно высоко ($P > 4 \cdot 10^3$ атм), то появляется промежуточное состояние жидкокристаллического типа — так называемая гексагональная фаза (H). Это состояние характеризуется дальним ориентационным порядком и отсутствием строгого порядка в укладке полимерных цепей (конформационной неу-

порядоченностью). Как видно из рис. 14, область стабильности жидкокристаллической фазы Н существенно расширяется, а температура перехода М — Н возрастает при увеличении давления.

На рис. 15, а приведена вычисленная в работе⁶³ фазовая диаграмма для расплава длинных персистентных цепей в переменных T/Θ , l/d при $\kappa = 0,1$ в предположении минимального (или атмосферного) внешнего давления. Аналогичные диаграммы получаются для расплавов жестких стержней, а также полугибких макромолекул с другими механизмами гибкости. Видно, что в рамках данной теории могут быть описаны три фазы — изотропный и нематический расплавы, а также газообразная фаза (при высоких температу-

Рис. 15. а — Фазовая диаграмма расплава длинных персистентных цепей (I — изотропный расплав, II — нематический расплав, III — высокотемпературная газообразная фаза). б — з — Зависимости параметра порядка в точке нематического упорядочения (б), энтропии перехода в расчете на эффективный сегмент (в), относительного изменения объема при переходе (г) от параметра l/d в расплаве длинных персистентных цепей



рах). Разумеется, физический смысл прежде всего имеет кривая, описывающая сосуществование изотропного и нематического расплава. Видно, что нематическое упорядочение может происходить, только если параметр асимметрии l/d меньше, чем критическое значение $(l/d)_c \approx 50$. При $l/d > (l/d)_c$ расплав в равновесном состоянии всегда (при любых температурах) является нематиком. Этот результат становится вполне понятным, если учесть, что полимерный расплав является плотной системой, и потому, если жесткость цепи достаточно велика, жидкокристаллическое упорядочение в нем должно происходить как следствие одной только анизотропии стерических взаимодействий. Критическое значение $(l/d)_c$ зависит от механизма гибкости цепи. Так, например, для свободно сочлененной гибкости оказалось⁶³, что $(l/d)_c \approx 7$, для расплава жестких стержней $(L/d)_c \approx 3,5$. Последний результат можно сравнить с предсказанием, которое было получено на основе решеточного подхода в работе Флори и Ронка¹⁹ о том, что при $L/d > 6,4$ в расплаве жестких стержней (даже в атермическом, без учета анизотропии сил притяжения) должна возникнуть нематическая фаза.

На рис. 15 изображены также другие характеристики нематического упорядочения в расплаве персистентных цепей (в зависимости от параметра асимметрии l/d): параметр порядка в точке перехода s_0 (рис. 15, б), энтропия перехода в расчете на эффективный сегмент ΔS (рис. 15, в), относительное изменение объема при переходе $\Delta V/V_1$ (рис. 15, г). Для расплавов жестких стержней и свободно сочлененных цепей все эти характеристики принимают большие значения, однако достаточно уже малой компоненты гибкости персистентного характера, чтобы величины s_0 , ΔS , $\Delta V/V_1$ стали близки к тем, которые характерны для персистентных цепей (см.⁶³).

Разумеется, результаты, показанные на рис. 15, применимы лишь при физически разумных значениях параметра асимметрии l/d : как минимум, должно быть $l/d \geq 1$. Тем не менее кривые на рис. 15 продолжены вплоть до

$l/d = 0$. Формальный предел $l/d \rightarrow 0$ в рамках модели отвечает ситуации, когда стерические взаимодействия (слагаемое $F_{\text{стер}}$) несущественны и жидкокристаллическое упорядочение происходит только за счет анизотропии сил притяжения (теория типа Майера — Заупе). В этом пределе жидкокристаллическое упорядочение рассматривалось также в работах^{74,75}, результаты которых близки к полученным в статье⁶³ (при $l/d = 0$). Из рис. 15 видно, однако, что эти результаты являются сколько-нибудь точными лишь при небольших значениях l/d , в наиболее интересной области $l/d \gg 1$ стерические взаимодействия всегда доминируют и анизотропия сил притяжения является вторичным фактором.

Отметим некоторые дополнительные выводы работ^{74,75}, которые по своей сути не должны качественно зависеть от того, учитываются ли стерические силы или нет. Найдено, что параметр порядка в точке перехода, s_0 , зависит от длины персистентных макромолекул, L , следующим образом. При $L \ll l$ параметр порядка $s_0 = 0,43$ (результат Майера — Заупе¹⁴); при увеличении L величина s_0 уменьшается, достигая минимума $s_0 = 0,34$ при $L \lesssim l$; затем s_0 слегка возрастает до значения $s_0 = 0,36$, характерного для очень длинных макромолекул (ср. эту зависимость $s_0(L)$ с аналогичной зависимостью для полимерного раствора, показанной на рис. 5, а).

В работах^{74,75} исследованы также конформации макромолекул. В нематической фазе макромолекулы вытягиваются вдоль оси упорядочения (оси z). Степень вытяжки можно характеризовать параметром

$$y = \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R_x^2 \rangle}, \quad (5.1)$$

где R_x , R_z — проекции вектора, соединяющего концы полимерной цепи. Величина этого параметра (в точке перехода) зависит от длины макромолекул: $y_0 = 3,25$ при $L \ll l$; при увеличении L величина y_0 сначала слегка уменьшается до значения $y_0 = 2,77$, а затем существенно возрастает, достигая $y_0 = 14,4$ в пределе очень длинных персистентных цепей ($L \gg l$). При уменьшении температуры нематического расплава происходит (в случае $L \gg l$) дальнейшее «разворачивание» полимерных цепей: величина y экспоненциально быстро растет (ср. с аналогичным выводом для растворов при увеличении их концентрации).

В работах⁷⁶ и⁷⁷ (см. также⁷⁸) рассмотрена, по существу, такая же задача (причем тем же методом), что и в⁷⁴ и⁷⁵, и получены сходные результаты. В работе⁷⁹ ошибочно найдено, что нематическое упорядочение в расплаве длинных персистентных макромолекул является фазовым переходом второго рода (ошибка сделана при получении разложения типа Ландау — де Жена).

Нематическое упорядочение в расплаве полугибких персистентных макромолекул было рассмотрено также в работах^{80,81} с использованием решеточного подхода Флори¹⁹.

5.2. Расплавы сополимеров с мезогенными группами в основной цепи

Как было отмечено в разделе 1, важный класс макромолекул, способных к ЖК-упорядочению, составляют сополимеры, содержащие жесткие и гибкие фрагменты. Жесткие (мезогенные) фрагменты (длиной L и диаметром d) могут включаться либо в линейную цепь (рис. 16, а), либо в боковые ответвления (рис. 16, б).

Рассмотрим расплавы линейных сополимеров (рис. 16, а). Условия существования нематической фазы в таких расплавах были впервые проанализированы с помощью решеточного метода Флори в работах⁴⁴ и⁸³. В этих работах использовалось предположение о том, что гибкая компонента цепи

не упорядочивается в нематическом расплаве. Как было показано в работе ⁸⁴ (см. также ⁸⁵⁻⁸⁷), это предположение является некорректным. В работах ⁸⁴⁻⁸⁷ исследовалось нематическое упорядочение с учетом ожестчения гибких фрагментов цепи с использованием обобщения решеточного метода.

На рис. 17 показана вычисленная в ⁸⁵ фазовая диаграмма атермического расплава в переменных L/d , α (α — объемная доля гибкой компоненты) для

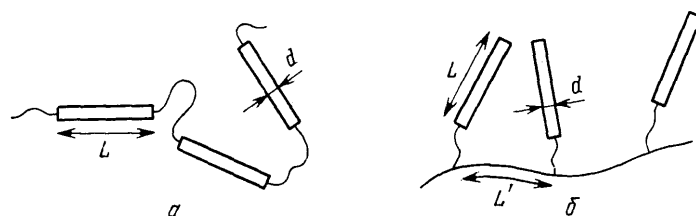
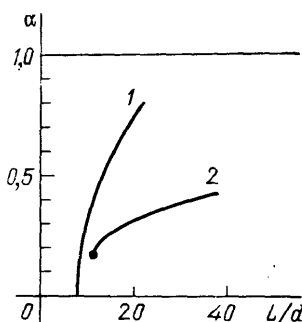


Рис. 16. Линейные (а) и гребнеобразные (б) сополимеры, содержащие жесткие и гибкие фрагменты цепи

случая максимальной гибкости гибкой компоненты, $l/d = 1,5$ (l — длина эффективного сегмента гибких участков). Область слева от кривой 1 соответствует изотропному, а справа — нематическому расплаву. Помимо кривой 1, соответствующей переходу изотропная фаза — нематик, на фазовой диаграмме выделена кривая 2, отвечающая переходу между двумя нематическими фазами.

Рис. 17. Фазовая диаграмма атермического расплава линейных сополимеров при $l/d = 1,5$.

L/d — параметр анизодиаметрии жесткого фрагмента, α — объемная доля гибкой компоненты. Кривая 1 соответствует переходу из изотропной в нематическую фазу, 2 — переходу между двумя анизотропными фазами.



ческими фазами — слабоанизотропной (стабильной при меньших параметрах анизодиаметрии мезогенных участков, L/d) и сильноанизотропной (стабильной при больших L/d). Кривая перехода 2 заканчивается в критической точке с координатами $(L/d)_c = 10$, $\alpha_c = 0,2$.

Физический смысл второго перехода, как показано в работе ⁸⁵, состоит в том, что наличие гибкой компоненты цепи в сополимерах, изображенных на рис. 16, а, может порождать две противоположные тенденции. При малых α гибкие фрагменты настолько сильно ориентируются при жидкокристаллическом переходе, что в анизотропной фазе они играют роль не «пластификатора», а «ожестчителя», эффективно увеличивая степень асимметрии макромолекулы. Напротив, при больших α гибкая компонента цепи лишь слабо упорядочивается при жидкокристаллическом переходе и играет в анизотропной фазе более естественную роль «пластификатора» (или «разбавителя»). Первая тенденция способствует образованию сильноанизотропной фазы, вторая — делает более выгодной слабоанизотропную фазу, наличие же обеих тенденций приводит к возможности осуществления дополнительного перехода между двумя фазами.

С уменьшением гибкости гибких фрагментов цепи (т. е. с увеличением отношения l/d) область стабильности слабоанизотропной фазы сужается и сдвигается в сторону больших α .

Упорядочение гибких фрагментов цепи в нематических термотропных жидких кристаллах на основе макромолекул, изображенных на рис. 16, *a*, может быть значительным (особенно в сильноанизотропной фазе). Этот вывод, следующий из теоретического ⁸⁸ рассмотрения, подтверждается также рядом экспериментальных данных ⁸⁸.

5.3. Расплавы гребнеобразных полимеров

Нематическое упорядочение в расплавах гребнеобразных полимеров с жесткими фрагментами в боковых цепях (см. рис. 16, *b*) было проанализировано в работах ⁸⁹⁻⁹¹. В работе ⁹¹ использовался метод среднего поля типа Майера — Заупе, причем учитывалось взаимодействие только мезогенных фрагментов. Как показано в этой работе, ориентационные свойства системы

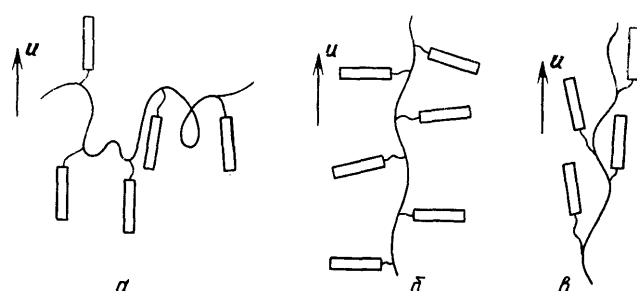


Рис. 18. Возможные типы нематического упорядочения для гребнеобразных полимеров.

a — Одноосное упорядочение жестких фрагментов (фаза N_+).
б — Упорядочение жестких фрагментов в легкой плоскости (фаза N_-).
в — Сильно упорядоченное состояние

существенно зависят от длины фрагмента основной цепи, L' , между соседними ответвлениями (длина спейсера, соединяющего мезогенную группу с основной цепью, предполагается очень малой). При $L' \gg l$ (l — эффективный сегмент основной цепи) ЖК-упорядочение происходит так же, как в соответствующей низкомолекулярной системе, и, в частности, параметр порядка в точке перехода равен $s_0 = 0,43$. При увеличении густоты боковых ответвлений (т. е. при увеличении l/L') параметр порядка в точке перехода (характеризующий ориентацию мезогенных групп), монотонно уменьшается. В скобках отметим, что для полимеров с мезогенными группами в основной цепи параметр порядка s_0 либо возрастает, либо очень незначительно уменьшается при уменьшении длины гибких фрагментов L' . Таким образом, параметр порядка для гребнеобразных полимеров оказывается всегда ниже, чем для их линейных аналогов. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными ^{6,92,93}, а также с теоретическими результатами, полученными с помощью решеточного метода Флори ^{89,90}.

Типичная конформация гребнеобразной макромолекулы в нематической фазе (при не слишком большой густоте ответвлений) показана на рис. 18, *a*: мезогенные группы ориентированы преимущественно вдоль директора и (вдоль «легкой оси»), тогда как основные цепи лежат в основном в «легкой плоскости», перпендикулярной оси анизотропии. Таким образом, основные цепи образуют не вытянутый вдоль оси анизотропии (как в случае линейных гомополимеров), а сплюснутый клубок: параметр $y = \langle R_z^2 \rangle / \langle R_x^2 \rangle$ (см. формулу (5.1)) должен быть меньше единицы. Экспериментальные данные по нейтронному рассеянию ⁹⁴ подтверждают этот вывод: для нематического расплава полиметакрилата $y = 0,82$.

При достаточно большой густоте боковых ответвлений, $l/L' > (l/L')_c$, параметр порядка s_0 в точке перехода изотропный расплав — нематик становится отрицательным. В этом случае основные цепи ориентируются вдоль директора, а мезогенные группы, наоборот, располагаются преимущественно в «легкой плоскости» (рис. 18, *б*). Фазовая диаграмма системы в переменных l/L' , T , полученная в работе ⁹¹, схематически показана на рис. 19 (I — изотропная фаза; фаза N_+ соответствует рис. 18, *a*, N_- — рис. 18, *б*; N_2 — двусная фаза, промежуточная между N_+ и N_-). Возникновение фазы N_-

обусловлено тем, что в густых гребнеобразных макромолекулах ориентации соседних мезогенных групп сильно скоррелированы между собой (вследствие условия локальной ортогональности основной цепи и мезогенной группы). Критическое значение густоты, найденное в⁹¹ для персистентной цепи, равно

$$\left(\frac{l}{L'}\right)_c = 18. \quad (5.2)$$

Фаза типа N_- была получена также в работах^{89,90}, однако причина упорядочения мезогенных групп в «легкой плоскости» здесь совершенно иная и связана со стерическим ориентационным взаимодействием основных цепей (которое в⁹¹ полностью игнорировалось). Очевидно, что в реальной ситуации действуют обе рассмотренные причины, причем учет их совместного действия приведет к заметному понижению критического значения густоты ответвлений по сравнению с результатом (5.2). Это дает основания надеяться, что фаза типа N_- будет обнаружена экспериментально.

Возвращаясь к конформационным свойствам нематических расплавов, отметим в заключение, что в глубине фазы N_+ (т. е. вдали от линии перехода $I \rightarrow N_+$) состояние основных цепей может измениться. Ориентирующее действие мезогенных групп здесь может стать настолько сильным, что основные цепи выйдут из «легкой плоскости» и сориентируются преимущественно вдоль «легкой» оси анизотропии (рис. 18, в)⁹⁰.

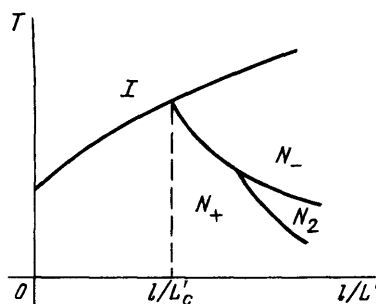


Рис. 19. Фазовая диаграмма расплава гребнеобразных макромолекул в переменных l/L' (эффективная густота боковых ответвлений) — температура⁹¹.

I — изотропная фаза, N_+ — фаза типа «легкая ось», N_- — фаза типа «легкая плоскость», N_2 — двуосная фаза

6. «НЕМАТИЧЕСКОЕ» УПОРЯДОЧЕНИЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНЕГО ОРИЕНТИРУЮЩЕГО ПОЛЯ

Исследование поведения полимерных систем, способных к жидкокристаллическому упорядочению, во внешнем ориентирующем поле представляет как фундаментальный, так и большой практический интерес, поскольку внешнее поле может служить для увеличения степени ориентационного порядка, что в ряде случаев ведет к существенному улучшению физико-механических свойств материалов, получаемых на основе данной полимерной системы.

В работах^{95–97} влияние внешнего ориентирующего поля на растворы жесткоцепных макромолекул было проанализировано в рамках метода Онсагера. Если $TU(\mathbf{n})$ — потенциальная энергия, которую приобретает во внешнем поле прямолинейный участок полугибкой макромолекулы, длина которой равна длине эффективного сегмента с ориентацией \mathbf{n} (в случае раствора жестких стержней — стержень с соответствующей ориентацией), то к свободной энергии раствора таких макромолекул, которая определяется соотношениями (3.3) — (3.5), следует добавить слагаемое

$$F_{\text{ext}} = NT \frac{L}{l} \int U(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (6.1)$$

(в случае раствора жестких стержней множитель L/l перед интегралом следует опустить) и затем произвести минимизацию свободной энергии обычным образом.

Выделим следующие основные типы ориентирующих полей: поле дипольного типа

$$U(\mathbf{n}) = -u \cos \theta \quad (6.2)$$

(θ — угол между вектором n и осью анизотропии) и поле квадрупольного типа

$$U(n) = -\frac{3}{2}u \cos^2 \theta. \quad (6.3)$$

Дипольным полем может быть, например, внешнее магнитное (электрическое) поле в случае, если звенья макромолекулы имеют постоянный магнитный (электрический) дипольный момент, направленный вдоль цепи. Если постоянный дипольный момент равен нулю, но звенья обладают анизотропией восприимчивости, то эти же поля могут играть роль квадрупольных. При

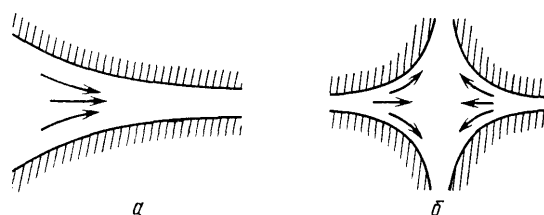


Рис. 20. Гидродинамические потоки, соответствующие ориентирующему (а) и «дезориентирующему» (б) квадрупольному полю

этом следует различать ориентирующее квадрупольное поле ($u > 0$), соответствующее положительной анизотропии восприимчивости (когда восприимчивость в направлении вдоль цепи больше, чем в поперечном направлении), и «дезориентирующее» поле ($u < 0$), соответствующее отрицательной анизотропии. Внешнее квадрупольное поле может быть также обусловлено безвих-

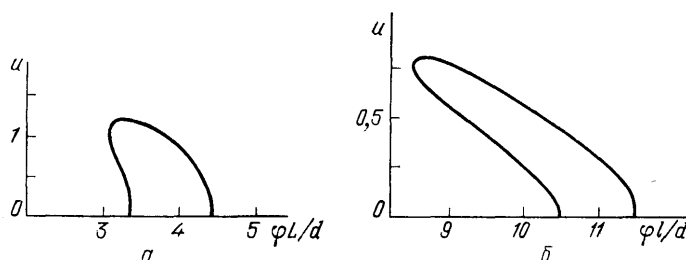


Рис. 21. Фазовые диаграммы (в переменных концентрация — поле) растворов жестких стержней (а) и длинных персистентных цепей (б) во внешнем поле дипольного типа

ревым гидродинамическим потоком типа «продольного сдвига»⁹⁸. На рис. 20 показаны потоки, соответствующие ориентирующему (а) и «дезориентирующему» (б) квадрупольному полю.

Ниже приведены некоторые результаты работ^{95–97}. На рис. 21 изображены фазовые диаграммы растворов жестких стержней (а) и длинных персистентных цепей (б) во внешнем поле дипольного типа.

Видно, что фазовые диаграммы для обоих случаев являются качественно схожими (за исключением того, что для раствора персистентных цепей область фазового расслоения сильно сдвинута в сторону больших концентраций). При наличии достаточно слабого внешнего поля при концентрировании раствора в системе по-прежнему происходит фазовый переход первого рода. Важно подчеркнуть, однако, что при $u \neq 0$ это есть переход между двумя анизотропными фазами с разной степенью анизотропии. С ростом u область фазового расслоения сужается и смещается в сторону меньших концентраций. Наконец, при некотором критическом значении внешнего ориентирующего поля взаимодействие между звеньями, ответственное за фазовый переход, эффективно подавляется (сегменты оказываются «достаточно» ориентированными уже в разбавленном растворе за счет внешнего поля и им нет нужды дополнительно перестраиваться путем фазового перехода при концентрировании раствора), и область фазового расслоения исчезает. Отметим также, что поскольку кривые на рис. 21 с ростом u сдвигаются

влево, в некоторой области концентраций возможно осуществление индуцированного полем фазового перехода, причем эта область концентраций гораздо шире для персистентных макромолекул, чем для жестких стержней.

Фазовые диаграммы полимерных растворов во внешнем поле квадрупольного типа изображены на рис. 22. Влияние ориентирующего поля этого типа (при $u > 0$) приводит в основном к тем же качественным эффектам, что и для только что рассмотренного случая дипольного поля. С другой стороны, действие «дезориентирующего» квадрупольного поля ($u < 0$) требует отдельного обсуждения.

В изотропной фазе слабое поле такого типа наводит анизотропию типа «легкая плоскость», причем распределение остается симметричным относительно направления поля. Действие же сколь угодно слабого квадруполь-

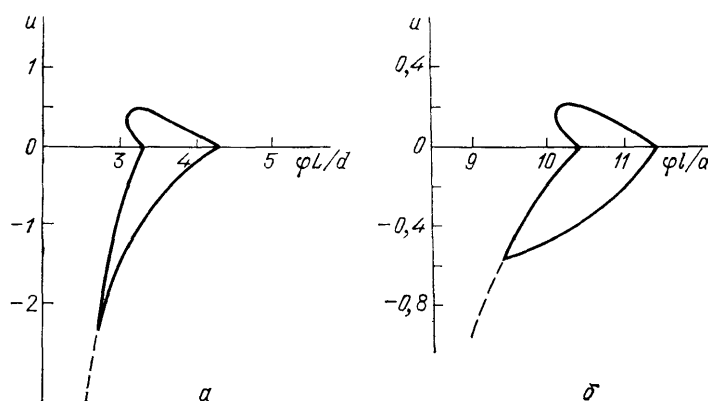


Рис. 22. Фазовые диаграммы растворов жестких стержней (а) и полугибких персистентных цепей (б) во внешнем поле квадрупольного типа.

Ориентирующему полю соответствует полуплоскость $u > 0$, «дезориентирующему» — $u < 0$

ного поля с $u < 0$ на анизотропную фазу приводит к неустойчивости состояния с симметричным распределением. В результате направление директора будет находиться в «легкой плоскости», т. е. будет перпендикулярным направлению поля. Таким образом, при $u < 0$ происходит переход между состояниями раствора с различной симметрией, поэтому это обязательно должен быть фазовый переход. В достаточно слабом поле это фазовый переход I рода, причем с ростом $|u|$ область фазового расслоения заметно сужается (см. рис. 22, нижняя полуплоскость).

В сильном «дезориентирующем» поле переход между низко- и высококонцентрированными состояниями раствора становится фазовым переходом II рода (пунктирная линия на рис. 22). При $u \rightarrow -\infty$ этот переход происходит при

$$\varphi^* = \frac{3\pi^2}{16} \frac{d}{L} \quad (6.4)$$

для раствора жестких стержней и при

$$\varphi^* = \frac{3\pi^2}{8} \frac{d}{l} \quad (6.5)$$

для раствора персистентных макромолекул. Линия фазовых переходов II рода смыкается с границами области расслоения в трикритической точке. Из рис. 22 видно, что область, в которой фазовый переход может быть индуцирован «дезориентирующим» полем квадрупольного типа, значительно шире соответствующей области для ориентирующего поля ($u > 0$). Особенно широка эта область для раствора персистентных макромолекул.

Как показано в работе⁹⁹ решеточным методом Флори, эффективное подавление перехода изотропная фаза — нематик во внешнем ориентирующем

поле и наличие на соответствующих кривых фазового равновесия критической точки характерно и для расплавов сополимеров с жесткими и гибкими фрагментами в основной цепи (см. рис. 16, а).

В работе ⁹⁹ проведено также точное рассмотрение (в рамках решеточной модели) проблемы упорядочения расплавов гибкоцепных полимеров при наложении на них внешнего поля типа (6.3) (например, при одноосном растяжении расплава). Основным вывод работы ⁹⁹ состоит в том, что достаточно сильное внешнее поле (растяжение) такого типа индуцирует в расплаве фазовый переход в сильно упорядоченное состояние с развернутыми цепями. Тем самым мы получаем обоснование некоторым предположениям теории ориентационной кристаллизации ¹⁰⁰.

7. МОДУЛИ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА

Согласно феноменологической теории ¹ искаженному состоянию нематика со слабо неоднородным полем директора $\mathbf{u}(r)$ соответствует дополнительная свободная энергия

$$F_d = \frac{1}{2} \int \{K_1 (\operatorname{div} \mathbf{u})^2 + K_2 (\mathbf{u} \operatorname{rot} \mathbf{u})^2 + K_3 [\mathbf{u} \operatorname{rot} \mathbf{u}]^2\} d^3r, \quad (7.1)$$

где K_1 — упругий модуль поперечного изгиба, K_2 — модуль кручения,

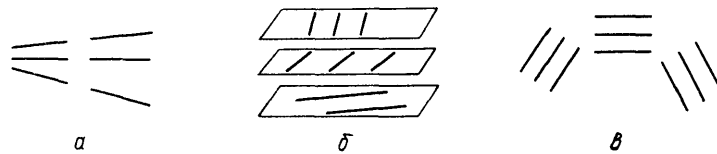


Рис. 23. Схематическое изображение деформаций поперечного изгиба (а), кручения (б) и продольного изгиба (в) для раствора жестких стержней

K_3 — модуль продольного изгиба (рис. 23). Соотношение этих модулей определяет текстуры и многие другие макроскопические свойства нематиков.

7.1. Раствор жестких стержней

Модули упругости атермического раствора длинных жестких стержней были вычислены в работах ^{101–104}. В этих работах использовался метод Онсагера (см. раздел 2.1), обобщенный на случай неоднородной системы. В этом случае свободную энергию стерического взаимодействия (последний член в правой части формулы (2.1)) следует записать в виде

$$F_{\text{ster}} = \frac{Tc^2}{2} \int f(\mathbf{n}, \mathbf{r}) f(\mathbf{n}', \mathbf{r}') B(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r} - \mathbf{r}') d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'} d^3r d^3r', \quad (7.2)$$

где $f(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ — плотность распределения стержней по ориентациям, зависящая от пространственного положения, \mathbf{r} , центра масс стержня; функция $B(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r} - \mathbf{r}')$ равна единице, если стержни (\mathbf{n}, \mathbf{r}) и $(\mathbf{n}', \mathbf{r}')$ перекрываются, и нулю — в противоположном случае. Обобщение остальных слагаемых свободной энергии тривиально. Окончательный результат таков ¹⁰³.

$$K_i = \frac{TcL^2}{24} \int L_i(\mathbf{n}) \frac{(\nabla_{\mathbf{n}} f_0(\mathbf{n}))^2}{f_0(\mathbf{n})} d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7.3)$$

где $f_0(\mathbf{n})$ — равновесная функция распределения в неискаженном состоянии,

$$L_1(\mathbf{n}) = \frac{3}{4}, \quad L_2(\mathbf{n}) = \frac{1}{4}, \quad L_3(\mathbf{n}) = \cos^2 \theta \quad (7.4)$$

(θ — угол между \mathbf{n} и директором \mathbf{u}). Таким образом, для раствора стержней всегда выполняется соотношение

$$K_2 = \frac{K_1}{3}. \quad (7.5)$$

Для высокоупорядоченного состояния (параметр порядка $s \rightarrow 1$) модули упругости раствора асимптотически равны:

$$K_1 = \frac{TL\varphi}{\pi d^2}, \quad K_2 = \frac{K_1}{3}, \quad K_3 = \frac{K_1}{1-s}. \quad (7.6)$$

Модуль продольного изгиба K_3 существенно больше остальных модулей. Это обусловлено тем, что стержни, ориентированные в высокоупорядоченном растворе именно в продольном направлении, не могут изгибаться.

Влияние электростатического взаимодействия стержней на модули упругости нематического раствора было исследовано в работе ¹⁰⁵ для случая сильно заряженных макромолекул (см. раздел 4.3). Оказалось, что электростатическое отталкивание приводит к небольшому уменьшению модулей K_1 и K_2 (соотношение (7.5) остается в силе). Относительное изменение упругих модулей приближенно пропорционально малому параметру $h \approx 1/\ln w$ (см. раздел 4.3). Изменения модуля продольного изгиба, K_3 , носят более сложный характер. При низких концентрациях раствора (вблизи концентраций ЖК-перехода) модуль K_3 слегка уменьшается с увеличением h . При более высоких концентрациях K_3 заметно увеличивается с ростом h .

7.2. Ч а с т и ч н о г и б к и е м а к р о м о л е к у л ы

Модули упругости расплава очень длинных персистентных макромолекул исследовались в работе ¹⁰⁶; раствора персистентных (и свободно сочлененных) цепей произвольной длины — в работе ¹⁰³ (см. также ¹⁰⁴). Ниже изложен теоретический метод и основные результаты, полученные для раствора персистентных цепей в ¹⁰³. Функцию распределения участков макромолекул по ориентациям, которая зависит как от пространственного положения участка, \mathbf{r} , так и от его положения вдоль цепи, λ ($0 < \lambda < L$), запишем в виде (ср. с формулой (3.22))

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \lambda) = \psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \lambda) \psi(-\mathbf{n}, \mathbf{r}, L - \lambda). \quad (7.7)$$

Вспомогательная функция ψ удовлетворяет уравнению (ср. с (3.24))

$$l \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \nabla_{\mathbf{n}}^2 \psi - U_{\text{ster}} \psi - l \mathbf{n} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{r}}, \quad (7.8)$$

где среднее молекулярное поле $U_{\text{ster}} = U_{\text{ster}}(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ определяется по аналогии с формулой (3.18). Для слабо искаженного состояния нематика функция ψ имеет вид

$$\psi(\mathbf{n}, \mathbf{r}, \lambda) = \psi_0(\mathbf{n}\mathbf{u}; \lambda) + \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} \sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{n}, \mathbf{u}, \lambda), \quad (7.9)$$

где $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r})$. Модули упругости могут быть выражены через ψ_0 и $\sigma_{\alpha\beta}$:

$$K_i = -2Tlc \int_0^L d\lambda \int d\Omega_{\mathbf{n}} n_i n_1 \sigma_{1i} \frac{\partial \psi_0(n_3; \lambda)}{\partial n_3} \quad (i=1, 2, 3), \quad (7.10)$$

где c — концентрация макромолекул, n_1, n_2, n_3 — декартовы компоненты вектора \mathbf{n} (ось 3 выбрана вдоль директора \mathbf{u}).

Упругие модули раствора длинных ($L \gg l$) персистентных макромолекул в случае невысокого ориентационного порядка равны

$$K_1 \approx K_3 = \frac{50}{14\pi} Tl\varphi \frac{s^2}{d^2}, \quad K_2 \approx \frac{K_1}{10}, \quad s \ll 1. \quad (7.11)$$

Наименьшее значение (как и для раствора жестких стержней) имеет модуль кручения K_2 .

В противоположном предельном случае ($s \rightarrow 1$) значения упругих модулей таковы¹⁰³:

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{(1-s) T l \varphi}{3 \pi d^2}, \quad K_3 = \frac{2 s T l \varphi}{\pi d^2}, \\ K_1 &\approx \frac{T}{4 d} \vartheta^{1/3} \exp(3,82 \vartheta^{1/2} - 7,1 \vartheta^{1/6}), \end{aligned} \quad (7.12)$$

где $\vartheta = \varphi l / d \gg 1$. По-прежнему модуль кручения K_2 — наименьший. Модуль продольного изгиба, K_3 , при $s \rightarrow 1$ стремится к постоянному значению, которое определяется просто изгибной жесткостью самих полимерных цепей. Отметим, что отношение K_3/K_2 для раствора персистентных макромолекул приблизительно в два раза выше, чем для раствора жестких стержней. Как следует из формулы (7.12), модуль поперечного изгиба K_1 экспоненциально быстро возрастает при увеличении концентрации раствора. Причина возрастания состоит в том, что для создания дивергенции поля директора поли-

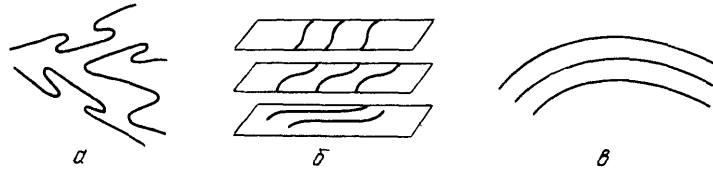


Рис. 24. Деформация поперечного изгиба (а), кручения (б) и продольного изгиба (в) в растворе длинных персистентных цепей

мерные цепи должны образовывать складки (рис. 24, а), появление которых в сильно упорядоченном нематическом растворе связано с большими энергетическими затратами.

При уменьшении длины персистентных макромолекул, L , модуль поперечного изгиба уменьшается по закону

$$(L) = K_1(\infty) \{1 - [1 - \exp(-z)] z^{-1}\}, \quad (7.13)$$

где $z = T c L^2 / 2 K_1(\infty)$. При $L \gg L_c = (K_1(\infty) / c T)^{1/2}$ модуль $K_1(L) \approx K_1(\infty)$. При $L \lesssim L_c$ зависимость $K_1(L)$ становится линейной:

$$K_1(L) = \frac{T L \varphi}{\pi d^2}, \quad z \ll 1. \quad (7.14)$$

Заметим, что соотношение (7.14) совпадает с соответствующей формулой (7.6) для раствора жестких стержней. Таким образом, переход от режима полугибких макромолекул к режиму жестких стержней для модуля K_1 происходит при $L \sim L_c = (K_1(\infty) / c T)^{1/2} \gg l$, т. е. в области очень длинных макромолекул. Причина этого становится понятной, если принять во внимание, что в сильно упорядоченном растворе персистентные макромолекулы сильно ожестчаются (см. раздел 3.4) и что длина L_c по порядку величины равна «ожестченному» эффективному сегменту. Что же касается модулей K_2 и K_3 , то они плавно переходят от асимптотики $L/l \gg 1$ к $L/l \ll 1$ в области $L \sim l$.

В последнее время появилось несколько первых экспериментальных работ, посвященных измерению модулей упругости полимерных нематиков^{107,108}. Их результаты согласуются с соотношениями (7.6), (7.11) — (7.13), однако для их исчерпывающей проверки имеющихся данных пока недостаточно.

8. УПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ В ОБЛАСТИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА

Рассеяние света (наряду с рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов) является важным источником информации как о свойствах низкомолекулярных жидких кристаллов¹, так и о конформациях макромолекул в полимерных системах⁹⁸. Особенно полезен этот метод при изучении перехода изотропный полимерный раствор — нематик⁹⁸. Рассеяние света в атермических растворах жесткоцепных полимеров было теоретически рассмотрено в работе¹⁰⁹ (см. также¹⁷). Ниже (в разделах 8.2, 8.3) коротко излагаются результаты этих работ. В разделе 8.1 рассмотрены некоторые необходимые для дальнейшего общие положения теории светорассеяния (см.¹¹⁰).

8.1. Связь интенсивности рассеяния света с обобщенной восприимчивостью

Пусть на систему падает электромагнитная волна

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{e} \exp(i\omega t - i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

поляризация которой задается единичным вектором \mathbf{e} . Дифференциальное сечение рассеяния в направлении \mathbf{k}' (\mathbf{k}' — волновой вектор рассеянной волны) с поляризацией \mathbf{e}' равно¹¹⁰

$$\sigma = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 e'_\alpha e'_\beta e_\alpha e_\beta \int \langle \chi_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) \chi_{\beta\beta'}(\mathbf{r}') \rangle_c \exp[-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d^3r d^3r', \quad (8.1)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ — волновой вектор рассеяния; $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ — тензор диэлектрической восприимчивости среды.

Рассмотрим теперь конкретно раствор жесткоцепных макромолекул, которые локально можно считать сплошными диэлектрическими цилиндрами. Пусть $\chi_{||}$ — диэлектрическая восприимчивость (диэлектрическая проницаемость единицы объема) этих цилиндров в направлении, параллельном их оси; χ_{\perp} — диэлектрическая проницаемость в перпендикулярном направлении; χ_s — диэлектрическая восприимчивость (изотропного) растворителя. Если средняя объемная концентрация полимера φ мала, то тензор восприимчивости раствора имеет вид (см.¹¹⁰, формула (9.7))

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \chi_s \delta_{\alpha\beta} + \int \left(A \delta_{\alpha\beta} + B \frac{3n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}}{2} \right) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad (8.2)$$

где $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{n})$ — локальная объемная концентрация в точке \mathbf{r} полимерных цепей, ориентированных в направлении \mathbf{n} ;

$$A = \frac{\chi_{||} + 2\zeta\chi_{\perp}}{3} - \chi_s, \quad B = \frac{2(\chi_{||} - \zeta\chi_{\perp})}{3}, \quad (8.3)$$

$$\zeta = \frac{2(1 + 4\pi\chi_s)}{2 + 4\pi(\chi_s + \chi_{\perp})}.$$

Подставляя (8.2) в (8.1), находим сечение избыточного (по сравнению с чистым растворителем) рассеяния в единице объема; $h = \sigma_{изб}/V$:

$$h = \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 e'_\alpha e'_\beta e_\alpha e_\beta (A^2 D(\mathbf{q}) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} + B^2 Q_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\mathbf{q})), \quad (8.4)$$

где

$$D(\mathbf{q}) = \int \langle \varphi(\mathbf{r}) \varphi(0) \rangle_c e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r, \quad (8.5)$$

$$Q_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(\mathbf{q}) = \int \langle Q_{\alpha\alpha'}(\mathbf{r}) Q_{\beta\beta'}(0) \rangle_c e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r. \quad (8.6)$$

В формулах (8.5) — (8.6)

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}$$

— локальная объемная концентрация в точке \mathbf{r} ,

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \int \frac{3n_{\alpha}n_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}}{2} \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}$$

— тензор параметров ориентационного порядка. Первое слагаемое в фигурных скобках формулы (8.4) соответствует рассеянию на флуктуациях концентрации полимера, второе — рассеянию на флуктуациях анизотропии.

8.2. Малоугловое рассеяние света в изотропных растворах

Если волновой вектор рассеяния мал ($ql \ll 1$), то в формуле (8.4) зависимостью D и $Q_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ от \mathbf{q} можно пренебречь. Коэффициенты $D(0)$ и $Q_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(0)$ нетрудно выразить через равновесные характеристики однородного раствора. Результат для атермического раствора персистентных макромолекул произвольной длины L имеет вид

$$D(0) = \frac{\pi d^3}{4} \frac{\varphi}{2\varphi + (d/L)},$$

$$Q_{\alpha\alpha'\beta\beta'}(0) = \frac{\pi d^3}{10} \left(\frac{\varphi^*}{\varphi} - 1 \right)^{-1} \left[\frac{3}{2} (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\beta'} + \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\alpha'\beta}) - \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \right], \quad (8.7)$$

где

$$\varphi^* = \frac{12d}{l} \left\{ 1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{6L}{l}\right) \right] \left(\frac{6L}{l} \right)^{-1} \right\}^{-1} \quad (8.8)$$

— объемная концентрация полимера, при которой раствор теряет устойчивость по отношению к флуктуациям анизотропии³⁸.

Рассмотрим рассеяние вертикально поляризованного света в горизонтальной плоскости. Рассеянный свет имеет две компоненты: вертикальную (V) и горизонтальную (H). Подставив (8.7) в (8.4), находим дифференциальное сечение для вертикальной составляющей

$$h_V = \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 d^3 \varphi \frac{\pi}{5} \left[\frac{5}{4} \frac{A^2}{2\varphi + (d/L)} + \frac{B^2}{\varphi^* - \varphi} \right] \quad (8.9)$$

и степень деполяризации рассеянного света

$$\Delta \equiv \frac{h_H}{h_V} = 3 \left[4 + \frac{5A^2}{B^2} \frac{\varphi^* - \varphi}{2\varphi + (d/L)} \right]^{-1}. \quad (8.10)$$

В предельно разбавленном растворе, $\varphi \ll \varphi^*$, преобладает рассеяние на флуктуациях плотности (первое слагаемое в фигурных скобках формулы (8.9); предполагается, что $A \gg B$). Если $L \ll l$, т. е. макромолекулы представляют собой жесткие стержни, то (при $\varphi \ll \varphi^*$) сечение h_V пропорционально длине макромолекулы L и концентрации раствора, а степень деполяризации Δ почти не зависит от этих параметров. В противоположном предельном случае ($L \gg l$) степень деполяризации (при $d/L \ll \varphi \ll \varphi^*$) равна

$$\Delta = \frac{l\varphi B^2}{10A^2 d}.$$

Таким образом, в разбавленном растворе полугибких персистентных макромолекул степень деполяризации пропорциональна концентрации.

По мере приближения концентрации раствора к критическому значению ($\varphi \rightarrow \varphi^*$) становится преобладающим рассеяние на флуктуациях ани-

зотропии. При этом степень деполяризации возрастает до своего максимального значения $\Delta = 3/4$ (в узкой области вблизи $\varphi = \varphi^*$ формула (8.10) теряет применимость; в этой области возможно дополнительное возрастание или убывание Δ , см. ниже).

8.3. Рассеяние света в атермическом растворе полугибких персистентных макромолекул: общий случай

Рассеяние света в растворе длинных персистентных макромолекул ($L \gg l$) было исследовано в общем случае (когда вектор \mathbf{q} не стремится к нулю) в работе ¹⁰⁹. Опуская достаточно громоздкие промежуточные выкладки, перейдем сразу к изложению наиболее важных с физической точки зрения результатов.

Рассмотрим рассеяние вертикально поляризованного света в горизонтальной плоскости при $\varphi \approx \varphi^*$. Оказывается, что применимость (8.9) — (8.10) в окрестности критической точки ограничена усиленным неравенством

$$l^2 q^2 \ll \frac{\varphi^* - \varphi}{\varphi^*}. \quad (8.11)$$

Если выполнено неравенство, обратное (8.11), но, с другой стороны, величина lq все же мала,

$$\frac{\varphi^* - \varphi}{\varphi^*} \ll l^2 q^2 \ll 1, \quad (8.12)$$

то справедливы следующие выражения для сечения рассеяния и степени деполяризации:

$$h_V = \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 B^2 \frac{\pi}{5} d^3 \frac{243,6}{l^2 q^2}, \quad (8.13)$$

$$\Delta \equiv \frac{h_H}{h_V} = \frac{39}{800} (11 - 9 \cos \theta) = 0,536 - 0,439 \cos \theta, \quad (8.14)$$

где θ — угол между волновыми векторами падающей и рассеянной волн. Имея в виду формулы (8.10) и (8.14), заключаем, что если φ не слишком близко к φ^* , то степень деполяризации не зависит от угла рассеяния θ и монотонно возрастает при увеличении φ до значения $\Delta \approx 0,75$; в области $(\varphi^* - \varphi)/\varphi^* \ll l^2 q^2$, наоборот, появляется существенная зависимость Δ от θ , причем $\Delta < 0,75$ при $\theta < 119^\circ$. Таким образом, при $\theta < 119^\circ$, $lq \ll 1$ зависимость $\Delta(\varphi)$ должна иметь максимум.

В общем случае, когда величина lq не мала, характеристики рассеяния могут быть найдены только с помощью компьютера. Полученные в результате (в работе ¹⁰⁹) зависимости $\Delta(\varphi)$ при различных lq показаны на рис. 25.

В экспериментальных работах ^{58, 111, 112} изучалось светорассеяние в растворах поли- γ -бензил- L -глутамата (ПБГ) и поли- n -фенилентерефталата (ПФТА) в области ЖК-перехода. Полученные в этих работах зависимости $h_V(\varphi)$ (для $\theta = 90^\circ$) сопоставлены с вычисленными теоретически ¹⁰⁹ на рис. 26 (параметр A/B — подгоночный).

При $\varphi > \varphi^*$ изотропное состояние неустойчиво и раствор должен быть жидкокристаллическим. Рассеяние света нематическим жидким кристаллом описывается феноменологической теорией ¹, условие применимости которой (в данном случае) имеет вид $ql \ll 1$. Дифференциальное сечение рассеяния в единице объема равно ¹

$$h = \left(\frac{3Bs\varphi}{2} \right)^2 \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 T \sum_{\alpha=1, 2} (e_\alpha e'_3 + e_3 e'_\alpha)^2 [(K_3 - K_\alpha)(\mathbf{qu})^2 + K_\alpha]^{-1}, \quad (8.15)$$

где \mathbf{u} — директор, K_1, K_2, K_3 — модули упругости (см. раздел 7); e_1, e_2, e_3 — проекции вектора поляризации (ось 3 параллельна \mathbf{u} , ось 2 перпендикулярна векторам \mathbf{u} и \mathbf{q}). Если $\varphi \approx \varphi^*$, то равновесный параметр порядка, s , ЖК-раствора персистентных макромолекул довольно мал (см. раз-

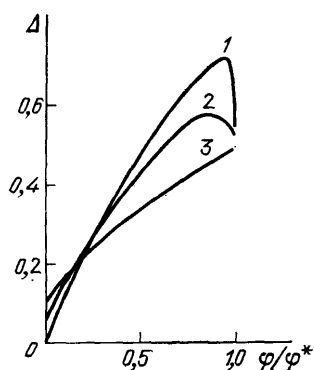


Рис. 25. Зависимость степени деполаризации, Δ (угол рассеяния $\theta = 90^\circ$) от объемной концентрации полимера φ ¹⁰⁹. $A/B = 1$, $lq \rightarrow 0$ (кривая 1); $lq=3$ (2), $lq=8$ (3)

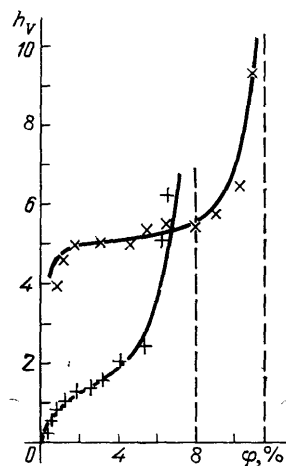


Рис. 26. Дифференциальные сечения избыточного рассеяния, h_V , в зависимости от концентрации полимера φ (угол рассеяния $\theta = 90^\circ$) для раствора ПБГ в ДМФ (+) и ПФТА в серной кислоте (x)⁵⁸.

Сплошные кривые — теоретические при $A/B = 1, 3$, $lq = 3, 25$, $\varphi^* = 0,08$ и при $A/B = 6$, $lq = 0,7$, $\varphi^* = 0,115$

дел 3.8), поэтому можно использовать формулы (7.11) для вычисления модулей упругости. Подставляя (7.11) в (8.15) и усредняя по всевозможным ориентациям директора \mathbf{i} , находим при $\varphi \approx \varphi^*$:

$$h_V \approx \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 B^2 \frac{\pi}{5} d^3 \frac{74,00}{l^2 q^2}, \quad (8.16)$$

$$\Delta \equiv \frac{h_H}{h_V} = 0,608 - 0,323 \cos \theta. \quad (8.17)$$

Сравнивая формулы (8.16) и (8.13), заключаем, что если переход раствор в ЖК-состояние происходит путем спинодального распада при $\varphi = \varphi^*$ то в точке перехода сечение рассеяния, h_V , уменьшается приблизительно в 3 раза.

9. ДИНАМИКА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

До сих пор речь шла о равновесных свойствах жидкокристаллических полимерных растворов и расплавов. Изучение динамических (реологических, релаксационных и т. д.) свойств таких систем столь же интересно, сколь и сложно, и начато оно было сравнительно недавно (первая теоретическая работа в этой области появилась в 1975 г.¹¹³).

К настоящему времени достаточно подробно разработана лишь теория гидродинамических свойств концентрированных растворов предельно жесткоцепных макромолекул в изотропной фазе, основы которой заложены в серии работ Доя и Эдвардса¹¹³⁻¹¹⁶. Ниже в первую очередь рассмотрены основные идеи и результаты этих работ, а затем излагаются более поздние результаты, относящиеся к динамике нематических полимерных растворов.

9.1. Изотропный раствор предельно жестких стержней

Пусть N длинных жестких стержней длиной L и диаметром d , $L \gg d$ растворены в объеме V . Если концентрация раствора $c = N/V$ намного меньше величины порядка L^{-3} , то сферы диаметра L , описанные вокруг стержней, не перекрываются, и броуновское движение стержней происходит независимо (рис. 27, а). С другой стороны, при $c \gtrsim 1/L^2 d$ в растворе

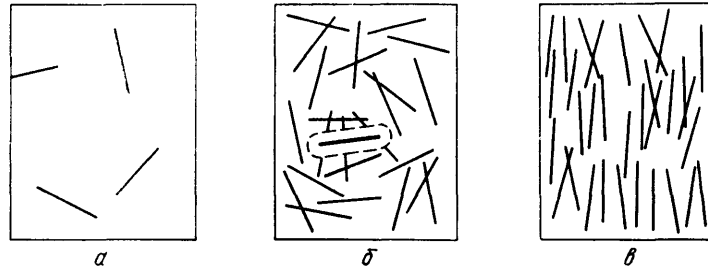


Рис. 27. Разбавленный (а), полуразбавленный изотропный (б) и полуразбавленный нематический (в) растворы длинных жестких стержней.

В полуразбавленном изотропном растворе показана эффективная трубка для одного из стержней

стержней возникает нематическое упорядочение (см. раздел 2 и рис. 27, в). В данном разделе мы рассмотрим динамические свойства раствора в промежуточной области

$$L^{-3} \ll c \ll L^{-2}d^{-1} \quad (9.1)$$

(рис. 27, б), в которой, с одной стороны, раствор является изотропным, а с другой стороны, на движение отдельных стержней сильно влияют окружающие их стержни. Такое рассмотрение необходимо и для последующего анализа динамики нематического раствора, который будет проведен в следующем разделе.

За счет того, что жесткоцепные макромолекулы (стержни) не могут проходить «друг сквозь друга» без разрыва цепи, на возможные движения стержней в растворе в области концентраций (9.1) накладываются существенные ограничения. В работе ¹¹³ было предложено моделировать эти ограничения с помощью представления об эффективной трубке радиусом a , создаваемой соседними стержнями, в которой в каждый момент времени находится данная макромолекула (см. рис. 27, б). При этом макромолекула может свободно двигаться вдоль оси трубки, а ее подвижность в перпендикулярном направлении подавлена за счет наличия соседних стержней.

Радиус трубки a в работе ¹¹³ предложено оценивать из следующих соображений. Поскольку внутри трубки стержень должен двигаться практически свободно, то в объеме трубки должны отсутствовать другие стержни. Среднее значение максимального радиуса цилиндрической области вокруг данного стержня, которую не пересекают другие стержни, для случая изотропного раствора легко определить из геометрических соображений; оказалось, что

$$a = \frac{2}{\pi c L^2}. \quad (9.2)$$

В области концентраций (9.1) $d \ll a \ll L$.

Оценим влияние трубки на диффузионное движение стержня. Известно (см. работы ^{117, 118}), что в разбавленном растворе ($c \ll L^{-3}$; см. рис. 27, а) броуновское движение стержня определяется тремя коэффициентами диффузии — трансляционным продольным ($D_{||}$), трансляционным поперечным

(D_{\perp}) и вращательным ($D_r^{(0)}$), причем

$$D_{\parallel} \equiv D = \frac{T \ln(L/d)}{2\pi\eta_s L}, \quad D_{\perp} = \frac{D}{2}, \quad D_r^{(0)} = \frac{6D}{L^2}, \quad (9.3)$$

где η_s — вязкость растворителя. Общий трансляционный коэффициент диффузии $D_t^{(0)}$ при этом равен

$$D_t^{(0)} = \langle \cos^2 \theta \rangle D_{\parallel} + \langle \sin^2 \theta \rangle D_{\perp} = \frac{2D}{3}, \quad (9.4)$$

где θ — угол между осью стержня и некоторой выбранной осью; в изотропном растворе $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, $\langle \sin^2 \theta \rangle = 2/3$.

Наличие трубки тормозит как вращательное, так и трансляционное движение стержня. Что касается коэффициента трансляционной диффузии D_t , то для него по-прежнему можно записать соотношение (9.4), где теперь, однако, следует положить $D_{\perp} = 0$ (ввиду наличия трубки). Отсюда имеем

$$D_t = \frac{D}{3} = \frac{D_t^{(0)}}{2}. \quad (9.5)$$

Ограничения на вращательное движение стержня более существенны. Ясно, что в течение времени τ_0 нахождения в исходной трубке ориентация стержня не может выйти за пределы малого телесного угла $\Delta\Omega \sim (\Delta\theta)^2 \sim (a/L)^2$. Поскольку единственная возможность покинуть трубку связана с диффузией вдоль ее оси, то τ_0 есть время, за которое стержень диффузионным образом сместится вдоль оси трубки на расстояние порядка L :

$$\tau_0 \sim \frac{L^2}{D}. \quad (9.6)$$

Броуновское движение вектора ориентации стержня \mathbf{n} можно считать случайным блужданием (в пространстве ориентации), причем за время τ_0 осуществляется среднеквадратичное смещение $(\Delta\theta)^2 \sim (a/L)^2$ и смещения в различные интервалы времени τ_0 нескоррелированы. Отсюда для коэффициента вращательной диффузии D_r имеем

$$D_r \sim \frac{(\Delta\theta)^2}{\tau_0} \sim \left(\frac{a}{L}\right)^2 \frac{D}{L^2} \sim \frac{D_r^{(0)}}{(cL^3)^2}. \quad (9.7)$$

Видно, что при $cL^3 \gg 1$ вращение макромолекул существенно заторможено: $D_r \ll D_r^{(0)}$. Отметим также очень сильную зависимость коэффициента D_r от L : с точностью до логарифмических факторов $D_r \propto L^{-9}$.

Максимальное время вращательной релаксации в растворе стержней в соответствии с равенством (9.7) равно

$$\tau_{\max} \sim D_r^{-1} \sim (cL^3)^2 (D_r^{(0)})^{-1}. \quad (9.8)$$

Отсюда можно найти линейную вязкость раствора η в стационарном сдвиговом потоке. Действительно, согласно общему скейлинговому соотношению (см. ^{98, 119})

$$\eta \sim \tau_{\max} G, \quad (9.9)$$

где G — модуль упругости системы (на малых временах $t < \tau_{\max}$, когда течение раствора не успевает развиться); $G \sim cT$ (ср. ^{119, 120}). Поэтому с точностью до логарифмических факторов из соотношений (9.3) и (9.9) следует

$$\eta \sim \eta_s (cL^3)^3 \gg \eta_s. \quad (9.10)$$

Таким образом, вязкость концентрированного раствора жестких стержней значительно превышает затравочную вязкость растворителя и растет пропорционально кубу концентрации раствора.

Концепция трубки была применена и для исследования более тонких реологических характеристик изотропного раствора предельно жесткоцепных макромолекул (жестких стержней) (см. работы ^{114, 115, 121}). Обобщение изложенной выше теории с целью учесть некоторую гибкость макромолекул было проведено в работах ¹²²⁻¹²⁵. Обсуждение некоторых расхождений между теорией и экспериментом, а также попытки их устранения содержатся в работах ¹²⁶⁻¹²⁹.

9.2. Феноменологическое описание динамики нематических жидкостей

Реологические свойства нематических жидкостей хорошо описываются линейной феноменологической теорией Лесли, Эриксона и Пароди (см. ¹). Тензор вязких напряжений при течении несжимаемой жидкости в этой теории имеет вид

$$\sigma_{\alpha\beta} = \alpha_1 u_\alpha u_\beta A_{\gamma\rho} u_\gamma u_\rho + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_5 A_{\alpha\gamma} u_\beta u_\gamma + \alpha_6 A_{\beta\gamma} u_\gamma u_\alpha + \alpha_2 N_\alpha u_\beta + \alpha_3 N_\beta u_\alpha, \quad (9.11)$$

где

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (v_{\alpha,\beta} + v_{\beta,\alpha}) \quad (9.12)$$

— симметричная часть скорости деформации жидкости (v_α — гидродинамическое поле скоростей); u_α — директор нематика,

$$N_\alpha = \dot{u}_\alpha - \frac{1}{2} (v_{\alpha,\beta} - v_{\beta,\alpha}) u_\beta \quad (9.13)$$

— скорость вращения директора относительно жидкости; $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ — шесть коэффициентов вязкости (коэффициентов Лесли), связанных одним соотношением Пароди, вытекающим из принципа Онсагера:

$$\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5. \quad (9.14)$$

В классических экспериментах Месовича (см. ¹) измерялась вязкость в стационарном потоке Куэтта (рис. 28), когда директор нематика ориентирован слабым внешним полем вдоль определенной оси. Вязкости Месовича

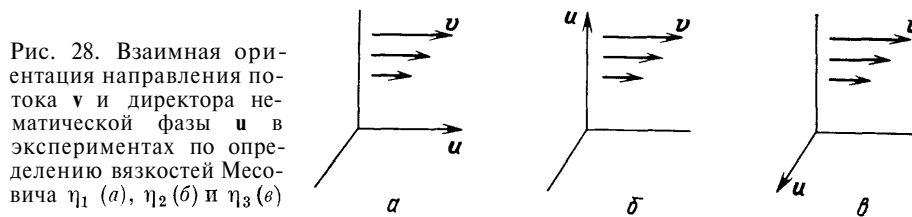


Рис. 28. Взаимная ориентация направления потока v и директора нематической фазы u в экспериментах по определению вязкостей Месовича η_1 (а), η_2 (б) и η_3 (в)

связаны с коэффициентами Лесли (ось 1 выбрана вдоль скорости потока, 2 — вдоль градиента скорости, 3 — перпендикулярно первым двум, см. рис. 28):

$$\eta_1 = \frac{1}{2} (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6), \quad \eta_2 = \frac{1}{2} (\alpha_4 + \alpha_5 - \alpha_2), \quad \eta_3 = \frac{\alpha_1}{2}. \quad (9.15)$$

Коэффициенты Лесли и вязкости Месовича были впервые вычислены для нематических растворов предельно жесткоцепных макромолекул (жестких стержней) в работах ^{116, 130}, однако при этом было сделано необоснованное предположение, что привело к ошибочным результатам. Корректный анализ проблемы был проведен в работе ¹³¹ (см. также ^{132, 133}). Ниже изложены основные результаты всех этих работ.

9.3. Нематический раствор жестких стержней

Рассмотрим раствор стержнеобразных макромолекул с очень большой жесткостью цепи. Вращательное броуновское движение этих макромолекул (стержней) под действием внешнего ориентирующего поля $U_{\text{ext}}(\mathbf{n})$ и (внешнего) гидродинамического потока описывается диффузионным уравнением вида^{131, 132}

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_r (\nabla_{\mathbf{n}}^2 f + \nabla_{\mathbf{n}} (f \nabla_{\mathbf{n}} U)) - \nabla_{\mathbf{n}} (\dot{\mathbf{n}} f); \quad (9.16)$$

здесь $f = f(\mathbf{n})$ — плотность распределения стержней по ориентациям, $U = U_{\text{ext}}(\mathbf{n}) + U_{\text{ster}}(\mathbf{n})$ — эффективное ориентирующее поле, действующее на стержни, D_r — коэффициент вращательной диффузии стержней, равный¹³⁴ (ср. с формулой (9.7))

$$D_r = \text{const} \cdot D_r^{(0)} \left[c L^3 \int f(\mathbf{n}) f(\mathbf{n}') \sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} d\Omega_{\mathbf{n}} d\Omega_{\mathbf{n}'} \right]^{-2}, \quad (9.17)$$

где const — численный фактор. Молекулярное поле $U_{\text{ster}}(\mathbf{n})$ равно (ср. с формулой (3.18)):

$$U_{\text{ster}}(\mathbf{n}) = \frac{8L\varphi}{\pi d} \int \sin \gamma_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} f(\mathbf{n}') d\Omega_{\mathbf{n}'}, \quad (9.18)$$

где $\varphi = \pi c L d^2 / 4$ — объемная концентрация полимера. Последний член в правой части (9.16) обусловлен гидродинамическим потоком, $\dot{\mathbf{n}}$ — скорость изменения ориентации стержня под действием этого потока:

$$\dot{n}_\alpha = v_{\alpha\beta} n_\beta - n_\alpha v_{\beta\gamma} n_\gamma. \quad (9.19)$$

Микроскопическое выражение для тензора напряжений раствора имеет вид¹³⁰

$$\sigma_{\alpha\beta} = 3cT \left\langle n_\alpha n_\beta - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right\rangle + c \left\langle n_\beta \frac{\partial U}{\partial n_\alpha} \right\rangle, \quad (9.20)$$

где усреднение производится с использованием функции распределения, найденной из уравнения (9.16). Если $U_{\text{ext}} = 0$, то тензор (9.20) всегда симметричен.

Коэффициенты Лесли, вычисленные на основе выражений (9.16) — (9.20), равны^{131, 133}:

$$\alpha_i = \frac{cT}{2D_r} \tilde{\alpha}_i \quad (i = 1, \dots, 6), \quad (9.21)$$

причем безразмерные величины $\tilde{\alpha}_i$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha}_1 &= -2r, \quad \tilde{\alpha}_2 = -2(s + \Gamma), \quad \tilde{\alpha}_3 = 2\Gamma, \\ \tilde{\alpha}_4 &= \frac{2(7-5s-2r)}{35}, \quad \tilde{\alpha}_5 = \frac{2(5s+2r)}{7}, \quad \tilde{\alpha}_6 = \frac{4(r-s)}{7}; \end{aligned}$$

здесь

$$s = \int P_2(\cos \theta) f_0(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}}, \quad r = \int P_4(\cos \theta) f_0(\mathbf{n}) d\Omega_{\mathbf{n}} \quad (9.23)$$

— равновесные параметры порядка (θ — угол между директором \mathbf{u} и ориентацией стержня \mathbf{n}),

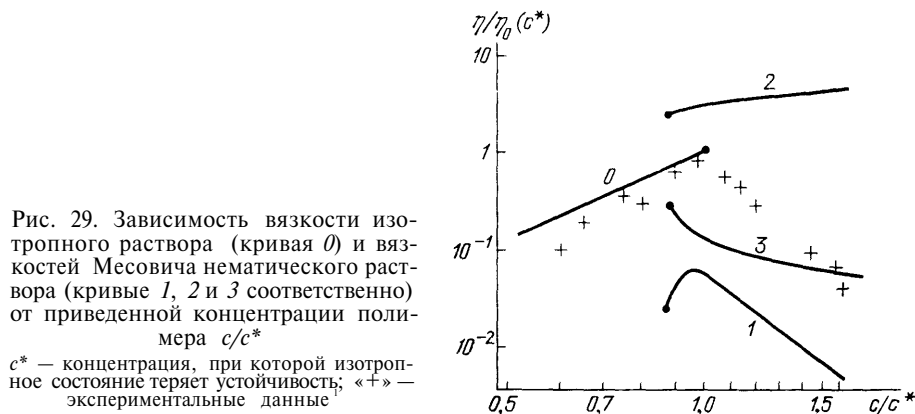
$$\Gamma = \frac{1}{2} \int \sin^2 \theta f_0(\mathbf{n}) \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} d\Omega_{\mathbf{n}}. \quad (9.24)$$

Функция $\Phi(\theta)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) - \Phi (\sin \theta)^{-1} = \sin \theta \frac{\partial U_0}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta} - 1 \right), \quad (9.25)$$

где молекулярное поле $U_0(\mathbf{n}) = U_0(\theta)$ определяется формулой (9.18) с равновесной функцией распределения $f = f_0(\mathbf{n})$.

Зависимости приведенных вязкостей Месовича от концентрации нематического раствора, вычисленные по формулам (9.15), (9.21) — (9.25), показаны на рис. 29 в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что три вязкости ЖК-раствора существенно различаются по величине, причем



наибольшая вязкость η_2 растет, а наименьшая, η_1 , быстро убывает с увеличением концентрации. На рис. 29 приведены также экспериментальные значения приведенных вязкостей растворов полипарабензамида (ПБА) в диметилацетамиде¹³⁵. В случае изотропного раствора можно говорить о качественном согласии эксперимента и теории (кривая 0). Однако экспериментальные данные для анизотропного раствора не согласуются ни с одной из теоретических кривых. Причина этого состоит в том, что в эксперименте ориентация директора по существу не контролировалась (хотя, по-видимому, экспериментальная ситуация ближе всего к изображенной на рис. 28, а). Другая причина состоит в том, что теоретические зависимости вычислены для однородного нематического раствора, тогда как в действительности раствор в окрестности точки $c = c^*$, несомненно, расслаивается на две фазы, т. е. экспериментально измерялась вязкость не однородного раствора, а дисперсии одной фазы в другой¹³⁶.

Как известно, в стационарном сдвиговом потоке (потоке Куэтта) директор нематической жидкости ориентируется (в отсутствие внешних полей) под углом Лесли θ_L к направлению потока¹, причем

$$\operatorname{tg}^2 \theta_L = \frac{\alpha_3}{\alpha_2}. \quad (9.26)$$

Зависимость отношения α_3/α_2 от параметра порядка s , вычисленная по формулам (9.21) — (9.25), показана на рис. 30 (кривая 1). При $s \geq s_1 = 0,53$ отношение α_3/α_2 отрицательно. Это означает, что стационарное течение Куэтта ЖК-раствора предельно жестких стержней (для которого $s \geq 0,8 > s_1$, см. раздел 2) неустойчиво (точнее, теряет устойчивость уже при очень малых скоростях сдвига)^{131, 137}.

В эксперименте Месовича^{1,2} стационарный сдвиговый поток можно заменить на осциллирующий (с частотой ω). Зависимость вязкостей Месовича от частоты была найдена теоретически в виде разложения по малому

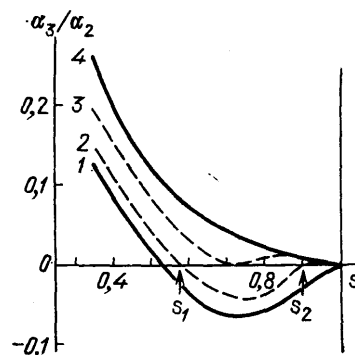


Рис. 30. Зависимость отношения α_3/α_2 от параметра порядка s для нематического раствора персистентных макромолекул длиной L ¹³⁸.

1: $L \rightarrow 0$ ¹³¹; 2: $L < L_c$; 3: $L = L_c$; 4: $L \rightarrow \infty$

параметру $\varepsilon = 1 - s^{131}$. Результат таков:

$$\begin{aligned}\tilde{\alpha}_1 &= -2 \left(1 - \frac{5\varepsilon}{3} - \frac{10\varepsilon/3}{2-i\Omega} \right), \quad \tilde{\alpha}_2 = -2 \left(1 - \frac{2\varepsilon}{3} \right), \\ \tilde{\alpha}_3 &= \frac{2\varepsilon}{3}, \quad \tilde{\alpha}_4 = \frac{4\varepsilon/3}{2-i\Omega},\end{aligned}\quad (9.27)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\alpha}_5 &= 2 \left(1 - \frac{4\varepsilon}{3} - \frac{2\varepsilon/3}{2-i\Omega} \right), \quad \tilde{\alpha}_6 = -\frac{2\varepsilon}{3} \left(1 + \frac{2}{2-i\Omega} \right), \\ \tilde{\eta}_1 &= \frac{cT\varepsilon^2}{9D_r} \left(1 - \frac{2}{1-i\Omega} + \frac{14}{3-i\Omega} \right), \\ \tilde{\eta}_2 &= \frac{cT}{D_r} (1-\varepsilon), \quad \tilde{\eta}_3 = \frac{cT\varepsilon/3D_r}{2-i\Omega},\end{aligned}\quad (9.28)$$

где $\Omega = 3\omega/3D_r$ — приведенная частота. Заметим, что соотношение Пароди (9.14) выполняется при всех частотах. Характерные частоты соответствуют $\Omega \sim 1$, т. е.

$$\omega \sim \frac{3D_r}{\varepsilon}.$$

Для реальных растворов стержнеобразных макромолекул эти частоты имеют порядок от десятков герц до килогерц.

9.4. Нематический раствор полугибких персистентных цепей

Динамические свойства нематических растворов полимерных цепей с конечной гибкостью изучены теоретически значительно менее подробно, чем в случае абсолютно жестких стержней. Ниже излагаются некоторые первые результаты, полученные в этом направлении для раствора очень длинных персистентных макромолекул ($L \gg l$)¹³⁸.

Так же, как и в случае жестких стержней (см. предыдущие разделы), макромолекулы, окружающие данную в нематическом растворе, создают

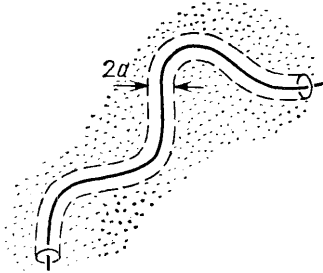


Рис. 31. Запрет на пересечение данной макромолекулы (показана сплошной линией) с окружающими цепями (изображены точками) моделируется эффективной трубкой радиусом a (штриховая линия, в которой находится данная макромолекула)

для нее эффективную трубку (рис. 31). Можно показать (см.¹²⁵), что характерный радиус этой трубки a много меньше длины эффективного сегмента l ($a \ll l$), если $l \gg d$, т. е. если макромолекулы жесткоцепные. Следовательно, единственным крупномасштабным движением данной макромолекулы относительно соседних может быть только ее проползание (рептация) вдоль трубки (т. е. фактически вдоль ее собственного контура). Заметим, что рептационная динамическая теория была первоначально сформулирована для концентрированных растворов (и расплавов) гибкоцепных полимеров в работах^{139, 140}.

Рассмотрим раствор, на макромолекулы которого действует внешнее ориентирующее поле $U_{\text{ext}}(\mathbf{n})$ (см. раздел 6), находящийся в условиях стационарного течения с тензором градиентов скорости $v_{\alpha,\beta}$. Пусть $f(\mathbf{n}, \lambda, t)$ — функция распределения по ориентациям единичного вектора \mathbf{n} , касательного к оси макромолекулы (λ — текущая координата вдоль полимерной цепи, $0 \leq \lambda \leq L$). Функция f удовлетворяет следующему «рептационному»

кинетическому уравнению ¹³⁸:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 f}{\partial \lambda^2} + G, \quad (9.29)$$

где D^* — эффективный коэффициент диффузии цепи «вдоль» трубки, $G = G(\mathbf{n}, t)$ — скорость изменения функции распределения, обусловленного неоднородностью течения:

$$G = -\nabla_{\mathbf{n}}(f\dot{\mathbf{n}}) + f v_{\alpha, \beta} \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \int f(\mathbf{n}') n'_{\alpha} n'_{\beta} d\Omega_{\mathbf{n}'} \right); \quad (9.30)$$

здесь

$$f = f(\mathbf{n}, t) = L^{-1} \int_0^L f(\mathbf{n}, \lambda, t) d\lambda \quad (9.31)$$

— усредненная по цепи функция распределения; скорость $\dot{\mathbf{n}}$ определяется формулой (9.19). Эффективные граничные условия для уравнения (9.29) имеют вид

$$f(\mathbf{n}, 0, t) = f(\mathbf{n}, L, t) = f_{\text{eq}}(\mathbf{n}, t), \quad (9.32)$$

где равновесная функция распределения f_{eq} определяется соотношением (3.16), в котором $U_{\text{ster}}(\mathbf{n})$ — среднее молекулярное поле, соответствующее усредненной функции $f(\mathbf{n}, t)$ в данный момент времени t .

Анализируя систему уравнений (9.29) — (9.32), можно найти все релаксационные свойства полимерного раствора. В частности, можно найти коэффициенты Лесли α_2 и α_3 , которые имеют не только «вязкостный», но и «релаксационный» смысл ¹. Результат таков ¹³⁸:

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \kappa \int_{-1}^1 f_0(z) [2zU'_0(z) - z^2(1-z^2)U''_0(z)] dz, \\ \alpha_3 &= \kappa \int_{-1}^1 f_0(z) (1-z^2)^2 U''_0(z) dz, \end{aligned} \quad (9.33)$$

где $\kappa = TcL^3/48lD^*$, $z = \mathbf{n}\mathbf{u}$ (\mathbf{u} — директор), f_0 — равновесная функция распределения по ориентациям в отсутствие внешних полей, U_0 — соответствующее равновесное молекулярное поле.

Зависимость отношения α_3/α_2 от (равновесного) параметра ориентационного порядка s нематического раствора показана на рис. 30 (кривая 4). Имея в виду соотношение (9.26), находим, что в ЖК-фазе в точке перехода (т. е. при $s = 0,49$, см. раздел 3.2) стационарный угол Лесли равен $\theta_L = 20^\circ$. При увеличении параметра порядка (с ростом концентрации раствора) величина θ_L существенно уменьшается, $\theta_L \rightarrow 0$ при $s \rightarrow 1$.

Таким образом, отношение коэффициентов Лесли α_3/α_2 для полугибких персистентных макромолекул всегда положительно. Этот результат качественно отличается от того, что было получено в разделе 9.3 для раствора предельно жесткоцепных макромолекул. Переход от случая $L \gg l$ (полугибкие макромолекулы) к $L \ll l$ (жесткие стержни) происходит так, как показано на рис. 30 (пунктирные линии): при $L \leq L_c$ отношение α_3/α_2 становится отрицательным (и, следовательно, стационарное течение Куэтта теряет устойчивость) в некоторой узкой области значений параметра порядка; с уменьшением параметра L/l эта область ($s_1 < s < s_2$) постепенно расширяется ¹³⁸.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ДРУГИЕ ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Несмотря на то, что теория жидкокристаллических полимеров стала быстро развиваться сравнительно недавно, количество работ в этой области уже весьма значительно, и на многих из них мы не имели возможности остановиться выше. В данном разделе мы приведем краткий перечень некоторых из этих работ.

Тенденция к ориентационному упорядочению, которую проявляют жесткоцепные полимеры, должна сказываться не только в растворах и расплавах, но и при внутримолекулярном коллапсе или переходе клубок — глобула. В этом случае должно иметь место локальное ориентационное упорядочение сблизившихся в пространстве разных сегментов одной макромолекулы и, хотя вся глобула в целом может при этом быть и изотропной, ее по локальным свойствам следует считать жидкокристаллической. Такая глобула получила название «внутримолекулярный жидкий кристалл»; теоретическому изучению соответствующих проблем посвящены работы^{10, 141—146}.

Интересная связь существует между переходами спираль — клубок и нематическим упорядочением полимерного раствора: спиральные участки, как правило, можно рассматривать как жесткие стержни, и при их достаточной концентрации раствор должен переходить в анизотропную фазу, что, в свою очередь, должно вызывать скачок степени спирализации. Эти вопросы были изучены в работах^{147—153}.

Теория холестерической мезофазы в полимерных системах рассматривалась в работах^{154—158}, подходы к теоретическому анализу структуры полимерных смектиков намечены в статьях^{159—161}. Однако теория полимерных холестериков и смектиков развита гораздо меньше, чем для нематиков.

Большой интерес представляет исследование жидкокристаллических эластомеров. Отметим в этой связи недавнюю теоретическую работу¹⁶², в которой исследовано нематическое упорядочение в гелях под действием механического напряжения.

В заключение подчеркнем, что хотя многие задачи теории жидкокристаллического упорядочения в полимерных системах уже решены, в целом эта область в настоящее время находится еще на начальном этапе развития. Среди наиболее актуальных направлений дальнейшего исследования (подробно см. в¹⁶³): реология термотропных полимерных жидких кристаллов, теория жидкокристаллических эластомеров, статистическая физика поверхности в жидкокристаллических полимерах, теория смектического упорядочения в полимерных системах, динамика фазовых переходов в жидкокристаллических полимерах.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Жен П. Физика жидких кристаллов. — М.: Мир, 1977.
2. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. — М.: Мир, 1980.
3. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. — М.: Химия, 1977.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. А. Блюмштейна. — М.: Мир, 1981.
5. Liquid Crystal Polymers/Eds M. Gordon, N. A. Plate//Adv. Polym. Sci. 1984. V. 59, 60/61.
6. Платэ Н. А., Шibaев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. — М.: Химия, 1980.
7. Onsager L.//Ann. N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
8. Straley J. P.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1973. V. 24. P. 7.

9. Straley J. P.//Ibidem. V. 22. P. 333.
10. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R.//Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 53.
11. Kayser R. F., Raveche H. J.//Phys. Rev. Ser. A. 1978. V. 17. P. 2067.
12. Lasher G.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 4141.
13. Parsons J. D.//Phys. Rev. Ser. A. 1979. V. 19. P. 1225.
14. Alben R.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1971. V. 13. P. 193.
15. Cotter M. A.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 1098.
16. Cotter M. A.//Ibidem. P. 4710.
17. Семенов А. Н. Автореферат диссертации... кандидата физ.-мат. наук. — М.: МГУ, 1984.
18. Flory P. J.//Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 73.
19. Flory P. J., Ronca G.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1979. V. 54. P. 289, 311.
20. Di Marzio E. A.//J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 658.
21. Zwanzig R.//Ibidem. 1963. V. 39. P. 1714.
22. Cotter M. A.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1976. V. 35. P. 33.
23. Heilmann O. J., Lieb E. H.//J. Stat. Phys. 1979. V. 20. P. 679.
24. Deblieck R., Lekkerkerker H.//J. de Phys. Lett. 1980. T. 41. P. 351.
25. Moscicki J. K., Williams G.//Polymer, 1983. V. 24. P. 85.
26. Lekkerkerker H., Coulon P., Van der Haegen R.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3427.
27. Odijk T., Lekkerkerker H.//J. Chem. Phys. 1985. V. 89. P. 2090.
28. McMullen W. E., Gelbart W. H., Ben-Shaul A.//Ibidem. V. 82. P. 5616.
29. Flory P. J., Abe A.//Macromolecules. 1978. V. 11. P. 1119.
30. Abe A., Flory P. J.//Ibidem. P. 1122.
31. Flory P. J., Frost R. S.//Ibidem. P. 1126.
32. Frost R. S., Flory P. J.//Ibidem. P. 1134.
33. Odijk T.//Ibidem. 1986. V. 19. P. 2313.
34. Khokhlov A. R.//Phys. Lett. Ser. A. 1978. V. 68. P. 135.
35. Хохлов А. Р.//Высокомол. соед. Сер. Б. 1979. Т. 21. С. 201.
36. Khokhlov A. R., Semenov A. N.//Physica Ser. A. 1981. V. 108. P. 546.
37. Khokhlov A. R., Semenov A. N.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2678.
38. Khokhlov A. R., Semenov A. N.//Physica Ser. A. 1982. V. 112. P. 605.
39. Нечаев С. К., Семенов А. Н., Хохлов А. Р.//Высокомол. соед. Сер. А. 1983. Т. 25. С. 1063.
40. Лифшиц И. М.//ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 2408.
41. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.//УФН. 1979. Т. 127. С. 353.
42. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R.//Sov. Sci. Rev. Sect. A. Phys. Rev. 1986. V. 8.
43. Flory P. J.//Macromolecules. 1978. V. 11. P. 1141.
44. Matheson R. R., Flory P. J.//Macromolecules. 1981. V. 14. P. 954.
45. Бирштейн Т. М., Меркурьева А. А.//Высокомол. соед. Сер. А. 1985. Т. 27. С. 1208.
46. Семенов А. Н., Хохлов А. Р.//Ibidem. Сер. Б. 1982. Т. 24. С. 534.
47. Khokhlov A. R., Semenov A. N.//J. Phys. Ser. A. 1982. V. 15. P. 1361.
48. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. — М.: Наука, 1976.
49. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1974.
50. Плетнева С. Г., Марченко Г. Н., Павлов А. С., Папулов Ю. Г., Халатур П. Г., Храпковский Г. М.//ДАН СССР. 1982. Т. 264. С. 109.
51. Warner M., Gunn J. M., Baumgartner A. B.//J. Phys. Ser. A. 1985. V. 18. P. 3007.
52. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А.//Высокомол. соед. Сер. Б. 1980. Т. 22. С. 25.
53. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Лебедев Г. А., Власов Г. П., Овсянникова Л. А.//Ibidem. С. 841.
54. Flory P. J.//J. Polym. Sci. 1961. V. 49. P. 105.
55. Парков С. Р., Kulichikhin V. G., Kalmykova V. D., Malkin A. Ya.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1753.
56. Sartirana L. M., Marsano E., Bianchi E., Ciferri A.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1176.

57. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Лукашева Н. В., Волохина А. В., Папков С. П. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1978. Т. 20. С. 2224.
58. Коневец Б. И. Автореферат диссертации... кандидата хим. наук. — Свердловск: УрГУ, 1983.
59. Хохлов А. Р. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1979. Т. 21. С. 1981.
60. Khokhlov A. R. // *Intern. J. Quant. Chem.* 1979. V. 16. P. 853.
61. Warner M., Flory P. J. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. P. 6327.
62. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // *J. Stat. Phys.* 1985. V. 38. P. 161.
63. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 373.
64. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1986. Т. 28. С. 125.
65. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // *Ibidem.* С. 132.
66. Cotter M. A., Wacker D. C. // *Phys. Rev. Ser. A.* 1978. V. 18. P. 2669.
67. Miller W. G., Wu C. C., Wee E. L., Santee G. L., Rai J. H., Gobel K. G. // *Pure and Appl. Chem.* 1974. V. 38. P. 37.
68. Волчек Б. З., Пуркина А. В., Власов Г. П., Овсянникова Л. А. // *Высокомол. соед. Сер. Б.* 1981. Т. 23. С. 154.
69. Russo P. S., Miller W. G. // *Macromolecules.* 1983. V. 16. P. 1690.
70. Deutch J. M., Goldenfeld N. D. // *J. Phys. Ser. A.* 1982. V. 15. P. L71.
71. Deutch J. M., Goldenfeld N. D. // *J. de Phys.* 1982. Т. 43. P. 651.
72. Ныркова И. А., Хохлов А. Р. // *Биофизика.* 1986. Т. 31. С. 771.
73. Stroobants A., Lekkerkerker H., Odijk T. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 2232.
74. Русаков В. В., Шлиомис М. И. Препринт УНЦ АН СССР 42/83. — Свердловск, 1983.
75. Rusakov V. V., Shliomis M. I. // *J. de Phys. Lett.* 1985. Т. 46. P. 935.
76. Ten Bosch A., Maissa P., Sixou P. // *Phys. Lett. Ser. A.* 1983. V. 94. P. 298.
77. Wang X. J., Warner M. // *J. Phys. Ser. A.* 1986. V. 19. P. 2215.
78. Warner M., Gunn J. M., Baumgartner A. // *Ibidem.* 1985. V. 18. P. 3007.
79. Ten Bosch A., Maissa P., Sixou P. // *J. de Phys. Lett.* 1983. Т. 44. P. 105.
80. Ronca G., Yoon D. Y. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 3295.
81. Ronca G., Yoon D. T. // *Ibidem.* 1984. V. 80. P. 925.
82. Ungar G. // *Macromolecules.* 1986. V. 19. P. 1317.
83. Бирштейн Т. М., Колегов Б. И. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1983. Т. 25. С. 2519.
84. Vasilenko S. V., Shibaev V. P., Khokhlov A. R. // *Makromol. Chem. — Rap. Commun.* 1982. Bd 3. S. 917.
85. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шibaев В. П. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1984. Т. 26. С. 606.
86. Vasilenko S. V., Khokhlov A. R., Shibaev V. P. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 2270.
87. Corradini P., Vacatello M. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1983. V. 97. P. 119.
88. Blumstein A., Blumstein R. B., Gauthier M. M., Thomas O., Asrar J. // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 1983. V. 92. P. 87.
89. Василенко С. В., Хохлов А. Р., Шibaев В. П. // *ДАН СССР.* 1985. С. 281, 1133.
90. Vasilenko S. V., Khokhlov A. R., Shibaev V. P. // *Makromol. Chem.* 1985. Bd 186. S. 1951.
91. Русаков В. В., Шлиомис М. И. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1987.
92. Shibaev V. P., Plate N. A. // *Adv. Polym. Sci.* 1984. V. 60/61. P. 173.
93. Finkelmann H., Rehage G. // *Ibidem.* P. 99.
94. Keller P., Carvalko B., Cotton J. P., Lambert M., Moussa F., Perry G. // *J. de Phys. Lett.* 1985. Т. 46. P. L1065.
95. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // *Высокомол. соед. Сер. А.* 1982. Т. 24. С. 1743.
96. Семенов А. Н., Хохлов А. Р. // *Ibidem.* С. 2573.
97. Khokhlov A. R., Semenov A. N. // *Macromolecules.* 1982. V. 15. P. 1272.
98. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982.
99. Vasilenko S. V., Khokhlov A. R., Shibaev V. P. // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 2275.
100. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова. — М.: Химия, 1980.
101. Priest R. G. // *Phys. Rev. Ser. A.* 1973. V. 7. P. 720.
102. Straley J. P. // *Ibidem.* V. 8. P. 2181.

103. Гроссберг А. Ю., Жестков А. В.//Высокомол. соед. Сер. А. 1986. Т. 28. С. 86.
104. Odijk T.//Liq. Cryst. 1986. V. 1. P. 553.
105. Vroege G. J., Odijk T.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 4223.
106. De Gennes P. G.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett. 1977. V. 34. P. 177.
107. Taratuta V. G., Hurd A. J., Meyer R. B.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 246.
108. Fabre P., Casagrande C., Veyssie M., Finkelmann H.//Ibidem. 1984. V. 53. P. 993.
109. Иванов В. А., Семенов А. Н.//Высокомол. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. С. 1723.
110. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. — М.: Наука, 1982.
111. Андреева В. М., Коневец В. И., Тагер А. А.//Высокомол. соед. Сер. Б. 1981. Т. 23. С. 538.
112. Коневец В. И., Андреева В. М., Тагер А. А.//Ibidem. Сер. А. 1985. Т. 27. С. 959.
113. Doi M.//J. de Phys. 1975. Т. 36. P. 607.
114. Doi M., Edwards S. F.//J. Chem. Soc. Farad (2). 1978. V. 74. P. 560.
115. Doi M., Edwards S. F.//Ibidem. P. 918.
116. Doi M.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 229.
117. Kirkwood J. G., Aufer P. L.//J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 281.
118. Riseman J., Kirkwood J. G.//Ibidem. 1950. V. 18. P. 512.
119. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. — М.: МГУ, 1985.
120. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. — Ithaca; London: Cornell Univ. Press, 1953.
121. Kuzuu N. Y., Doi M.//Polym. J. 1980. V. 12. P. 883.
122. Odijk T.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1340.
123. Семенов А. Н.//Высокомол. соед. Сер. А. 1985. Т. 27. С. 1987.
124. Doi M.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1985. V. 73. P. 93.
125. Semenov A. N.//J. Chem. Soc. Farad. (2). 1986. V. 82. P. 317.
126. Кеер G. Т., Ресора R.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1167.
127. Тераока I., Ookubo N., Hayakawa R.//Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2712.
128. Odell J. A., Keller A., Atkins E.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1443.
129. Doi M., Yamamoto I., Kano F.//J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. P. 3000.
130. Marrucci G.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. Lett. 1982. V. 72. P. 153.
131. Семенов А. Н.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 549.
132. Kuzuu N., Doi M.//J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. P. 3486.
133. Kuzuu N., Doi M.//Ibidem. 1984. V. 53. P. 1031.
134. Doi M.//Ferroelectrics. 1980. V. 30. P. 247.
135. Kulichikhin V. G., Kudryavtsev G. I., Parkov S. P.//Intern. J. Polym. Mater. 1982. V. 9. P. 239.
136. Matheson R. R., Jr.//Macromolecules. 1980. V. 13. P. 643.
137. Пикун С. А. Структурные превращения в жидких кристаллах. — М.: Наука, 1981.
138. Семенов А. Н.//ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 1260.
139. De Gennes P. G.//J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 572.
140. Doi M., Edwards S. F.//J. Chem. Soc. Farad. (2). 1978. V. 74. P. 1789, 1802, 1818.
141. Гроссберг А. Ю.//Биофизика. 1979. Т. 24. С. 32.
142. Гроссберг А. Ю.//Высокомол. соед. Сер. А. 1980. Т. 22. С. 90, 96, 100.
143. Гроссберг А. Ю., Жестков А. В.//Биофизика. 1984. Т. 29. С. 202.
144. Гроссберг А. Ю., Жестков А. В.//Биофизика. 1985. Т. 30. С. 233.
145. Гроссберг А. Ю., Жестков А. В.//Мол. биол. 1985. Т. 19. С. 1153.
146. Boehm R. B., Martire D. E.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 89.
147. Pincus P., De Gennes P. G.//J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. V. 65. P. 85.
148. Kim Y. H., Pincus P.//Biopolymers. 1979. V. 18. P. 2315.
149. Matheson R. R.//Biopolymers. 1983. V. 22. P. 43.
150. Matheson R. R.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1984. V. 105. P. 315.
151. Flory P. J., Matheson R. R.//J. Chem. Phys. 1984. V. 88. P. 6606.
152. Warner M., Gunn J. M. F.//Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1987.
153. Волчек Б. З., Медведева Д. А., Пуркина А. В., Овсянников А. А., Власов Г. П.//Высокомол. соед. Сер. А. 1987. Т. 29. С. 1257.

- 154. Straley J. P.//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 14. P. 1835.
- 155. Гроссберг А. Ю.//ДАН СССР. 1980. Т. 253. С. 1370.
- 156. Kimura H., Hosino M., Nakano H.//J. Phys. Soc. Japan. 1982. V. 51. P. 1584.
- 157. Осипов М. А.//Chem. Phys. 1985. V. 96. P. 259.
- 158. Осипов М. А., Семенов А. Н., Хохлов А. Р.//Ж. хим. физ. 1987. Т. 6. С. 1312.
- 159. Кузнецов Д. В., Хохлов А. Р.//Высокомол. соед. Сер. А. 1982. Т. 24. С. 418.
- 160. Семенов А. Н., Василенко С. В.//ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 124.
- 161. Dowell F.//Phys. Rev. Ser. A. 1985. V. 31. P. 2464.
- 162. Halperin A.//J. Chem. Phys. 1986. V. 86. P. 1081.
- 163. Гроссберг А. Ю., Хохлов А. Р. О нерешенных проблемах статистической физики макромолекул. — Пущино: ИЦБИ АН СССР, 1985.