

## ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСИ V-ОБРАЗНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА И ПОЛИМЕРА

© 2024 г. М. А. Алиев<sup>1\*</sup>, С. Б. Бибиков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: maasept@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024;

после доработки 24.04.2024;

принята в печать 20.05.2024

Фазовое поведение смесей линейного гибкого полимера и биаксиального V-образного жидкого кристалла рассмотрено на основе теории Флори–Хаггинса полимерных растворов и теории нематического упорядочения Ландау–де Жена. Исследовано влияние архитектуры V-образных молекул на фазовые диаграммы системы.

**Ключевые слова:** V-образные жидкые кристаллы, линейные полимеры, смеси полимеров и жидких кристаллов, нематическая фаза, фазовые диаграммы.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24110121

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Смеси гибких полимеров и жидких кристаллов (ЖК) представляют значительный интерес благодаря их потенциальным приложениям в области электрооптических устройств [1]. Важным обстоятельством является то, что фазовое поведение смесей может контролироваться изменением не только температуры, но и состава смеси [2–11]. К настоящему времени имеется значительное количество исследований, посвященных теоретическому описанию бинарных систем, состоящих из полимеров и одноосных ЖК [12–19]. Значительная часть этих [17–19] и других [20, 21] работ основана на совместном использовании (сочетании подходов) теории полимерных растворов Флори–Хаггинса (FH) [22] и теории нематического упорядочения Майера–Заупе (MS) [23]. При практических расчетах использование данного подхода требует вычисления на каждом шаге интегралов, входящих в энтропийное слагаемое MS-теории, что затрудняет процедуру построения фазовой диаграммы [24]. Аппроксимация указанного слагаемого разложением в ряд Тейлора [25, 26] не позволяет упростить вычисления в связи с его плохой сходимостью [25, 27, 28]. Вычислительная процедура для получения фазовых диаграмм смеси может быть значительно упрощена, если вместо MS-теории воспользоваться разложением свободной энергии Ландау–де Жена по

степеням инвариантов ориентационного тензора [29]; такой подход, однако, затруднен из-за большого количества неизвестных феноменологических параметров теории.

В отличие от упомянутых выше работ, в которых исследовались смеси одноосных ЖК с полимерами, цель настоящей работы – исследование фазового поведения смеси (двоосного) биаксиального V-образного ЖК и гибкого полимера. Системы V-образных («банановидных») ЖК представляют значительный интерес, поскольку не только являются перспективными кандидатами для получения двоосной нематической фазы, но и демонстрируют образование пространственно модулированных нематических фаз [30, 31]. В настоящей работе для описания ориентационного упорядочения V-образных молекул используется разложение свободной энергии Ландау – де Жена. Важной особенностью является то, что соответствующие коэффициенты разложения свободной энергии Ландау – де Жена получены из микроскопической модели V-образной молекулы [32] и не содержат свободных параметров.

Статья организована следующим образом. В разд. 2 описывается модельная смесь полимер/V-образный ЖК, а также на основе подходов Флори–Хаггинса и микроскопической теории Ландау – де Жена строится выражение для свободной энергии двухфазной системы. Фазовые

диаграммы системы, полученные в результате минимизации свободной энергии, и их обсуждение приводится в разд. 3. В заключении содержится сводка основных результатов.

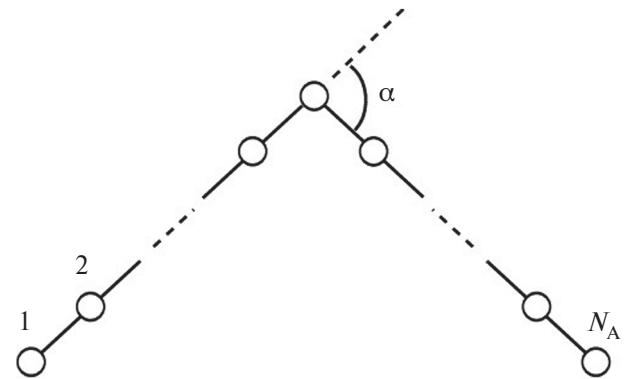
## 2. МОДЕЛЬ

Рассмотрим смесь из  $\Pi_A$  V-образных молекул и  $\Pi_B$  гибких линейных полимеров, находящуюся в объеме  $V$ . Каждая V-образная частица состоит из двух жестких сегментов, соединенных под внешним углом  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha < \pi$ ) (рис. 1); сегменты образованы мономерными звеньями сорта A, чье общее число в V-образной молекуле есть  $N_A$ , причем один из сегментов содержит  $N_A^{(1)}$ , второй –  $N_A^{(2)}$  звеньев: ( $N_A^{(1)} + N_A^{(2)} = N_A$ ). Архитектура такой молекулы определяется долей звеньев в одном из сегментов,  $\phi = N_A^{(1)}/N_A$  и углом между сегментами. При  $\alpha = 0$  V-образная частица имеет стержнеобразную конформацию и обладает симметрией  $D_{\infty h}$ , при  $0 < \alpha < \pi$  и  $\phi = 1/2$  симметрией  $C_{2v}$ , наконец при  $0 < \alpha < \pi$  и  $\phi \neq 1/2$  симметрией  $C_s$ . Каждая гибкая макромолекула содержит  $N_B$  звеньев сорта B. Общее число мономерных звеньев в системе есть  $M = \Pi_A N_A + \Pi_B N_B$ . Доля звеньев  $X_A$ , принадлежащая V-образным молекулам, определяется выражением  $X_A \equiv X = \Pi_A N_A / M$ ; в предположении несжимаемости системы доля звеньев полимера есть  $X_B = 1 - X$ .

Выражение для свободной энергии однофазной системы записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{MT} \mathcal{F} &= F(p, s, X) = \\ &= \frac{X}{N_A} \ln(X) + \frac{1-X}{N_B} (1-X) + \chi X(1-X) - \\ &\quad - \frac{\mu}{3T} X^2 \text{tr}(\mathbf{S}^2) + \frac{X}{N_A} \hat{\mathcal{L}}_A(\mathbf{S}), \end{aligned} \quad (1)$$

где первые три слагаемых в правой части представляют собой свободную энергию изотропной смеси в теории полимерных растворов Флори–Хаггинса [22], параметр  $\chi$  описывает изотропное взаимодействие между мономерами сортов *A* и *B* [33]. Четвертое слагаемое есть энергия анизотропного MS-взаимодействия, способствующего взаимной параллельной ориентации молекул, где  $\mu$  – параметр MS-взаимодействия, тогда как  $\mathbf{S}$  есть ориентационный тензорный параметр порядка [29], который для однородной нематической фазы может быть представлен в диагональном виде



**Рис. 1.** Модель V-образной молекулы, образованной двумя жесткими сегментами, соединенными под внешним углом  $\alpha$ . Молекула состоит из мономерных звеньев (обозначены как 1, 2...  $N_A$ ), общее число которых равно  $N_A$ .

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -(p+s)/2 & 0 & 0 \\ 0 & -(p-s)/2 & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}. \quad (2)$$

В изотропном состоянии собственные значения (С3) тензора (2) равны нулю при наборе значений параметров порядка ( $p=0, s=0$ ). Одноосное нематическое состояние реализуется при следующих наборах параметров порядка: ( $p \neq 0, s=0$ ), ( $p \neq 0, s=+3p$ ) и ( $p \neq 0, s=-3p$ ). Отметим, что в любом из этих трех наборов две компоненты вектора собственных значений совпадают и отличны от нуля. Одноосные каламитная ( $N_U^+$ ) и дискотическая ( $N_U^-$ ) нематические фазы образуются, если С3, отличающееся от других, является наибольшим и наименьшим соответственно. Три разных компонента С3 отвечают биаксиальному (двоосному) нематическому состоянию  $N_B$ .

Последнее слагаемое в выражении (1),  $\hat{\mathcal{L}}_A(\mathbf{S})$ , есть энтропийный вклад в разложение свободной энергии Ландау – де Жена расплава V-образных частиц [32]:

$$L_A(\mathbf{S}) = \gamma_2 \text{tr}(\mathbf{S}^2) + \gamma_3 \text{tr}(\mathbf{S}^3) + \gamma_4 [\text{tr}(\mathbf{S}^2)]^2 + \\ + \gamma_5 \text{tr}(\mathbf{S}^2) \text{tr}(\mathbf{S}^3) + \gamma_6^{(1)} [\text{tr}(\mathbf{S}^2)]^3 + \gamma_6^{(2)} [\text{tr}(\mathbf{S}^3)]^2, \quad (3)$$

где инвариантные тензоры (2), входящие в выражение (3), имеют вид [32]

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{S}^2) &= (1/2)(3p^2 + s^2), \\ \text{tr}(\mathbf{S}^3) &= (3/4)p(p^2 - s^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициенты разложения (3) были найдены ранее [32], исходя из микроскопической модели V-образной молекулы:

$$\gamma_2 = \frac{5}{3\sigma}, \quad (5)$$

$$\gamma_3 = -\frac{50}{63} \frac{A}{\sigma^3}, \quad (6)$$

$$\gamma_4 = \frac{25}{63\sigma^2} + \frac{125}{882} \frac{A^2}{\sigma^5}, \quad (7)$$

$$\gamma_5 = -\frac{2000}{4851} \frac{A}{\sigma^4} - \frac{625A^3}{3087\sigma^7}, \quad (8)$$

$$\gamma_6^{(1)} = \frac{125}{1702701\sigma^3} \times \left( 2362 + \frac{16435}{14} \frac{A^2}{\sigma^3} + \frac{53625}{98} \frac{A^4}{\sigma^6} \right), \quad (9)$$

$$\gamma_6^{(2)} = \frac{625}{81081\sigma^3} \left( 20 - \frac{137}{49} \frac{A^2}{\sigma^3} + \frac{4290}{343} \frac{A^4}{\sigma^6} \right). \quad (10)$$

Функции  $A$  и  $\sigma$  в выражениях (5–10) записываются в следующем виде:

$$\sigma = 1 - 3X_1 X_2 \sin^2(\alpha), \quad A = 3\sigma - 1. \quad (11)$$

Фазовая диаграмма расплава V-образных частиц, обладающих симметрией  $C_{2v}$ , была найдена ранее [32] на основе анализа энтропийного вклада в свободную энергию (3) и анизотропных взаимодействий (1). Эта диаграмма, построенная в плоскости  $(\alpha - \tilde{\omega})$ , где  $\tilde{\omega} = \tilde{\omega}(\alpha) = uN_A/T_A(\alpha)$ , а  $T_A(\alpha)$  есть температура фазового перехода из изотропного в одноосное нематическое состояние, содержит области устойчивости изотропной фазы, одноосных каламитной и дискотической, а также двойной нематических фаз. Фазовая диаграмма указанного расплава симметрична относительно значения  $\alpha = \pi/2$ ; функция  $T_A(\alpha)$  имеет минимум при  $\alpha = \pi/2$ . Для стержнеобразных ( $\alpha = 0$ ) молекул подход, разработанный в [32], предсказывает значение величины  $\tilde{\omega}(0) = uN_A/T_A(0) \approx 1/0.217 = 4.61$  и скачок параметра порядка  $p \approx 0.323$  (соответствующие величины в MS-теории составляют  $\tilde{\omega}(0) \approx 1/0.220$  и  $p \approx 0.429$ ). Таким образом, отношение  $u/T$  в соответствующем слагаемом выражения (1) может быть записано в виде

$$\frac{u}{T} \equiv \frac{u}{T} \frac{N_A T_A(0)}{N_A T_A(0)} = \tilde{\omega}(0) \frac{T_A(0)}{TN_A} \quad (12)$$

Будем далее считать, что параметр  $\chi$  модели FH изотропного взаимодействия (1) для смеси полимер + ЖК может быть записан в виде

$$\chi = A_\chi + B_\chi/T, \quad (13)$$

где постоянные  $A_\chi$  и  $B_\chi$  не зависят от температуры и состава смеси [34].

В рассматриваемой системе возможны следующие состояния: а) изотропная фаза, в которой имеет место полное смешение молекул ЖК и полимера; б) двухфазное состояние из существующих изотропных фаз ( $I_1 + I_2$ ), в одной из которых преобладают молекулы ЖК, в другой – полимера; в) двухфазное состояние из существующих изотропной и нематических фаз ( $I + N$ ); г) нематическая фаза, почти полностью состоящая из молекул ЖК.

Фазовая диаграмма рассматриваемой смеси “V-образный жидкий кристалл + гибкий полимер” может быть получена из условия равенства химических потенциалов компонентов в существующих фазах [35], однако в настоящей работе удобнее воспользоваться непосредственной минимизацией свободной энергии двухфазной системы:

$$F_{ph} = \frac{X - X_2}{X_1 - X_2} F(X_1, p, s) + \frac{X - X_1}{X_2 - X_1} F(X_2, 0, 0), \quad (14)$$

где  $F$  – свободная энергия однофазного состояния (1), которая помимо явно указанных переменных зависит от различных внешних параметров: ( $X, T, N_1, N_2, \chi, \omega$  и т.д.). В выражении (14)  $X_1$  и  $X_2$  – доли звеньев типа  $A$  (т.е. жидкого кристалла) соответственно в первой и второй фазах ( $X_1 \equiv X_A^{(1)}$ ,  $X_2 \equiv X_A^{(2)}$ ). В силу несжимаемости системы выполняются соотношения

$$\begin{aligned} X_B^{(1)} &= 1 - X_A^{(1)} = 1 - X_1, \\ X_B^{(2)} &= 1 - X_A^{(2)} = 1 - X_2. \end{aligned} \quad (15)$$

Минимизация функции (14) позволяет получить набор равновесных значений переменных, которые определяют состояние системы на плоскости  $X - T$  для заданных внешних параметров. Производные по  $X_1$  и  $X_2$  от функции (14):

$$\frac{\partial F_{ph}}{\partial X_1} = 0, \quad \frac{\partial F_{ph}}{\partial X_2} = 0, \quad (16)$$

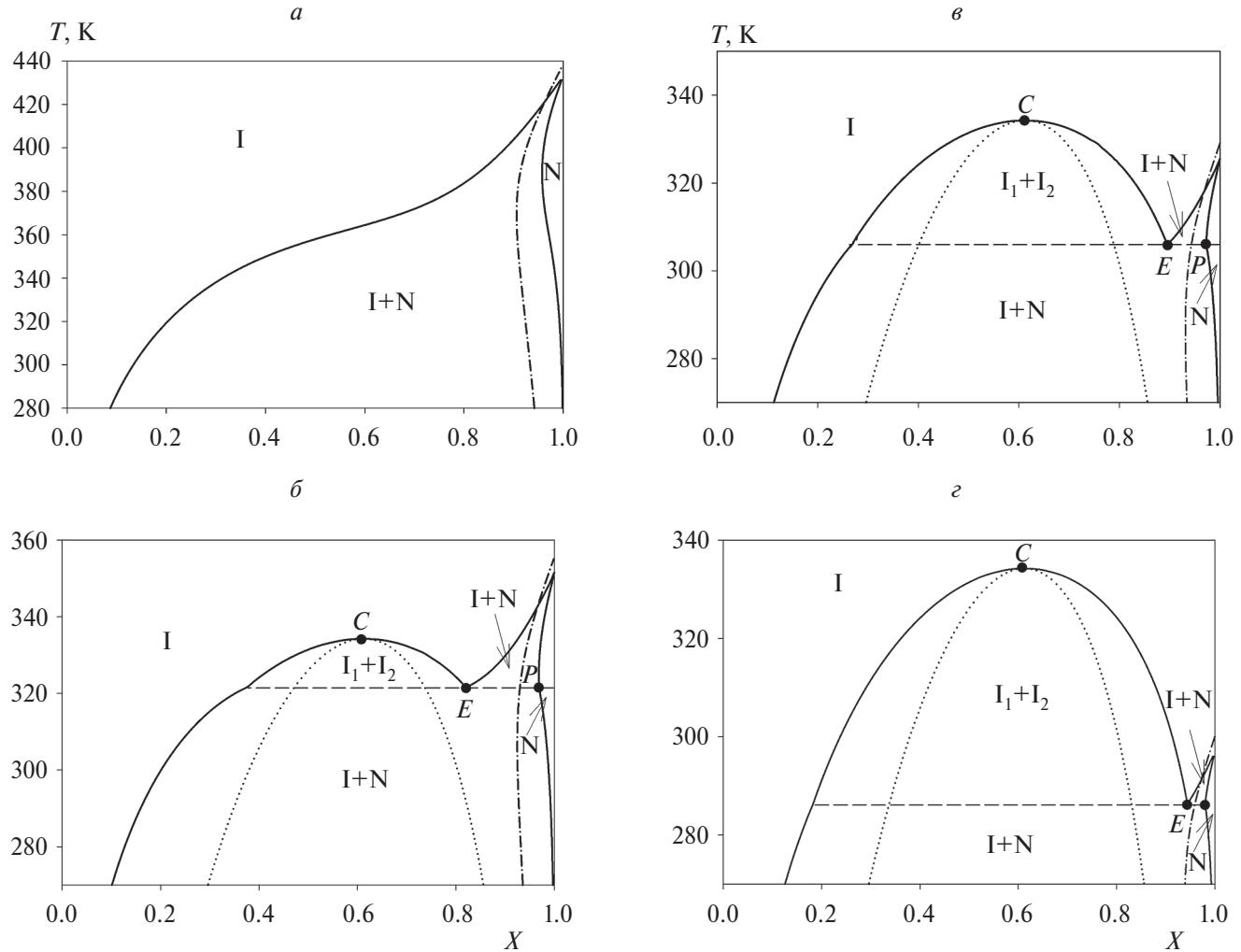


Рис. 2. Фазовые диаграммы смеси полимер/V-образный ЖК при  $\phi = 1/2$  и различных внешних углах между сегментами ЖК: *a* –  $\alpha = 0$ , *b* –  $\alpha = 0.524$  рад, *c* –  $\alpha = 0.611$  рад, *d* –  $\alpha = 0.6106$ . Бинодали показаны сплошными линиями, спинодаль жидкость–жидкость – точечной линией, спинодаль жидкость – нематическая фаза – штрих-пунктирной линией. Буквы *C*, *E* и *P* обозначают соответственно критическую точку, точку эвтектики и точку, отвечающую наименьшему значению  $X$  состава смеси, при котором реализуется однофазное нематическое состояние *N*.

дают уравнения, отвечающие равенству химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах, в то время как уравнения

$$\frac{\partial F_{ph}}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial F_{ph}}{\partial s} = 0 \quad (17)$$

позволяют определить зависимость параметров порядка от долей компонент в смеси и параметров взаимодействий.

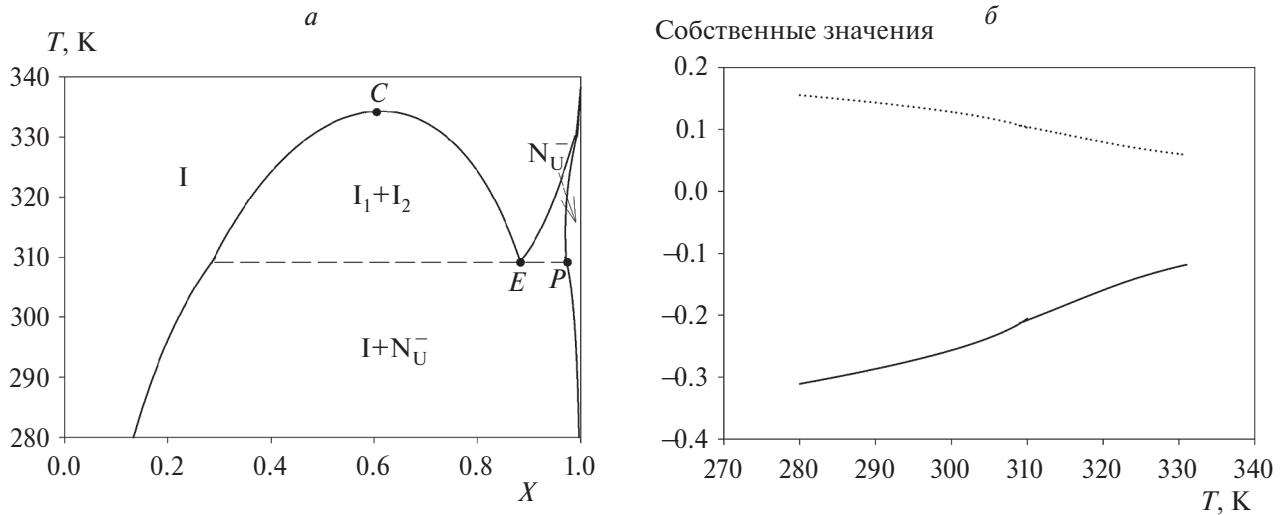
Критическая температура смешения и соответствующее значение состава компоненты А определяются следующими выражениями [18]:

$$\chi_c = \frac{(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2}{2N_A N_B}, \quad X_c = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}}. \quad (18)$$

Помимо бинодалей, определяемых в результате минимизации свободной энергии двухфазной системы (14), интерес представляет и положение спинодалей  $I_1 + I_2$  и  $I + N$ . Спинодаль фазового разделения типа жидкость–жидкость ( $I_1 + I_2$ ) определяет границу абсолютной неустойчивости однофазного раствора по отношению к образованию двухфазной системы и определяется известным соотношением [35]:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} = 0, \quad (19)$$

где функция  $F$  определена в (1). В свою очередь, спинодаль  $I + N$  отвечает пределу устойчивости однородного нематического состояния и может быть определена из условий [36, 37]



**Рис. 3.** *a* – Фазовая диаграмма для смеси симметричных V-образных молекул при  $\alpha = 1.32$  рад,  $N_A = 4$ ,  $N_B = 10$ ; *б* – поведение собственных значений тензора (2) в зависимости от температуры. Сплошная линия отвечает наименьшему СЗ, отличному от двух других совпадающих СЗ (показаны точечной линией).

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial s} = 0, \quad M_1 > 0, \quad M_2 > 0, \quad M_3 > 0, \quad (20)$$

где  $M_k (k=1, 2, 3)$  есть главные миноры следующей матрицы вторых производных:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial p^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial p \partial s} & \frac{\partial^2 F}{\partial p \partial X} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial s \partial p} & \frac{\partial^2 F}{\partial s^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial s \partial X} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial p} & \frac{\partial^2 F}{\partial X \partial s} & \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \end{pmatrix}.$$

### 3. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

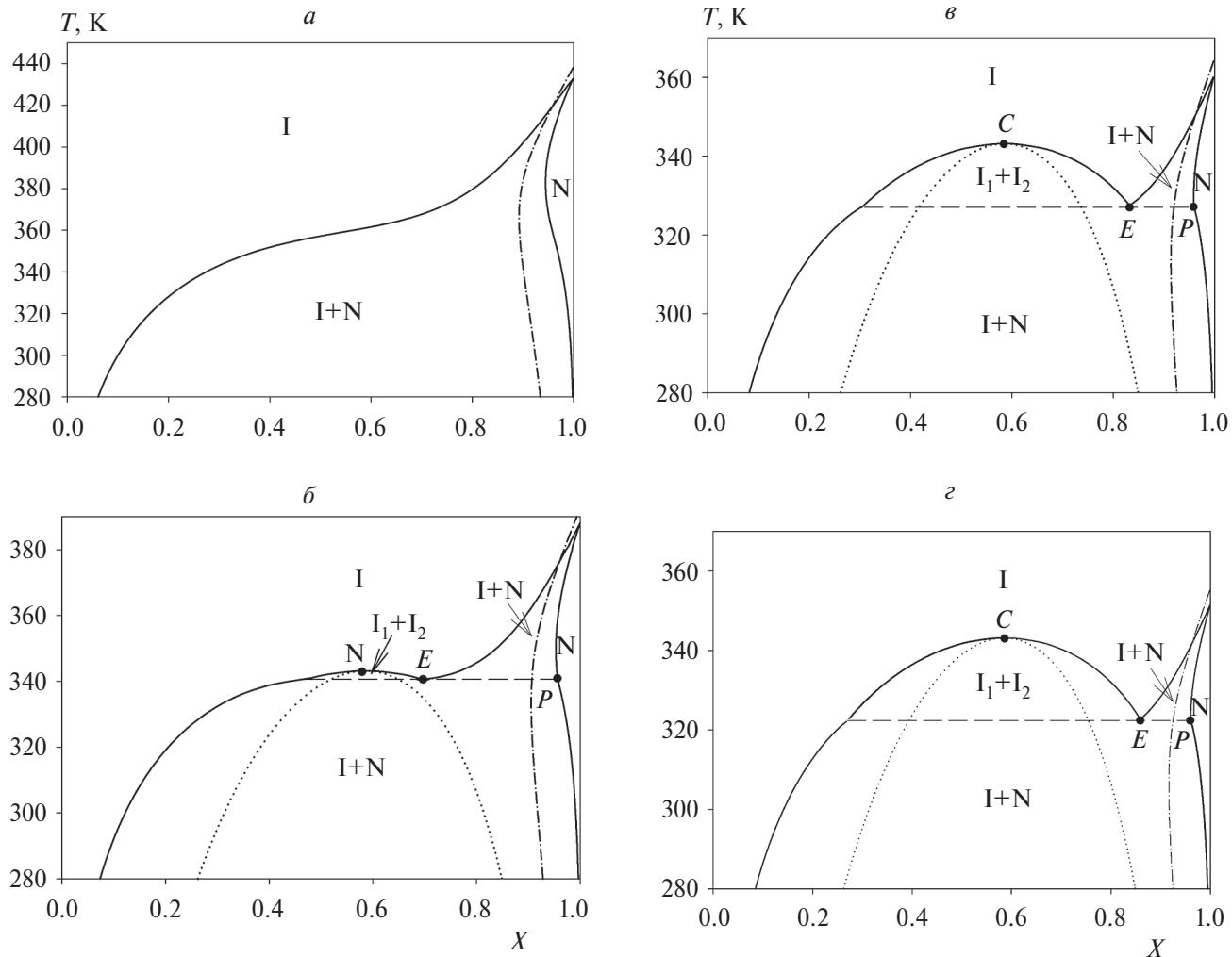
Фазовые диаграммы рассматриваемой смеси определяются решениями системы уравнений (16), (17) с учетом положительной определенности соответствующей матрицы вторых производных функций (14) по переменным  $X_1, X_2, p, s$ .

Для моделирования системы “V-образный ЖК + гибкий полимер” мы вначале выберем следующий набор внешних параметров  $N_A = 4$ ,  $N_B = 10$ ,  $TIN = 60$  °C,  $A_\chi = -0.34$  и  $B_\chi = 225$ . Фазовые диаграммы для системы симметричный ( $\phi = 1/2$ ) “V-образный ЖК + гибкий полимер” с указанными параметрами для различных значений внешнего угла  $\alpha$  между сегментами представлены на рис. 2.

Для молекул стержнеобразной архитектуры ( $\alpha = 0$ ) фазовая диаграмма, представленная на рис. 2a, содержит области устойчивости изотроп-

ной фазы нематической фазы  $N_U^+$  и двухфазного состояния  $I + N$ . При увеличении угла  $\alpha$  до  $\alpha = 0.524$  рад (рис. 2б) происходит понижение температуры перехода из изотропного в нематическое состояние и появляется область устойчивости двух сосуществующих изотропных фаз:  $I_1 + I_2$ , а области, занятые состояниями  $N_U^+$  и  $I + N$ , уменьшаются. При дальнейшем росте угла  $\alpha$  до  $\alpha = 0.61$  рад (рис. 2в) увеличивается область устойчивости двухфазного ( $I_1 + I_2$ )-состояния, в то время как области устойчивости состояния  $N_U^+$  и  $I + N$  продолжают уменьшаться. При достижении значения  $\alpha = 0.7$  рад (рис. 2г) наблюдается значительный рост области двухфазного ( $I_1 + I_2$ )-состояния. Приведенные выше фазовые диаграммы (рис. 2) содержат области устойчивости каламитной нематической фазы (обозначенной символом N). Согласно фазовой диаграмме расплава V-образных молекул, приведенной в работе [32], в интервале углов  $\alpha = 0.23 \dots 1.91$  рад имеется область устойчивости дискотической нематической фазы  $N_U^-$ . На рис. 3а приведена фазовая диаграмма для смеси полимера с симметричными V-образными молекулами при  $\alpha = 1.32$  рад. Нематическая фаза в этом случае является дискотической, о чем свидетельствует поведение собственных значений тензора (2), показанное на рис. 3б.

Фазовые диаграммы, отвечающие увеличению длины  $N_B$  полимера или увеличению длины  $N_A$  жидкого кристалла при сохранении прочих внешних параметров неизменными, показывают, что значение критической температуры возрас-



**Рис. 4.** Фазовые диаграммы смеси полимер/V-образный ЖК при фиксированном значении угла между сегментами ( $\alpha = \pi/6$ ) для различных степеней асимметрии  $\phi$  жидкого кристалла: (а)  $\phi = 0$ , (б)  $\phi = 1/6$ , (в)  $\phi = 1/3$  и (г)  $\phi = 1/2$ . Обозначения те же, что и на рис. 2.

тает, область устойчивости двухфазных состояний увеличивается. Область однофазного нематического состояния уменьшается при росте длины полимера  $N_B$  и увеличивается при росте длины  $N_A$  жидкого кристалла.

Рассмотрим теперь, как асимметрия V-образных молекул (т.е. изменение доли  $\phi$  мономерных звеньев одного из сегментов V-образной молекулы) влияет на фазовую диаграмму. Для этого мы рассмотрим модельную смесь полимер/V-образный ЖК, характеризуемую следующими внешними параметрами  $N_A = 6$ ,  $N_B = 12$ ,  $T_A = 433$  К,  $A_\chi = -0.34$ ,  $B_\chi = 200$  и фиксированным внешним углом  $\alpha = \pi/6$  между жесткими сегментами.

Фазовые диаграммы для смесей с указанными параметрами при различных значениях параметра  $\phi$  представлены на рис. 4. Фазовая диаграмма на

рис. 4а отвечает стержнеобразному ( $\phi = 0$ ) ЖК и содержит области устойчивости изотропного, однофазного нематического и двухфазного (I + N)-состояний. Для сильно асимметричной ( $\phi = 1/6$ ) V-образной молекулы на фазовой диаграмме дополнительно появляется небольшая область устойчивости двухфазного ( $I_1 + I_2$ )-состояния, увеличивается область устойчивости двухфазного (I + N)-состояния, понижается температура перехода в однофазное нематическое состояние (рис. 4б). Уменьшение асимметрии молекул ЖК до  $\phi = 1/3$  приводит к дальнейшему понижению температуры перехода в однородное нематическое состояние и увеличению области устойчивости двухфазного ( $I_1 + I_2$ )-состояния, в то время как область устойчивости нематической фазы уменьшается (рис. 4в). В симметричном случае ( $\phi = 1/2$ ), представленном на рис. 4г, область устойчивости

двухфазного состояния  $I_1 + I_2$  продолжает расти, а область устойчивости нематической фазы — уменьшаться.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано фазовое поведение смеси V-образного жидкого кристалла и гибкого полимера в зависимости от архитектуры молекул ЖК, которая, в рамках данной модели, определяется внешним углом  $\alpha$  между жесткими сегментами V-образной молекулы и долей мономерных звеньев  $\phi$  в одном из сегментов. В исследовании использовалась комбинация теории полимерных растворов Флори–Хаггинса и теории ориентационного упорядочения Ландау – де Жена. Коэффициенты разложения свободной энергии Ландау – де Жена расплава V-образных молекул были ранее найдены из микроскопической модели V-образной частицы. Настоящий подход упрощает расчеты фазовых диаграмм по сравнению с традиционно используемым сочетанием теорий Флори–Хаггинса и теории нематического упорядочения Майера–Заупе. Полученные фазовые диаграммы свидетельствуют, что как при увеличении внешнего угла между сегментами в симметричной ( $\phi = 1/2$ ) V-образной молекуле, так и при уменьшении асимметрии молекул при фиксированном значении  $\alpha$  область устойчивости двухфазного ( $I_1 + I_2$ )-состояния растет, в то время как области устойчивости однофазного нематического состояния  $N_U^+$  и двухфазного состояния  $I + N$  уменьшаются. Эти изменения в архитектуре молекул ЖК также приводят к снижению температуры перехода из изотропного в однофазное нематическое состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема №122041400110-4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mucha M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. №10. P.837. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00117-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00117-X)
2. Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А., Киселев М.Р. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 6. С.91.
3. Карпова С.Г., Милюшкина Э.Г., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А., Попов А.А.// Хим. физика. 2018.Т. 37. № 3. С. 40.
4. Карпова С.Г., Наумова Ю.А., Луканина Ю.К. и др. // Хим. физика. 2014.Т. 33. № 5. С. 89.
5. Воротников А.П. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 11. С. 16.
6. Подзорова М.В., Тертышная, Ю.В., Храмкова А.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 35.
7. Колыванова М.А., Клинович М.А., Дементьева О.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 64.
8. Тертышная Ю.В., Кривандин А.В., Шаталова О.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 43.
9. Ливанова Н.М., Правада Е.С., Ковалева Л.А., Попов А.А. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5. С. 43.
10. Мединцева Т.И., Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Прут Э.В. // Хим. физика. 2023. Т. 42, № 5. С. 61.
11. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Попов А.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 2. С. 86.
12. Brochard F., Jouffroy J., Levinson P. // J. Phys. France. 1984. V. 45. № 7. P. 1125; <https://doi.org/10.1051/jphys:019840045070112500>
13. Hardouin F., Sigaud G., Achard M. // Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers. Eds. Shibaev V.P., Lam L., Springer-Verlag, 1993. P. 121.
14. Kronberg B., Patterson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1976. V. 72. P. 1686; <http://dx.doi.org/10.1039/F29767201686>
15. Kelkar V.K., Manohar C. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 133. № 3–4. P. 267; <https://doi.org/10.1080/00268948608080818>
16. Ballauff M. // Ibid. 1986. V. 136. № 2–4. P. 175; <https://doi.org/10.1080/00268948608074726>
17. Shen C., Kyu T. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 1. P. 556; <https://doi.org/10.1063/1.469435>
18. Benmouna F., Bedjaoui L. Maschke U., Coqueret X., Benmouna M. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 6. P. 599; [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3919\(19981101\)7:6<599::AID-MATS599>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3919(19981101)7:6<599::AID-MATS599>3.0.CO;2-3)
19. Amoskov V., Birshtein T. // Polym. Sci. Ser. C. 2010. V. 52. № 1. P. 44.
20. Matsuyama A., Kato T. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 4. P. 1654; <https://doi.org/10.1063/1.472024>
21. Matsuyama A., Kato T. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 763; <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.59.763>
22. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. N. Y.: Cornell University Press, 1953.
23. Maier W., Saupe A. // Zeitschrift Naturforschung. A. 1959. V. 14. № 10. P. 882.
24. Soule E.R., Rey A.D. // Liq. Cryst. 2011. V. 38. № 2. P. 201; <https://doi.org/10.1080/02678292.2010.539303>
25. Katriel J., KvetselG.F., Luckhurst G.R., Sluckin T.J. // Ibid. 1986. V. 1. № 4. P. 337; <https://doi.org/10.1080/02678298608086667>
26. Matsuyama A., Evans R.M.L., Cates M.E. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 2977; <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.2977>

27. *Das S.K., Rey A.D.* // Computational Materials Science. 2004. V. 29. № 2. P. 152; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001824>
28. *Rey A.D.* // Soft Matter. 2010. V. 6 P. 3402; <http://dx.doi.org/10.1039/B921576J>
29. *de Gennes P., Prost J.* The Physics of Liquid Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1993.
30. *Jakli A.* // Liq. Cryst. Rev. 2013. V. 1. №. 1. P. 65; <https://doi.org/10.1080/21680396.2013.803701>
31. Biaxial Nematic Liquid Crystals Theory, Simulation, and Experiment. Eds. Luckhurst G.R., Sluckin T.J. Chichester, UK: Wiley, 2015.
32. *Aliev M.A., Ugolkova E.A., Kuzminyh N.Y.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 8. P. 084908; <https://doi.org/10.1063/1.4961662>
33. *Edwards S.F.* // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 88. № 2. P. 265; <https://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/88/2/301>
34. *Gromsbergen E.F., Longa L., de Jeu W.H.* // Phys. Rep. 1986. V. 135. № 4. P. 195; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386900074>
35. *Ландau Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. 5-е изд. М.: Физматлит, 2005. ISBN 5-9221-0054-8
36. *Dorgan J.R.* // Liq. Cryst. 1991. V. 10. № 3. P. 347; <https://doi.org/10.1080/02678299108026281>
37. *Riccardi C.C., Borrajo J., Williams R.J.J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 6. P. 2571; <https://doi.org/10.1063/1.475641>

# PHASE BEHAVIOUR OF V-SHAPED LIQUID CRYSTAL/POLYMER MIXTURE

**M. A. Aliev\*, S. B. Bibikov**

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

\*E-mail: maasept@yandex.ru

The phase behavior of mixtures of linear flexible polymers and V-shaped liquid crystals is inspected using a combination of Flory – Huggins theory of polymer solutions and Landau – de Gennes theory of nematic ordering. The influence of the architecture of V-shaped molecules on the system's phase diagrams is examined.

**Keywords:** V-shaped liquid crystals, linear polymers, liquid crystal/polymer mixtures, nematic phase, phase diagrams.

## REFERENCES

1. M. Mucha, Prog. in Polymer Science **28**, 837 (2003). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000200117X>
2. A.E. Chalykh, E.S. Zhavoronok, Z. A. Kochnova, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B, **3**, 507 (2009). <https://doi.org/10.1134/S1990793109030269>
3. S.G. Karpova, E.G. Milyushkina, L.R. Lusova, et al., Russ. J. of Phys. Chem. B, **12**, 285–292 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1990793118020070>
4. S.G. Karpova, Yu.A. Naumova, Yu.K. Lukanina, et al., Russ. J. of Phys. Chem. B **8**, 403 (2014) <https://doi.org/10.1134/S1990793114030063>
5. A.P. Vorotnikov, Russ. J. of Phys. Chem. B **9**, 866 (2015) <https://doi.org/10.1134/S1990793115050139>
6. M.V. Podzorova, Yu. V. Tertyshnaya and A.V. Khramkova, Russ. J. of Phys. Chem. B, **17**, 163 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010098>
7. M. A. Kolyvanova, M. A. Klimovich, O. V. Dement'eva, et al., Russian Journal of Physical Chemistry B **17**, 206 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010062>
8. Y.V.Tertyshnaya, A. V. Krivandin and O. V. Shatalova, Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 171–176 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123010128>
9. N.M. Livanova, E.S. Pravada, L.A. Kovaleva, et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 738–744 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123030077>
10. T.I. Medintseva, , A.I. Sergeev , N.G. Shilkina et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 755–763 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123030090>
11. Y.V.Tertyshnaya, A.V. Khvatov and A.A. Popov, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 162–166 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1990793122010304>
12. F. Brochard, J. Jouffroy and P. Levinson, J. Phys. France **45**, 1125 (1984). <https://doi.org/10.1051/jphys:019840045070112500>
13. F. Hardouin, G. Sigaud, M. Achard. In: Shibaev, V.P., Lam, L., eds. Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers. Springer-Verlag, 121\_148 (1993).
14. B. Kronberg and D. Patterson, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **72**, 1686 (1976). <http://dx.doi.org/10.1039/F29767201686>
15. V. K. Kelkar and C. Manohar, Molecular Crystals and Liquid Crystals **133**, 267 (1986). <https://doi.org/10.1080/00268948608080818>
16. M. Ballauff, Molecular Crystals and Liquid Crystals **136**, 175 (1986). <https://doi.org/10.1080/00268948608074726>
17. C. Shen, T. Kyu. The Journal of Chemical Physics **102**, 556 (1995). <https://doi.org/10.1063/1.469435>
18. F. Benmouna, L. Bedjaoui, U. Maschke, et al., Macromolecular Theory and Simulations **7**, 599 (1998). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3919\(19981101\)7:6<599::AID-MATS599>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3919(19981101)7:6<599::AID-MATS599>3.0.CO;2-3)
19. V. Amoskov and T. Birshtein, Polymer Science Series C; **52**, 44 (2010).
20. A. Matsuyama and T. Kato, The Journal of Chemical Physics **105**, 1654 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.472024>
21. A. Matsuyama and T. Kato, Phys Rev E **59**, 763 (1999). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.59.763>
22. P.J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell University Press; 1953.
23. W. Maier and A. Saupe, Zeitschrift fur Naturforschung A, **14**, 882 (1959).
24. E.R. Soule and A.D. Rey, Liquid Crystals, **38**, 201 (2011). <https://doi.org/10.1080/02678292.2010.539303>
25. J. Katriel, G.F. Kvetsel, G.R. Luckhurst. and T.J. Sluckin. Liquid Crystals **1**, 337 (1986). <https://doi.org/10.1080/02678298608086667>
26. A. Matsuyama, R. M. L. Evans and M. E. Cates, Phys. Rev. E **61**, 2977 (2000). <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.61.2977>
27. S.K. Das and A.D. Rey, Computational Materials Science, **29**, 152 (2004). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001824>
28. A.D. Rey. Soft Matter, **6**, 3402 (2010). <http://dx.doi.org/10.1039/B921576J>

29. P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press; 1993.
30. A. Jakli. *Liquid Crystals Reviews*, **1**, 65 (2013).  
<https://doi.org/10.1080/21680396.2013.803701>
31. G.R. Luckhurst, T.J. Sluckin, eds. *Biaxial Nematic Liquid Crystals Theory, Simulation, and Experiment*. Chichester, UK: Wiley; (2015).
32. M. A. Aliev, E.A. Ugolkova and N.Y. Kuzminyh, *The Journal of Chemical Physics* **145**, 084908 (2016).  
<https://doi.org/10.1063/1.4961662>
33. S.F. Edwards. *Proceedings of the Physical Society* **88**, 265 (1966).  
<https://dx.doi.org/10.1088/0370-1328/88/2/301>
34. E.F. Gramsbergen, L. Longa and W.H. de Jeu, *Physics Reports* **135**, 195 (1986).  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386900074>
35. L.D. Landau, E.M. Lifshitz. *Statistical Physics*: 2nd ed. Pergamon, Oxford. 1969.
36. J.R. Dorgan. *Liquid Crystals* **10**, 347 (1991).  
<https://doi.org/10.1080/02678299108026281>
37. C.C. Riccardi, J. Borrajo and R.J.J. Williams, *The Journal of Chemical Physics* **108**, 2571 (1998).  
<https://doi.org/10.1063/1.475641>